

Chapter 1

Einführung

Elektronen Paramagnetische Resonanz (EPR) wird traditionell bei Mikrowellenfrequenzen zwischen 9 und 10 GHz (X-Band) und Magnetfeldern um 0.3 T durchgeführt. In den vergangenen zwanzig Jahren zeigte sich jedoch ein starker Trend hin zu höheren Mikrowellenfrequenzen und Magnetfeldern. Der Grund für diese Entwicklung sind einige große Vorteile der Hochfeld/Hochfrequenz EPR gegenüber der X-Band EPR. Die wichtigsten sind die höhere spektrale Auflösung, eine Zunahme der Nachweisempfindlichkeit für Proben kleiner Größe oder Menge; ferner die Möglichkeit des Nachweises von Nullfeld Feinstruktur Resonanzübergängen und die Empfindlichkeit für andere Zeitskalen molekularer und atomarer Bewegungen.

Trotz der damit verbundenen technischen Schwierigkeiten wurden zunehmend mehr Spektrometer entwickelt, die in hohen Feld- und Frequenzbereichen arbeiten. Diese Entwicklung wurde unter anderem ermöglicht durch die zunehmende kommerzielle Verfügbarkeit supraleitender Magnete und durch Fortschritte in der Mikrowellenquellen- und Detektortechnologie.

Nach dem Bericht über EPR Experimente bei 150 GHz in der Arbeitsgruppe von Lebedev (Grinberg et al. 1983) wurden zu Beginn der neunziger Jahre von anderen Gruppen weitere Spektrometer mit Frequenzen bis zu 250 GHz aufgebaut, von denen einige im gepulsten Modus betrieben werden

können (Weber et al. 1989, Burghaus et al. 1992, Lynch et al. 1988, Prisner et al. 1992). Seit 1996 sind W-band (95 GHz) Spektrometer kommerziell erhältlich (Schmalbein et al. 1999). Oberhalb einer Frequenz von 200 GHz existieren bislang jedoch nur sehr wenige Spektrometer (Earle et al. 1996, Reijerse et al. 1998, Moll et al. 1999, Smith et al. 1998, Rohrer et al. 1999, Cardin et al. 1999, M. Knüpling 1999).

Im Rahmen des Schwerpunktprogramms für Hochfeld EPR (Deutsche Forschungsgemeinschaft 1997) bestand die Aufgabe der vorliegenden Arbeit darin, ein Spektrometer aufzubauen, das bei einer Frequenz von 360 GHz und bei Magnetfeldern bis zu 14 T arbeitet. Zusammen mit den in der Arbeitsgruppe vorhandenen X-Band (9.5 GHz) und W-Band (95 GHz) Spektrometern wird so der abgedeckte Frequenzbereich deutlich verbreitert. Wie schon bei der Erhöhung des Meßbereichs auf W-Band Frequenzen deutlich wurde, erlauben EPR Messungen bei mehreren Frequenzen ein weitaus vollständigeres Verständnis physikalischer und chemischer Prozesse als Messungen bei einer einzigen Frequenz.

Betrachtet man die wenigen existierenden Hochfeld-EPR-Spektrometer, so wird schnell deutlich, daß sich bislang noch kein bestimmtes Konstruktionsprinzip für Mikrowellentransferkomponenten und Resonatorstrukturen für Frequenzen über 200 GHz etabliert hat. Einer der Arbeitsschwerpunkte unserer Arbeitsgruppe ist das Verständnis von Struktur und Funktionsweise bioorganischer Systeme. Es war daher von besonderem Interesse, festzustellen, ob die gewählte Spektrometerkonfiguration eine genügend hohe Nachweisempfindlichkeit und ein spektrales Auflösungsvermögen bieten würde, um hochaufgelöste Spektren paramagnetischer Biomoleküle zu erhalten. Eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit war daher die möglichst genaue Charakterisierung des Spektrometers, um eine bessere Vorstellung davon zu erhalten, welche Bestandteile weiter optimiert werden können und müssen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Kapitel 3 gibt eine Motivation für die

Erweiterung von EPR Spektrometern zu höheren Frequenzen und Feldern. In Kapitel 4 wird ein Überblick über die Theorie der Gaußschen Optik gegeben, soweit sie für ein besseres Verständnis des Resonators und der quasioptischen Bauelemente benötigt wird. Darauf folgend wird der experimentelle Aufbau des Spektrometers beschrieben und im Anschluß die numerischen Routinen zur Spektrensimulation erläutert. In Kapitel 7 werden die ersten experimentellen Ergebnisse aufgelistet. Im abschließenden Kapitel werden die zentralen Aussagen der Arbeit diskutiert und ein Ausblick auf kommende Projekte gegeben.

