

# Kapitel 3

## Das 360-GHz-Spektrometer

Als Voraussetzung für die in Kapitel 4 und 5 dargestellten Untersuchungen an Proteinkofaktoren und die Entwicklung neuer EPR-Methoden bei 360 GHz, habe ich die im folgenden Kapitel dargestellten Optimierungen und Erweiterungen am 360-GHz-Spektrometer vorgenommen. Das in der Arbeitsgruppe Möbius konstruierte 360-GHz/14-T-Spektrometer wurde in seiner Grundkonfiguration bereits von Martin Fuchs beschrieben [14]. Meine Veränderungen an diesem Spektrometer dienten den folgenden Zielen:

- Untersuchung von Proteinen und Proteinmutanten
- phasenempfindliche 360-GHz-cw-EPR
- Messung von im Resonator durch Lichtanregung erzeugten stabilen und kurzlebigen Radikalen
- gepulste EPR bei 360 GHz
- ENDOR bei 360 GHz/545 MHz

Um diese Ziele zu erreichen, wurden sowohl an der Mikrowellenbrücke als auch am EPR-Resonator gegenüber dem bisherigen Aufbau erhebliche Veränderungen vorgenommen. Bei der Realisierung verschiedener Spektrometerkonfigurationen wurde ein modulares System entwickelt, das es erlaubt, mit wenigen Handgriffen zwischen verschiedenen Betriebsarten des Spektrometers zu wechseln.

In Abschnitt 3.1 wird die grundsätzliche Funktionsweise des EPR-Spektrometers beschrieben. In den verschiedenen Spektrometerkonfigurationen werden immer wieder die gleichen Mikrowellenquellen und -empfänger eingesetzt. Um Wiederholungen bei der Beschreibung der einzelnen Konfigurationen zu vermeiden, erfolgt in Abschnitt 3.2 eine Zusammenfassung der Spezifikationen der verwendeten Halbleiterbauteile. In Abschnitt 3.3 wird die pulsare Mikrowellenbrücke

mit der Orotronquelle beschrieben. In unserem EPR-Spektrometer wurde das erste Mal ein Orotron als gepulste Mikrowellenquelle verwendet, deshalb werde ich sowohl die Funktionsweise als auch die für ein gepulstes EPR-Experiment notwendigen Spezifikationen des Orotrons in eigenen Unterabschnitten abhandeln (Unterabschnitte 3.3.1 und 3.3.2) In Unterabschnitt 3.3.3 wird die pulsable Brücke zusammen mit ersten gepulsten Messungen bei 360 GHz vorgestellt. Ein zentrales Problem in Hochfeld-Spektrometern ist die Bestimmung der Phase des EPR-Signals. Die dafür nötigen Überlegungen und apparativen Veränderungen sind in Abschnitt 3.4 dargestellt. Für die Erweiterung der im EPR-Spektrometer messbaren Proben wurde neben der Mikrowellenbrücke auch der Resonator überarbeitet. Der Bau neuer EPR-Resonatoren macht es notwendig, Güte und Ankopplung von Resonatoren direkt zu messen; zu diesem Zweck wurde der in 3.5 beschriebene Mikrowellen-Sweeper aufgebaut. Für die Untersuchung biologischer Systeme wurde der Mikrowellenresonator so verändert, dass es möglich wurde, Proben mit Licht anzuregen (Abschnitt 3.6). Durch die Überarbeitung konnte die Empfindlichkeit des Spektrometers um den Faktor 5 erhöht werden. Die technische Entwicklung am 360-GHz-Spektrometer ist noch nicht abgeschlossen, deshalb werden in den folgenden Abschnitten neben den Weiterentwicklungen auch noch zu lösende Probleme diskutiert.

### 3.1 Der Aufbau des Spektrometers

Abbildung 3.1 zeigt das Schema des aus quasioptischer Mikrowellenbrücke, EPR-Resonator, supraleitendem Magneten und Datenverarbeitungselektronik bestehenden 360-GHz-EPR-Spektrometer, wie es im Rahmen der Dissertation von Martin Fuchs konstruiert wurde [14]. Im folgenden Unterabschnitt wird das Konstruktions- und Messprinzip des Spektrometers erklärt.

Die Anregungsmikrowelle wird in einem 120.01-GHz-Gunn-Oszillator erzeugt, dessen Frequenz direkt anschließend verdreifacht wird. Quelle und Empfänger sind mit Hilfe von Phasenregelschleifen [46] phasenstabilisiert (siehe Abbildung 3.2 und 3.3). Nach der Erzeugung wird die linearpolarisierte Mikrowelle durch eine Hornantenne in den quasioptischen Teil des Spektrometers abgestrahlt. Die Hornantenne transformiert die  $TE_{01}$  Mode des Rechteckwellenleiters am Ausgang der Quelle in einen *gaussian beam* mit einem *beam waist* von 1.48 mm (zu Gausscher Optik siehe [23] insbesondere Abschnitt 4.2). Da bei 360 GHz die Leitungsverluste sowohl in Kabeln als auch in Fundamentalwellenhohlleitern sehr hoch sind, wurden in unserem Spektrometer quasioptische Bauteile und Querrillenhohlleiter als Mikrowellenleitung verwendet (zur Theorie dieser Bauteile und ihrer Verwendung

in Hochfeld-EPR-Spektrometern siehe [11,47,48]). Die vom Horn abgestrahlte Mikrowelle wird von einem Spiegel zuerst durch einen Abschwächer und dann durch ein Polarisationsgitter auf den Eingang des Querrillenhohlleiters fokussiert. Als Abschwächer dienen Kunststoffplatten variabler Dicke. Um stehende Wellen zu vermeiden, sind die Abschwächerplatten aus PVC gegen die optische Achse gedreht. Der dadurch entstehende Strahlversatz wird durch die paarweise Verwendung der Abschwächerplatten kompensiert. Das Polarisationsgitter, das senkrecht zur Ebene der Mikrowellenbrücke und in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Ausbreitungsrichtung der Mikrowelle steht, besteht aus dicht beieinander liegenden Drähten (12 Drähte/mm,  $25 \mu\text{m}$   $\emptyset$ ). Der Übergang von der sich im freien Raum ausbreitenden Mikrowelle zum Querrillenhohlleiter erfolgt beim Eintritt der Mikrowelle in die warme Bohrung des Magneten. Querrillenhohlleiter erlauben Dank ihrer Wandstruktur [47] eine fast verlustfreie Mikrowellentransmission, ohne dass sich das Intensitätsprofil der Mikrowelle verändert. Der in unserem Aufbau verwendete  $\text{HE}_{11}$ -parallel Querrillenhohlleiter besteht aus einem 1080 mm langen, zylindri-

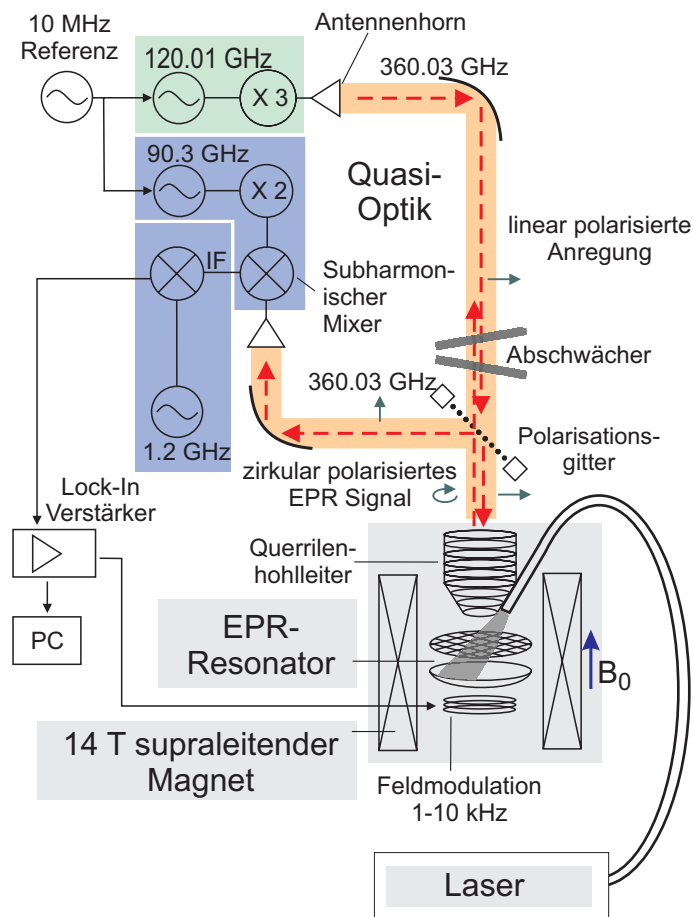


Abbildung 3.1: Schema des 360-GHz-Induktions-cw-EPR-Spektrometers.

schen Teil und endet in einer Verjüngung (*taper*), die den *beam-waist* von 1.48 mm auf 1 mm reduziert. Die Einkopplung der Mikrowellenleistung vom Ende der Verjüngung in den Fabry-Pérot-Resonator erfolgt durch ein *electro-formed*-Gitter, das die flache Seite des semikonfokalen Resonators bildet. Im zylindersymmetrischen Fabry-Pérot-Resonator kann die linear polarisierte Anregungsmikrowelle als Superposition zweier entgegengesetzt zirkular polarisierter Wellen dargestellt werden. Im Fall von EPR-Resonanz wird einer der beiden entgegengesetzt zirkular polarisierten Anteile der Anregungsmikrowelle teilweise absorbiert [9, 12]. Dies führt dazu, dass die vom Resonator durch den Querrillenhohlleiter zurücklaufende Mikrowelle eine zirkulare Komponente und damit einen senkrecht zur Anregungsmikrowelle polarisierten Anteil enthält. Dieser Anteil wird am Polarisationsgitter so reflektiert, dass er auf den Detektor trifft. Das 360-GHz-EPR-Signal wird in einem subharmonischen Mischer mit dem frequenzverdoppelten Signal eines 90.3-GHz-Gunn-Oszillators zu einer Frequenz von 1.21 GHz heruntergemischt. Um die Bandbreite des 90.3-GHz-Referenzsignals zu verringern, wird es analog der 120.01-GHz-Quelle durch eine Phasenregelschleife stabilisiert (siehe Abbildung 3.3). Das 1.21-GHz-Signal wird in einem Spektralanalysator zu einem Gleichstromsignal heruntergemischt. Die Empfindlichkeit der Messung wird durch die Verwendung eines Lock-In-Verstärkers erhöht. Als Lock-In-Frequenz dient eine sinusförmige Modulation des Feldes  $\mathbf{B}_0$  am Probenort durch im Resonator angebrachte Modulationsspulen (siehe Abbildung 3.24). Das äußere Feld selbst wird von einem supraleitenden 14 T Magneten (Teslatron/Oxford Instruments<sup>TM</sup>) erzeugt, der mit einer zusätzlichen supraleitenden Spule zur Veränderung des Magnetfelds um  $\pm 100$  mT ausgestattet ist. Die Homogenität des Feldes ist nach Herstellerangaben im Volumen einer Kugel mit 10 mm garantiert und beträgt 6 ppm. Die warme Bohrung, die vertikal im Magneten angebracht ist, enthält einen doppelwandigen Heliumkryostaten, in dessen Inneren sich der Querrillenhohlleiter und der Resonator befinden, so dass die Probe während der Messung auf nahezu Helium-Temperaturen gekühlt werden kann. Der Kryostat verringert den im Magneten für den Probenkopf verfügbaren Durchmesser von 88 mm auf 62 mm.

## 3.2 Die Halbleiterquellen und -empfänger

Die Entwicklung von Hochfeld-EPR-Spektrometern wird in erster Linie von der Verfügbarkeit von Mikrowellenbauteilen begrenzt. Als Mikrowellenquellen in EPR-Spektrometern bei Frequenzen oberhalb 10 GHz kommen entweder Röhren- oder Halbleiterquellen in Frage. Der Einsatz von Lasern im Ferninfrarotbereich bei

Frequenzen von 525 GHz bis 3 THz [42] blieb bisher wegen des großen Phasenrauschens und der geringen Mikrowellenleistung die Ausnahme [7]. Allgemein gilt, dass mit Halbleiterelementen niedrigere Leistungen und häufig eine schlechtere Rauschcharakteristik als mit Röhrenquellen zu erzielen sind [7, 46]. Eine Alternative zur direkten Erzeugung sehr hoher Mikrowellenfrequenzen bieten niederfrequente rauscharme Quellen mit anschließender Vervielfachung [8, 9, 11, 13, 49] und, so weit möglich, Verstärkung der Endfrequenz [8]. Als Ausgangsfrequenz wurden dabei DROs (*dielectric resonator oscillator*) bei 7 GHz [8] oder phasenstabilisierte Gunn-Dioden im Frequenzbereich zwischen 9 und 140 GHz verwendet [3, 9–11, 13, 49]. Die EPR-Resonanzfrequenz wird dann durch eine Vervielfachung in einer Mischerdiode erreicht; allerdings verliert man durch den Mischprozess wieder erheblich an Leistung. Der Leistungsverlust durch den Mischprozess kann nicht durch eine höhere Eingangsleistung kompensiert werden, weil Mischerdioden in ihrer Ausgangsleistung beschränkt sind. Eine Verstärkung der Endfrequenz mit Impatt-Dioden ist aber nur bis 140 GHz [43] möglich. Da in vielen anderen Anwendungsgebieten von mm und sub-mm Wellen keine so hohe spektrale Reinheit wie in der EPR erforderlich ist, setzten sich die wesentlich kleineren und bequemer zu betreibenden Halbleiterbauteile (keine Hochspannung !) im Gegensatz zu den in der EPR bis 150 GHz [1, 40] mit großem Erfolg als Mikrowellenquelle verwendeten Reflexklystrons durch, weshalb deren Produktion nahezu eingestellt wurde. In Unterabschnitt 3.3 werden weitere in der EPR eingesetzte, Röhrenquellen zur Erzeugung von Frequenzen bis 700 GHz diskutiert.

In den im Rahmen der Arbeit verwendeten und aufgebauten cw-Konfigurationen des Spektrometers wurden als rauscharme Quellen mit kleiner Leistung phasengeregelte Gunn-Oszillatoren verwendet; Unterabschnitt 3.2 beschreibt die Funktionsweise dieser Bauteile. Als Detektoren dienen in der Hochfeld-EPR neben Dioden und *hot-electron*-Bolometern [5, 9] vor allem Mischer, die eine phasempfindliche Gleichrichtung des EPR-Signals erlauben [8, 9, 11, 13, 40]. Eine höhere Empfindlichkeit und Zeitauflösung kann durch den Aufbau von superheterodyn Mikrowellenbrücken [7, 8, 11, 13, 40] erreicht werden, bei denen die mm- oder sub-mm-Wellen auf eine Frequenz von einigen GHz heruntergemischt werden, um anschließend mit einer Referenzquelle phasempfindlich gleichgerichtet zu werden. Sowohl für die cw- als auch für die gepulsten Experimente wurde diese Art der Detektion mit einem subharmonischen Mischer angewandt. Die Funktionsweise des subharmonischen Mischerdetektors wird in Unterabschnitt 3.2 beschrieben.

## Die vervierfachte 90.01-GHz-Quelle

Als rauscharme 360-GHz-cw-Quellen stehen in unserem Labor zwei Mikrowellenquellen zur Verfügung. Eine verdreifachte 120.01-GHz-Quelle (Farran<sup>TM</sup>), die in der ursprünglichen Version des Spektrometers geliefert wurde und eine von mir in das Spektrometer integrierte vervierfachte 90.01-GHz-Quelle (Radiometer Physics<sup>TM</sup>). Die vervierfachte 90.01-GHz-Quelle lässt sich auf zwei verschiedene Weisen betreiben: als von 358.8 GHz bis 361.2 GHz durchstimmbare, freilaufende Quelle oder phasengeregelt bei 360.04 GHz.

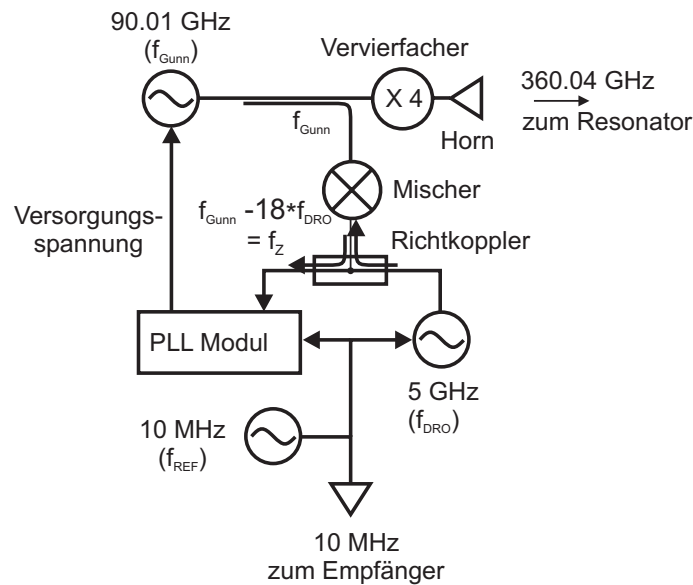


Abbildung 3.2: Vervierfachte 90.01-GHz-Quelle im phasenstabilisierten Betrieb.

Die Regelung erfolgt nach folgendem Prinzip: Die 90.01-GHz-Gunn-Diode erzeugt ein Signal, dessen Frequenz von der Eingangsspannung der Diode abhängt. Ein Teil dieses Signals wird ausgekoppelt und mit der achtzehnten Oberwelle ( $n = 18$ ) eines 5-GHz-DROs heruntergemischt. Daraus resultiert eine Frequenz von:

$$f_R = f_{\text{Gunn}} - n * f_{\text{DRO}} \quad (3.1)$$

Im PLL-Modul (*phase-locked-loop*, XL microwave<sup>TM</sup> Model 800 A) vergleicht ein Phasendetektor die Phasendifferenz zwischen  $f_R$  und dem 10 MHz-Signal eines hochstabilen Oszillators. Das PLL-Modul regelt die Versorgungsspannung der Gunn-Diode so, dass die Phasendifferenz der beiden Signale verschwindet. Auf diese Weise lässt sich durch die größere Phasenstabilität des 10-MHz-Oszillators die Phasen- und Frequenzstabilität der Gunn-Diode erhöhen. In Abbildung 3.2 ist ein Schema der 360-GHz-Quelle mit der Phasenregelschleife dargestellt. Die

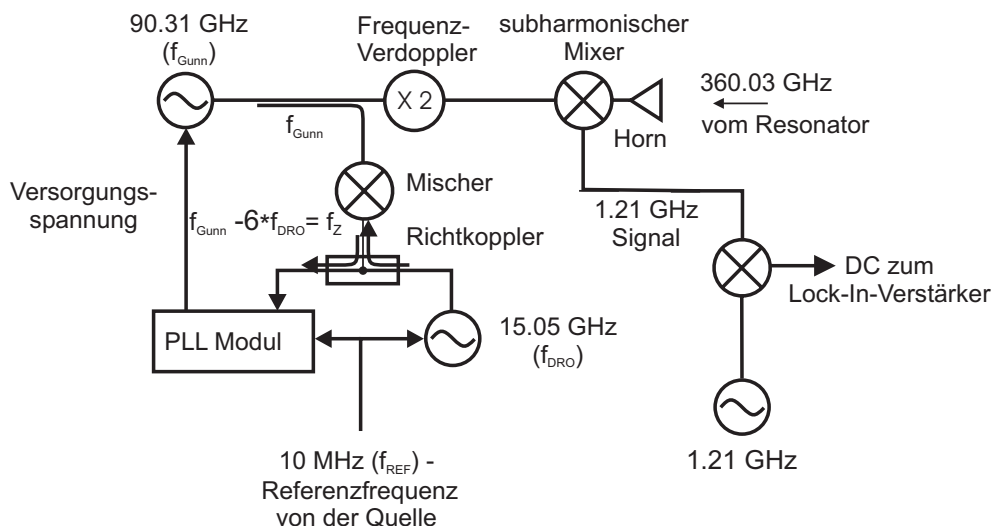


Abbildung 3.3: 360-GHz-Empfänger mit Phasenregelschleife.

zusätzliche Durchstimmbarkeit der Quelle ist für die Bestimmung der Güte und Ankopplung der Resonatoren sowie für die Analyse stehender Wellen im Spektrometer unerlässlich (siehe Abschnitt 3.5).

### Die verdreifachte 120.01-GHz-Quelle

In der üblicherweise in unserem Spektrometer verwendeten Mikrowellenbrücke dient eine verdreifachte 120-GHz-Gunn-Diode (Farran Technology<sup>TM</sup>) als Mikrowellenquelle. Der phasengeregelte Betrieb ist analog dem der vervierfachen 90.01-GHz-Quelle. Unterschiede ergeben sich nur durch die andere Wahl von  $f_{\text{Gunn}} = 120.01$  GHz und  $f_{\text{DRO}} = 20$  GHz. Als Referenzfrequenz für die Phasenregelschleife werden ebenfalls 10 MHz verwendet, daher muss die sechste Oberwelle von  $f_{\text{DRO}}$  mit  $f_{\text{Gunn}}$  gemischt werden, um  $f_{\text{R}} = 10$  MHz zu erzielen (siehe Gleichung 3.1).

### Der Mikrowellendetektor

Als Detektor für alle EPR-Messungen diene ein subharmonischer Mischer (Bandbreite 100 MHz), der das 360.03-GHz-EPR-Signal mit der ersten Oberwelle eines 180.6-GHz-Referenzsignals auf 1.21 GHz heruntermischt (siehe Abbildung 3.3). Um eine möglichst rauscharme Detektion zu ermöglichen, ist die Referenzfrequenz ebenfalls über eine Phasenregelschleife stabilisiert. Die Ausgangsfrequenz liefert eine Gunn-Diode mit  $f_{\text{Gunn}} = 90.31$  GHz.  $f_{\text{Gunn}}$  wird analog zur Quelle mit der sechsten Oberwelle eines DROs ( $f_{\text{DRO}} = 15.05$  GHz,  $n = 6$ ) stabilisiert. Das EPR-Signal wird statt auf Gleichstrom auf die Zwischenfrequenz von 1.21 GHz heruntergemischt, da dies die Verwendung von wesentlich rauschärmeren nieder-

frequenten Komponenten für die endgültige Gleichrichtung erlaubt.

Gunn-Dioden zeigen üblicherweise ein Phasenrauschen von  $20 \text{ dBc}/\sqrt{\text{Hz}}$  @ 1 kHz; das Phasenrauschen kann durch eine Phasenregelschleife auf  $90 \text{ dBc}/\sqrt{\text{Hz}}$  @ 1 kHz reduziert werden [40] (für eine ausführliche Diskussion von Phasenregelschleifen siehe [46] Kapitel 2). Da bei 360 GHz keine Spektralanalyse möglich ist, muss für die Ermittlung der Rauschcharakteristik das im Empfänger heruntergemischte 1.21-GHz-Signal untersucht werden. Das bedeutet, dass nur Aussagen über das stärker rauschende Bauteil gemacht werden können, ohne zu wissen, ob dies der Sender oder der Empfänger ist. Bei der Analyse des 1.21-GHz-Signals am Spektralanalysator wurde ein Phasenrauschen von  $63 \text{ dBc}/\sqrt{\text{Hz}}$  @ 1 kHz im phasenstabilisierten Zustand ermittelt.

Neben dem empfindlichen, schmalbandigen Mischer kann in der Mikrowellenbrücke eine über einen großen Frequenzbereich einsetzbare GaAs-Schottky-Diode benutzt werden, die das 360-GHz-Signal unmittelbar gleichrichtet. Wegen der geringeren Empfindlichkeit ist die Diode zwar für EPR-Messungen ungeeignet, aber für die Optimierung des Spektrometers mit durchstimmbaren Quellen, wie dem Orotron oder der durchstimmbaren Gunn-Diode, dem schmalbandigen Mischer überlegen.



## 3.3 Das gepulste 360-GHz-Orotron

### Röhrengeneratoren in EPR-Spektrometern

Die Probleme bei der Erzeugung von phasenstabilen Mikrowellen mit einer Leistung von mehr als einem Milliwatt und Frequenzen oberhalb von 200 GHz hat dazu geführt, dass in der Hochfeld-EPR verschiedene Typen von Röhrengeneratoren an Stelle der weiter verbreiteten Halbleiterquellen erprobt wurden. Das Grundprinzip von Röhrengeneratoren und -verstärkern ist die Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit einem Mikrowellenfeld. Dabei wird dem Elektronenstrahl Energie entzogen, die das Mikrowellenfeld verstärkt (eine ausführliche Darstellung der Theorie und technischen Realisierung von Röhrengeneratoren findet man in Kapitel XII in [50] und Kapitel M in [51] sowie in [52]). In der EPR kommen Röhrengeneratoren vor allem als Mikrowellenquellen (Reflexklystron bis 150 GHz [5, 53]) und Verstärker (als Wanderfeldröhre, bis 35 GHz [54]) zum Einsatz. In der Hochfeld-EPR wurden zusätzlich folgende Quellen mit Erfolg eingesetzt: Gyrotrons bei 250 GHz und 450 GHz [55], Carcinotrons oder BWOs (*backward wave oscillator*) von 140 GHz bis 700 GHz [56] und EIKAs (*extended interaction klystron amplifier*) bei 95 GHz [57] und 140 GHz [6]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein gepulstes Orotron mit einer Frequenz von 360 GHz und 20 mW Ausgangsleistung als Mikrowellenquelle in einem EPR-Spektrometer eingesetzt.

#### 3.3.1 Die Funktionsweise eines Orotrons

Bei Orotrons handelt es sich um nichtrelativistische freie Elektronenlaser, in denen Smith-Purcell-Strahlung genutzt wird, um Mikrowellen zu erzeugen. Smith und Purcell entdeckten [58], dass Elektronen, die parallel zur Oberfläche eines Metallgitters fliegen, eine periodische Ladungsverteilung im Gitter erzeugen, die wiederum mit den Elektronen in Wechselwirkung tritt, so dass diese elektromagnetische Wellen abstrahlen. Die Wellenlänge der erzeugten Strahlung und ihre Leistung werden durch den Abstand zwischen den Strukturelementen des Gitters (z.B. periodisch angeordnete Stifte)  $d$ , der Geschwindigkeit der Elektronen  $v$ , und dem Winkel  $\theta$  zwischen dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  der abgestrahlten Welle und der Ausbreitungsrichtung der Elektronen bestimmt. Wenn für die Phasengeschwindigkeit,  $v_{\text{Ph}} = v \cdot d$  gilt, d.h. wenn die Zeit, die ein Elektron braucht, um die Strecke  $d$  zu fliegen, gleich der Schwingungsdauer  $1/\nu$  der Oberflächenwelle ist, gilt für die Wellenlänge der Beugungsstrahlung [58]:

$$\lambda = d(\beta^{-1} - \cos \theta) \quad (3.2)$$

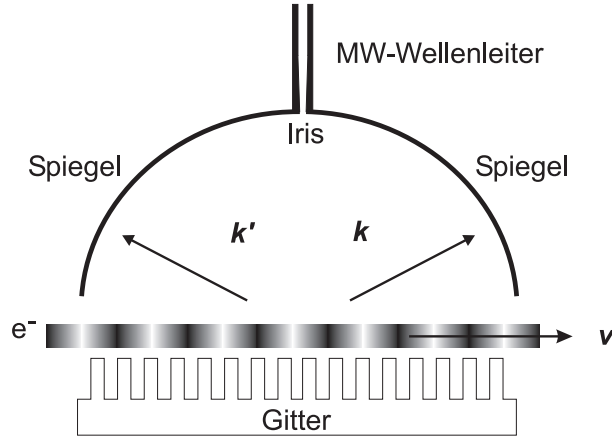


Abbildung 3.4: Smith-Purcell Free Electron Laser (Orotron) [59]. In einem Orotron werden Elektronen über ein Gitter hinwegbeschleunigt. Das Gitter bildet einen Spiegel eines Fabry-Pérot-Resonators, dem ein zweiter, gewölbter, mit einer Iris gegenüber steht. Die Elektronen wechselwirken mit den Ladungen im Gitter und strahlen dabei Energie in den Resonator ab. Durch Rückkopplung kommt es zu einer Dichtemodulation des Elektronenstrahls, welcher wiederum Energie ans Mikrowellenstrahlungsfeld abgibt.

$\beta = v/c$  mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Die Strahlung, die Smith *et al.* beobachteten, war inkohärent und hatte nur eine sehr geringe Leistung. Bogomolov *et al.* gelang es, die Emission der Elektronen durch Rückkopplung in einem Fabry-Pérot-Resonator, durch den die Elektronen hindurch beschleunigt werden, in einen kohärenten Prozess zu verwandeln [60] (siehe Abbildung 3.4). Ein Spiegel des Resonators bildet die periodische Gitterstruktur, zu der parallel ein flacher oder gewölbter Spiegel angeordnet ist. Die Elektronen werden in einer Kathode am einen Ende des Gitters erzeugt und über das Gitter hinwegbeschleunigt, die dabei entstehende Smith-Purcell-Strahlung ist mit dem elektrischen Feldvektor senkrecht zum Gitter polarisiert. Die Strahlung wird im Resonator verstärkt und wechselwirkt mit dem Elektronenstrahl, so dass dieser eine Dichtemodulation erfährt. Da in diesem Fall  $\mathbf{k} \perp \mathbf{v}$  ist, gilt mit Gleichung 3.2:

$$\lambda = d\beta^{-1} \quad (3.3)$$

D.h. die Wellenlänge ist nur von der Gitterkonstante  $d$  und der Elektronengeschwindigkeit  $v$  abhängig. Um den Elektronenstrahl nah an der Oberfläche des Gitters entlang zu beschleunigen, ist ein zusätzliches magnetisches Führungsfeld notwendig [61–63]. Das Magnetfeld gewährleistet, dass die Elektronen auf eine gekühlte Anode statt auf das Gitter treffen. Wenn das richtige Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der Elektronen und der Phasengeschwindigkeit der

Welle, die sich entlang des Gitters ausbreitet, erreicht ist, und die Verstärkung der Mikrowelle die Leitungsverluste im Fabry-Pérot-Resonator übersteigt, kann aus dem Resonator über eine Iris in einem der Spiegel kohärente Mikrowelle, nahe der Eigenfrequenz des Fabry-Pérot-Resonators, ausgekoppelt werden. Diese Struktur nannten Rusin und Bogomolov “Orotron” [60]. Parallel dazu wurde in Japan von Mizuno *et al.* [64, 65] ein nach dem gleichen Prinzip arbeitender Mikrowellengenerator gebaut, den seine Konstrukteure “Ledatron” nannten.

Um in einem Orotron die Mode  $[0, 0, n]$  der Wellenlänge  $\lambda_n$  anzuregen, müssen folgende Bedingungen für die Orotronparameter erfüllt sein [63, 66]:

$$\text{Gitterkonstante } d \ll \lambda_n, \quad (3.4)$$

$$\text{Resonatorlänge } l = n \cdot \lambda_n/2 \quad (3.5)$$

$$\text{Elektronengeschwindigkeit } v_e = \sqrt{(2eU_A)/m_e} = c \cdot d/\lambda_n, \quad (3.6)$$

$$\text{Elektronenstrom } I \geq I_{\min}(\lambda_n), \quad (3.7)$$

$I_{\min}$  ist ein systemspezifischer Wert, der von der gewählten Resonatormode, der Geometrie und von der Güte der Gitter- bzw. Resonatorstruktur abhängt. Es wurde beobachtet [67], dass  $I_{\min}$  in etwa quadratisch mit der Mikrowellenfrequenz zunimmt.  $U_A$  ist die Anodenspannung,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $e$  und  $m_e$  sind die Ladung und die Masse des Elektrons. Aus Gleichung 3.6 folgt eine quadratische Beziehung zwischen der Anodenspannung  $U_A$  und  $d/\lambda_n$ :

$$U_A = \frac{mc^2}{2e}(d/\lambda_n)^2 \approx 255 \cdot (d/\lambda_n)^2 \quad (3.8)$$

### 3.3.2 Technische Realisierung des gepulsten 360-GHz-Orotrons

Abbildung 3.5 zeigt das Schema des von der Firma GYCOM Ltd. (Nizhny Novgorod, Russland) konstruierten Orotrons [67]. Für den Einsatz in dem von uns aufgebauten Puls-EPR-Spektrometer wurde das Orotron entsprechend den folgenden Spezifikationen optimiert:

- Das Spektrometer arbeitet bei einer Mikrowellenfrequenz von 360 GHz ( $\lambda_n = 0.83$  mm).
- Das Orotron muss möglichst nah am Magneten angebracht sein, um Leistungsverluste zu vermeiden. Das Magnetfeld des Orotrons muss daher so konstruiert sein, dass das Magnetfeld nach außen möglichst stark abgeschirmt wird, um den supraleitenden EPR-Magneten nicht zu beschädigen.

- Die Mikrowellenleistung muss gepulst zur Verfügung stehen, wobei die Pulse eine maximale Pulsanstiegszeit von 50 ns haben dürfen.
- Um mit einem 100 ns Puls einen  $\pi$  Puls erzeugen zu können, muss eine Mikrowellenleistung von  $\approx 13$  dBm (20 mW) zur Verfügung stehen.

Im Folgenden stelle ich die für das Erreichen dieser Spezifikationen notwendigen Konstruktionsvoraussetzungen dar.

### Frequenzjustierung

Um die Mikrowellenfrequenz des Spektrometers zu erzeugen, wurde entsprechend Gleichung 3.8 für die Gitterkonstante und die Beschleunigungsspannung im Orottron  $d = 0.12$  mm bei  $U_A = 4$  kV gewählt. Das Beugungsgitter aus Metall ( $10 * 10$  mm<sup>2</sup>) besteht aus einer periodischen Stäbchenstruktur. Die 0.7 mm langen Stäbchen stehen senkrecht auf dem flachen Spiegel des Fabry-Pérot-Resonators (siehe Abbildung 3.4). Der flache und der konkave Spiegel (Durchmesser 15 mm) können mit einem Spiegelabstand zwischen 5 und 10 mm eingestellt werden. Der Spiegelabstand dient der Grobeinstellung der Mikrowellenfrequenz und bleibt im Normalbetrieb unverändert. Die Feineinstellung der Mikrowellenfrequenz erfolgt über die Anodenspannung  $U_A$ .  $U_A$  erlaubt die Einstellung verschiedener Resonanzbedingungen im Orottron entsprechend den Resonanzfrequenzen des Fabry-Pérot-Resonators. Die Verteilung dieser Frequenzen erstreckt sich in unserem

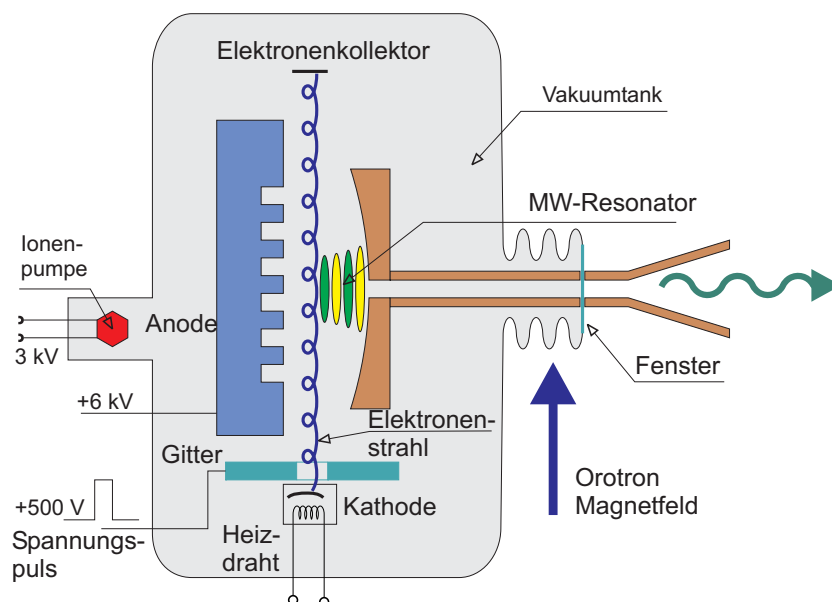


Abbildung 3.5: Schema der Orottronröhre

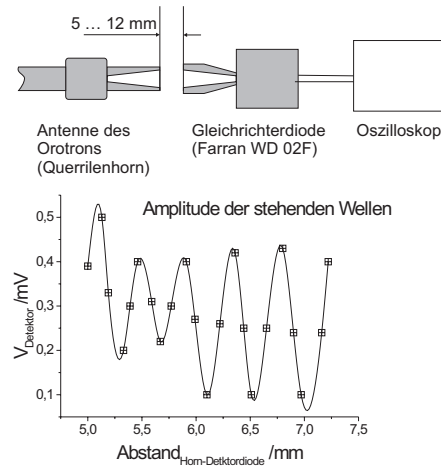


Abbildung 3.6: Oben) Anordnung der Orotrostantenne und der Detektordiode für die Messung der Orotrotronfrequenz. Die Diode ist entlang der Symmetrieachse des *gaussian beams* des Orotrotrons verschiebbar ( $\approx 7$  mm). Unten) Gemessene Diodenspannung als Funktion des Abstands zwischen Orotrotron und Diode, für einen festen Abstand des Fabry-Pérot-Resonators im Inneren des Orotrotrons.

Fall über mehrere hundert GHz, weshalb kein Frequenzzähler zur optimalen Einstellung des Resonatorabstands zur Verfügung stand. Deshalb gingen wir in zwei Schritten vor: eine Grobeinstellung mit einer unempfindlichen, sehr breitbandigen Gleichrichterdiode und eine Feineinstellung mit der sehr empfindlichen schmalbandigen subharmonischen Mischdiode (Bandbreite 100 MHz, siehe Unterabschnitt 3.2). Zur groben Bestimmung der Frequenz wurde die Gleichrichterdiode mit einer Hornantenne verwendet (Abb. 3.6). Das Horn des Detektors wurde gegenüber dem Orotrotrornhorn so befestigt, dass er entlang der Verbindungsachse mit einer Mikrometerschraube verschoben werden konnte. Weil Emitter und Detektor nicht aneinander angepasst waren, waren stehende Wellen zu beobachten. Durch eine Verschiebung des Detektors entlang der stehenden Wellen konnte in Abhängigkeit vom Abstand eine sinusförmige Veränderung der Diodenspannung aufgezeichnet werden. Die Wellenlänge der stehenden Wellen ist identisch mit der des Orotrotrons. Für die Feineinstellung wurde der subharmonische Mischer verwendet, der das Orotrotronssignal auf eine Frequenz heruntermischt, die direkt proportional zur zweiten Oberwelle des frequenzverdoppelten 90.31 GHz Oszillators ist. Mit diesem Detektor kann die Frequenz der Mikrowelle sowie ihre Stabilität auf 20 kHz genau bestimmt werden.

## Das Führungsmagnetfeld

Komplizierte Anforderungen ergaben sich auch an das Führungsmagnetfeld des Orotrons. Das Orotron soll so nah wie möglich am EPR-Resonator angebracht sein und andererseits möglichst wenig mit der Spule des supraleitenden Magneten wechselwirken. Abbildung 3.7 zeigt die Konfiguration der Permanentmagneten, die das Magnetfeld des Orotrons erzeugen. Sie erzeugen im Inneren des Orotrons ein Feld von 1.25 Tesla. Nach außen wird das Feld durch die Anordnung der einzelnen Magnetzellen weitgehend kompensiert. Die resultierende Verteilung des äußeren Magnetfeldes des Orotrons ist allerdings sehr inhomogen. Parallel zu der in Abbildung 3.7 mit A gekennzeichneten Symmetrieachse fällt das Feld weniger stark ab als senkrecht zu A. Da das Orotron so ausgerichtet wird, dass die Achse A senkrecht zur Symmetrieachse der Spule des supraleitenden Magneten steht, ist für die Wechselwirkung des Orotromagneten mit dem supraleitenden Magneten der Wert in diese Richtung ausschlaggebend. In einem Abstand von 30 cm vom Zentrum des Orotromagneten beträgt die Feldstärke in diese Richtung noch 1 mT.

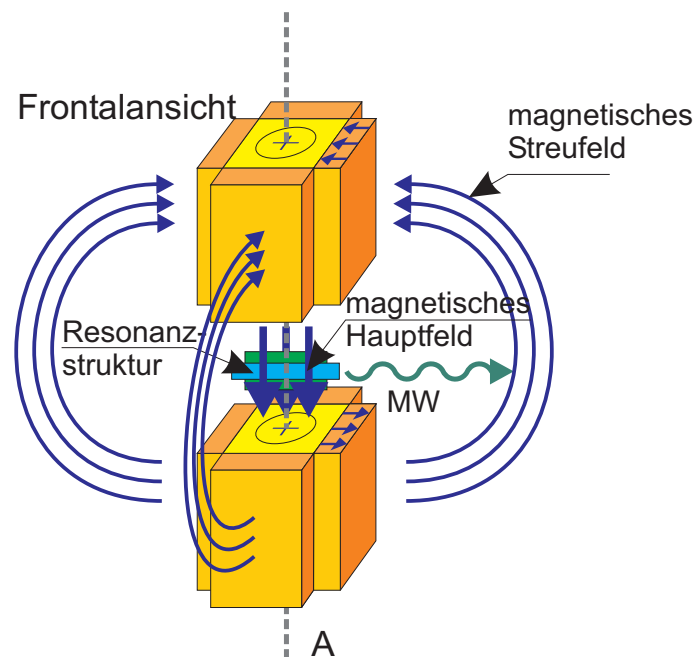


Abbildung 3.7: Anordnung der einzelnen Teile des Permanentmagneten, die den Resonator des Orotrons umgeben. Das Magnetfeld im Inneren des Orotrons ist 1.25 T.

## Befestigung des Orotrons

An die Haltekonstruktion des Orotrons sind folgende Anforderungen zu stellen: Sie muss sehr stabil sein, um Modulationen der Mikrowellenleistung durch Vibrationen des Orotrons zu vermeiden. Die vom Orotron abgestrahlte Mikrowellenleistung muss aus einer ausreichenden Entfernung auf den *beam waist* des Querrillenhohlleiters fokussiert werden. Die Fokussierung wird immer aufwendiger, je größer der Abstand zwischen Magnet und Orotron ist. Außerdem muss die Aufhängung verschiebbar sein, um den Probenwechsel zu ermöglichen. Da das Orotron eine Masse von  $\sim 40$  kg hat und noch durch eine ebenso schweres Kontergewicht stabilisiert wird, konnte es nicht an der Haltekonstruktion für die wesentlich leichteren Halbleiterkomponenten befestigt werden. Deshalb musste um das Spektrometer

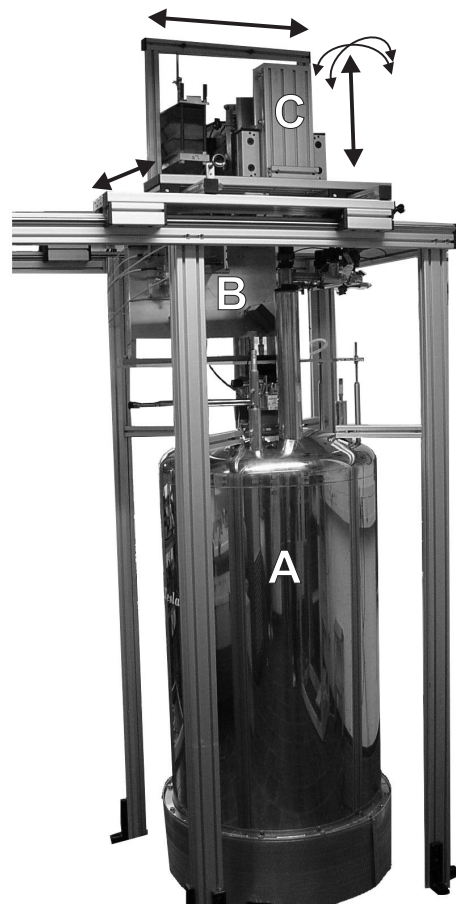


Abbildung 3.8: Fotografie des EPR-Spektrometers für den Pulsbetrieb. A) supra-leitender Magnet, B) Quasioptische Mikrowellenbrücke, C) Orotronhalterung. Die Pfeile kennzeichnen die drei orthogonalen Verschiebungsrichtungen des Orotrons sowie die beiden Kippwinkel senkrecht zur optischen Achse des Orotrons.

herum eine selbsttragende Haltekonstruktion (item<sup>TM</sup>) gebaut werden. Die Konstruktion aus Industrieprofilen trägt einen beweglichen Schlitten, mit dem das Orotron in den Strahlengang des Spektrometers gefahren werden kann (Abb. 3.7). Die Haltekonstruktion verfügt über Justierschrauben, die eine Verschiebung des Orotrons in allen drei Raumrichtungen erlauben, sowie eine Kippung um zwei orthogonale Winkel gegen die Achse des Strahlengangs (Genauigkeit  $< 0.1$  mm). Nachdem das Orotron einmal justiert wurde, kann es durch Verschiebung auf dem Halteschlitten ohne großen Aufwand aus dem Strahlengang und wieder zurück geschoben werden. Positionierungsschrauben gewährleisten die Reproduzierbarkeit der Verschiebung.

### Die Erzeugung von 360-GHz-Pulsen

Für die Mikrowellenfrequenz von 360 GHz sind keine schnellen Mikrowellenschalter (Schaltzeit  $< 100$  ns) erhältlich, deshalb muss die Mikrowellenleistung bereits bei der Erzeugung gepulst werden. Abbildung 3.9 zeigt den Aufbau der Oro-

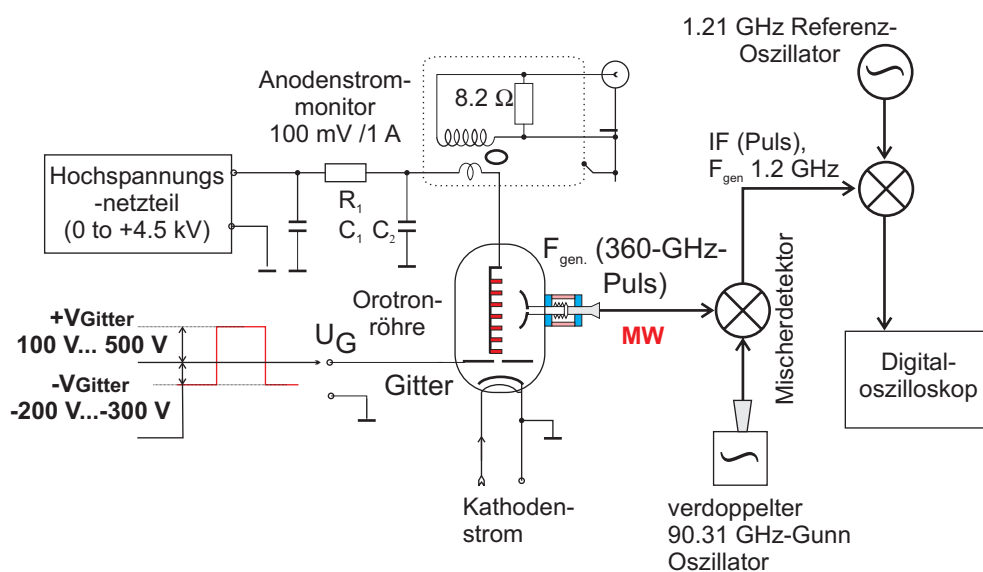


Abbildung 3.9: Schaltskizze des Orotrons mit Hochspannungsnetzgerät, Anodenstrommonitor und subharmonischem Mischerdetektor mit 180-GHz-Referenzoszillator. Das Orotron kann nur gepulst betrieben werden, deshalb liegt normalerweise am Gitter in der Zeichnung eine Sperrspannung an, so dass kein Elektronenstrom durch den Fabry-Pérot-Resonator fließt. Als Leistungsreservoir für den kurzen Hochspannungspuls, der das Orotron in Resonanz versetzt, dienen Kondensatoren (in der Abbildung  $C_1 = 0.22 \mu\text{F}$  und  $C_2 = 0.8$  oder  $1 \mu\text{F}$  (siehe Abbildung 3.13)).



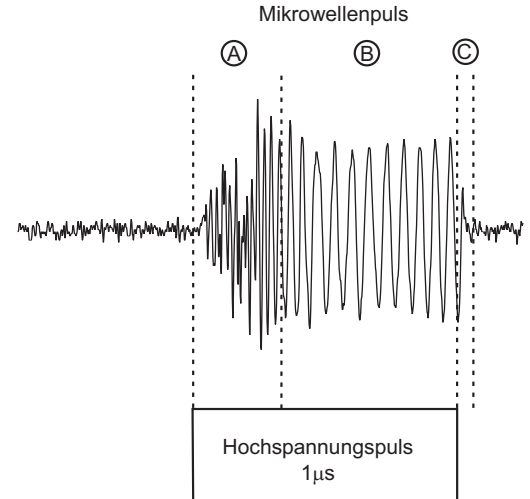


Abbildung 3.10: Im EPR-Spektrometer detektierter  $1\text{-}\mu\text{s}$ -Orotronpuls. Die Darstellung zeigt das gleichgerichtete Mischprodukt des  $360\text{-GHz}$ -Orotronpulses (die Detektion ist in Abb. 3.9 dargestellt). Die Modulationen auf dem Mikrowellenpuls sind die Folge von Frequenzunterschieden zwischen dem  $1.21\text{-GHz}$ -Referenzoszillator und dem auf etwa  $1.21\text{ GHz}$  heruntergemischten Signal des Orotrons. Der Mikrowellenpuls lässt sich in drei Bereiche unterteilen: ein incohärenter Einschwinvorgang ( $A \approx 300\text{ ns}$ ), ein kohärenter Teil ( $B \approx 700\text{ ns}$ ) und die schnell abfallende Ausschaltflanke ( $C < 50\text{ ns}$ ).

tronröhre sowie die zur Erzeugung und Detektion eines Mikrowellenpulses notwendige Elektronik. Als Neuentwicklung ist in das Orotron ein Gitter integriert, an das ein Spannungspuls angelegt werden kann. Die Spannung gegenüber der Kathode ist im geschlossenen Zustand negativ, ( $U_G \approx -200\text{ V}$  bis  $-300\text{ V}$ ) durch eine Änderung des Vorzeichens der Spannung ( $U_G \approx +100\text{ V}$  bis  $+500\text{ V}$ ) beschleunigt das Gitter die Elektronen in Richtung der resonanten Struktur. Dadurch werden im Orotron, analog zum weiter oben beschriebenen Dauerstrichbetrieb, Mikrowellen erzeugt. Die Stärke des Elektronenstroms hängt neben dem Kathodenstrom von der Höhe des Spannungspulses ab. Im Experiment zeigte sich, dass nicht nur die Leistung des Orotrons vom Elektronenstrom abhängt, sondern auch die Frequenz der emittierten Mikrowelle. Um die für die EPR notwendige Frequenzstabilität zu erreichen, muss das Netzgerät den Elektronenstrom nicht nur sehr schnell schalten, sondern den Plateauwert auch präzise halten. An das Netzgerät werden damit Anforderungen gestellt, die mit kommerziellen Geräten nicht zu erreichen sind. Für den Pulsbetrieb des Orotrons wurden deshalb von Yuri Grishin (Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk, Rußland) zwei Hochspannungsnetzgeräte konstruiert. Ein Netzgerät dient der Beschleuni-

gung der Elektronen im Orottronresonator und das zweite (siehe Abbildung 3.11) erlaubt ein schnelles An- und Abschalten des Elektronenstroms über das Sperrgitter an der Kathode des Orottrons. Abbildung 3.10 zeigt das Profil eines im EPR-Spektrometer erzeugten Mikrowellenpulses. Der Puls wurde entsprechend Abbildung 3.9 mit der zweiten Oberwelle eines phasengeregelten 90.31-GHz-Gunn-

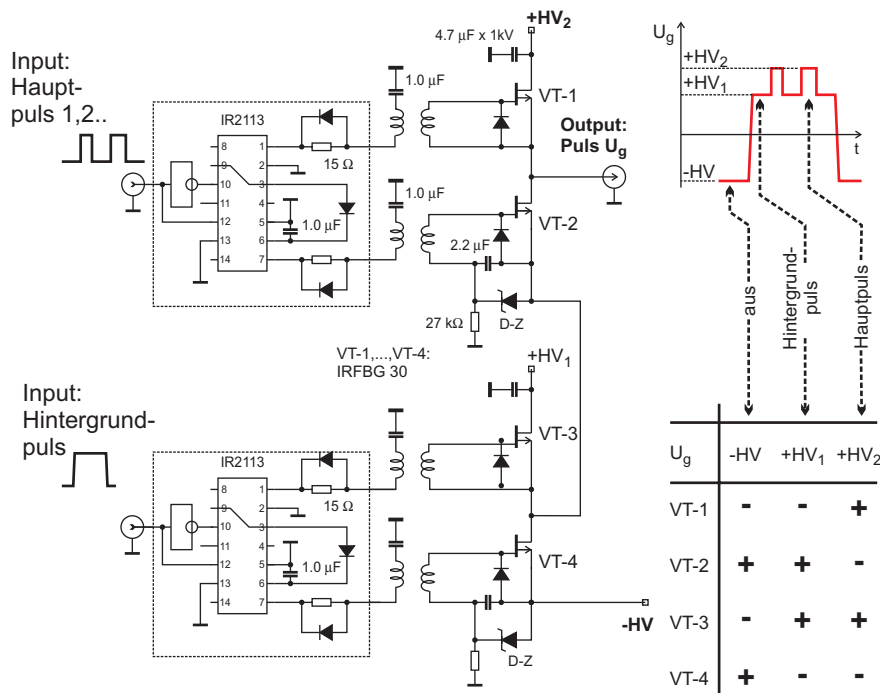


Abbildung 3.11: Der Puls-Modulatorkreis besteht aus Hochspannungs-IC-Treibern (IR 2113 oder IR 3313) und dem Schalter, der aus Hochspannungs-HexFET-Transistoren aufgebaut ist. Alle Dioden (außer den als D-Z gekennzeichneten Zener-Dioden) sind Schottky-Dioden. Die Logik des Schaltkreises ist in der Tabelle in der Abbildung dargestellt. Im Ruhezustand sind die Transistoren VT-2 und VT-4 geöffnet und VT-1 und VT-3 geschlossen, am Ausgang liegt eine negative Spannung an (je nach Voreinstellung zwischen -50 V und -300 V). Der positive Hintergrundpuls mit der Spannung HV1 wird durch das Öffnen von Transistor VT-3 und Schließen von VT-4 erzeugt. Die kurzen Pulse 1,2.. mit der Spannung +HV2, die die Mikrowellenpulse mit hoher Leistung erzeugen, werden ausgegeben, wenn VT-1 öffnet und VT-2 schließt. +HV1 und +HV2 können unabhängig voneinander in Länge und Spannung variiert werden. Die Schaltung ermöglicht Pulslängen zwischen 50 und 5000 ns.

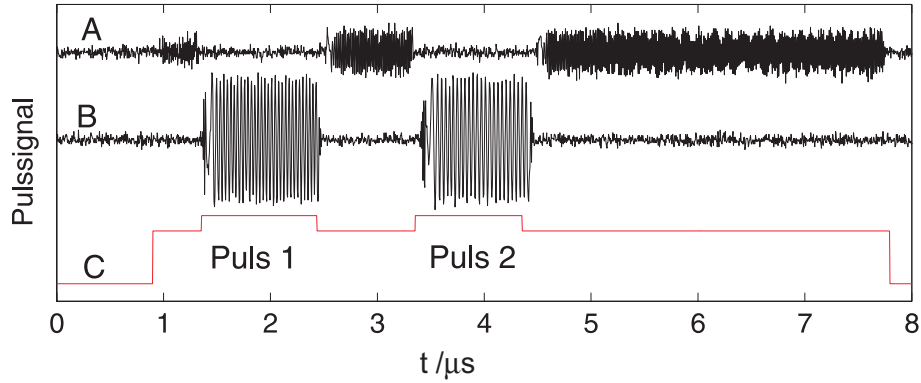


Abbildung 3.12: A) und B) mischerdetektiertes Mikrowellensignal für zwei verschiedene Anodenspannungen  $U_A$ . C) Profil des Hochspannungspulses am Orottron.

Oszillators in einem subharmonischen Mischer auf 1.21-GHz heruntergemischt. Mit einem weiteren Mischer und einem 1.21-GHz-Referenzoszillator wurde das Signal gleichgerichtet. Zwischen dem 1.21-GHz-Referenzoszillator und dem heruntergemischtem Orottronsignal besteht ein geringfügiger Frequenzunterschied, der zu einer Modulation des Spannungspulses führt. Mit Hilfe dieser Frequenz kann die Kohärenz der Mikrowelle während und zwischen den Orottronspulsen bestimmt werden. Der in Abb. 3.10 dargestellte Mikrowellenpuls zeigt die durch das Ein- und Ausschalten entstehenden Frequenzänderungen. Der Puls zerfällt in drei Teile: einen langen Einschwingvorgang, einen Mittelteil mit einer kontinuierlichen Frequenzdrift und eine steile Abschaltflanke. Der Grund für die asymmetrische Pulsform ist die endliche Einschwingzeit des Elektronenstrahls im Orottron. Deshalb wird zu Beginn des Pulses nichtkohärentes Rauschen detektiert ( $\approx 200$  ns, in der Abbildung durch A gekennzeichnet). Der Orottronspuls kann zwar nahezu mit der Schaltzeit des Hochspannungsnetzgerätes ausgeschaltet werden ( $\approx 30$  ns) aber nicht ebenso schnell eingeschaltet werden. Das Abschalten des Elektronenstroms führt dazu, dass sich die Elektronen beim nächsten Spannungspuls wieder in die Resonanzbedingung einschwingen müssen. In einem gepulsten EPR-Experiment würde der Einschwingvorgang sowohl die Pulsdauer als auch den minimal möglichen Pulsabstand verlängern, was sich in den meisten Fällen in einer stark verringerten Signalintensität niederschlägt. Frequenzdrift und langes Einschwingen des Pulses konnten durch Modifikationen des Hochspannungsnetzgeräts stark reduziert werden (siehe Abbildung 3.11) indem der Elektronenstrahl im Orottron, anstatt ihn vollständig an- und abzuschalten, zwischen Bereichen niedriger Leistung und hoher Leistung geschaltet wurde. C) in Abbildung 3.12 zeigt das Gitterspannungsprofil eines solchen Hochspannungspulses. Schaltet man den

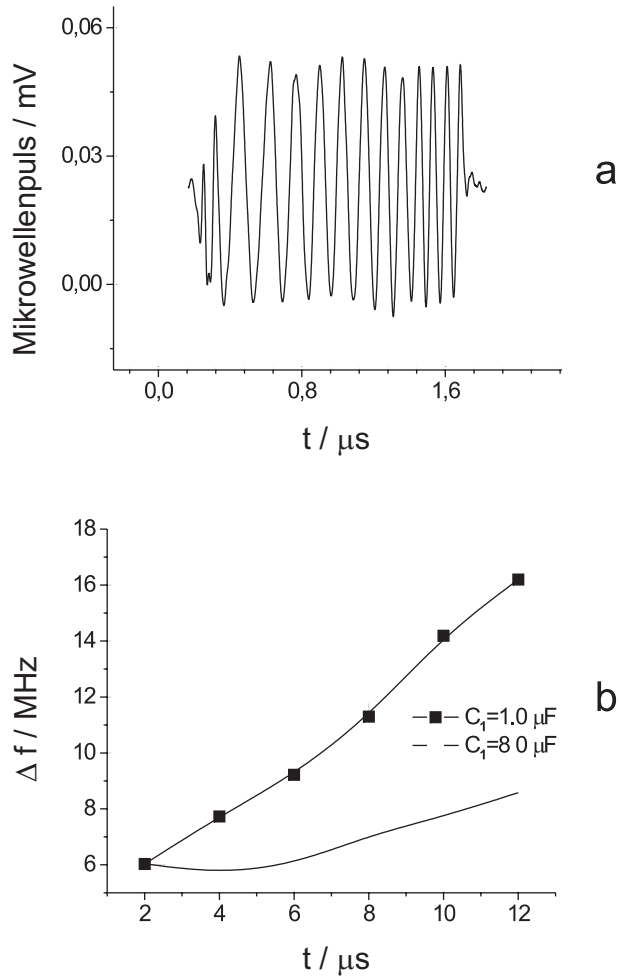


Abbildung 3.13: Oben: Frequenzdrift auf einem Mikrowellenpuls. Unten: Frequenzverschiebung für zwei verschiedene Kondensatorkonfigurationen ( $C_1$  in Abb. 3.9) im Anodenspannungsnetzteil als Funktion der Pulslänge

Puls am Gitter von der negativen Sperrspannung auf einen positiven Wert knapp unterhalb des optimalen Arbeitspunktes, beginnt das Orottron, Mikrowelle mit geringer Leistung abzustrahlen. Erhöht man die Spannung erneut (Puls 1 in Abb. 3.12), erreicht das Orottron seinen optimalen Arbeitspunkt. Mit dem Leistungsanstieg ist auch eine Änderung der Frequenz um einige hundert MHz verbunden. Die Signale A) und B) in Abbildung 3.12 wurden mit dem schmalbandigen Mischerdetektor (Bandbreite 100 MHz, Unterabschnitt 3.2) detektiert. A) und B) wurden deshalb mit leicht unterschiedlicher Anodenspannung des Orottrons aufgenommen, um sie jeweils in den Detektionsbereich des Mischer zu verschieben. Durch die modifizierten Pulse lässt sich das Einschwingen des Pulses auf 50 ns reduzieren. Experimente zeigten, dass die Frequenzdrift während des kohärenten Teils des Mikrowellenpulses sowohl eine Funktion der Pulslänge als auch der Ka-

pazitäten  $C_1$  und  $C_2$  in Abbildung 3.9 sind. Je länger der Puls ist, desto stärker werden die Kondensatoren, die die Hochspannung zur Verfügung stellen, entladen. Dadurch kommt es auf dem Plateau des Hochspannungspulses zu einem Spannungsabfall bzw. zu einem Elektronenstromabfall. Da die Mikrowellenfrequenz vom Elektronenstrom abhängt, führt eine kontinuierlich abfallende Spannung zu einer Frequenzdrift. Abbildung 3.13 zeigt die Frequenzverschiebung für zwei verschiedene Kondensatorkonfigurationen im Netzteil (Abb. 3.9) als Funktion der Pulslänge. Durch eine günstige Wahl des Kondensators  $C_1$  läßt sich  $\Delta f$  auf  $< 500$  kHz für einen  $1 \mu\text{s}$  Puls beschränken. Damit werden die Anforderungen für gepulste EPR-Experimente erreicht.

### Spezifikationen

Das gepulste Orotron hat folgende Spezifikationen:

Frequenzband (Bandbreite des Resonators)	200-400 GHz
Frequenzfeineinstellungsbereich (Veränderung der Beschleunigungsspannung)	$\pm 0.25$ GHz
Pulsleistung	20 mW
Pulsdauer	100 ns bis $10 \mu\text{s}$
Pulssequenzen pro Sekunde	100
Schaltzeit der Mikrowellenpulse	50 ns (ein) 30 ns (aus)
Spektrometertotzeit (für $Q \approx 2000$ )	$< 5$ ns
Mikrowellenantenne	Querrillenhorn, linear polarisiert
Gewicht	40 kg

### 3.3.3 Die EPR-Brücke im Pulsbetrieb

In Abbildung 3.14 ist das Schema der pulsbaren 360-GHz-Brücke dargestellt. Als Mikrowellenquelle dient das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene pulsbare Orotron. Den Ausgang des Orotrons bildet ein Rechteckwellenhohlleiter, dessen  $\text{TE}_{01}$ -Mode von einer Hornantenne zu einem grossen Anteil in eine Mode transformiert wird, die sich als *gaussian beam* im quasioptischen Strahlengang ausbreitet. Die vom Orotron abgestrahlte, linear polarisierte Mikrowellenleistung wird mit einer Linse durch das Polarisationsgitter auf den Eingang des Querrillenhohlleiters fokussiert. Die Linse besteht aus HDPE (*high density polyethylene*) und ist mit einer Rillenstruktur versehen, die, analog einer  $\lambda/4$ -Schicht, Reflexionen und damit stehende Wellen im Spektrometer vermindert. Die Polarisation des Orotrons ist so gewählt, dass das elektrische Feld senkrecht zu den Drähten des Polarisati-

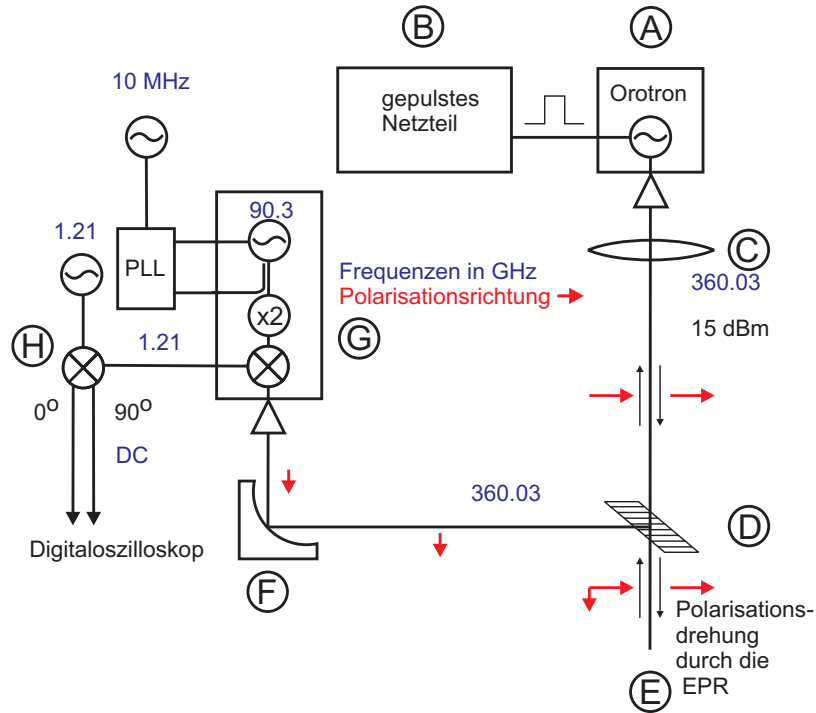


Abbildung 3.14: Gepulste 360-GHz-Mikrowellenbrücke. A) gepulstes Orotron, B) Netzteil, C) Linse, D) Polarisationsgitter, E) Querrillenhohlleiter und EPR-Resonator, F) *off-axis* elliptischer Spiegel, G) subharmonischer Mischer mit phasengeregelter 180.6-GHz-Referenz, H) Quadraturmischer mit 1.21-GHz-DRO-Referenzoszillator.

onsgitter steht. Dadurch kann das elektrische Feld in den Drähten keinen Strom induzieren und wird nicht abgeschwächt. Als Resonator dient ebenso wie in den cw-Experimenten ein Fabry-Pérot-Resonator, der im Induktionsmodus betrieben wird (siehe Abschnitt 3.1). Bei 360 GHz können im Gegensatz zu niedrigeren Frequenzen Resonatoren mit sehr hohen Güten verwendet werden, ohne den Nachteil von Totzeiten nach dem Mikrowellenpuls in Kauf nehmen zu müssen<sup>1</sup>. Im Falle eines EPR-Signals kommt zur Anregungsmikrowelle eine zirkulare Komponente hinzu, deren senkrecht zur Anregungsmikrowelle polarisierte Komponente am Polarisationsgitter reflektiert wird. Bei dieser Art der Detektion wird die Anregungsmikrowelle gegenüber dem EPR-Signal um bis zu 30 dB abgeschwächt. Der Detektor muss daher nicht vor der hohen Leistung der Anregungsmikrowellenpulse geschützt werden. In den meisten pulsaren Spektrometern muss der Detektor während des Mikrowellenpulses abgeschaltet werden, was zu zusätzli-

<sup>1</sup>z.B entspricht im X-Band ein Güte von 2000 einer Totzeit von 200 ns. Bei 360 GHz führt eine Güte von 2000 nur zu einer Totzeit von 5 ns.

chen Totzeiten führt, die in unserem Aufbau nicht auftreten. Detektiert wird die Mikrowelle mit dem weiter oben beschriebenen (Unterabschnitt 3.2) subharmonischen Mischer. Das 1.2-GHz-IF-Signal wird mit einem Quadraturmischer und einem 1.21-GHz-Referenzsignal gleichgerichtet.

Durch den Austausch der in Abbildung 3.14 mit C) gekennzeichneten Linse gegen einen Spiegel kann auf einfache Weise vom gepulsten in den cw-Modus gewechselt werden. Um diese bequeme Handhabung zu realisieren, mussten an den Haltekonstruktionen der Mikrowellenbrücken erhebliche Veränderungen vorgenommen werden (siehe Abbildung 3.8). Die Ankopplung des Resonators an die Mikrowelle erfolgt nach wie vor mit einer Gunn-Diode, da das Orotron nur im gepulsten Modus betrieben werden kann.

### 3.3.4 Erste Messungen im Pulsbetrieb

#### Testprobe

Als Testprobe diente eine polykristalline Probe aus Perylenyl-Ionenkristallen ((Perylenyl)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>1.1</sub> x 0.8CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), mit einer Gesamtgröße von ca. 0.2 mm x 0.2 mm x 0.2 mm. Mit Vakuumfett wurden die Kristallite mit unterschiedlichen Orientierungen auf dem gewölbten Spiegel des Fabry-Pérot-Resonators festgeklebt. Präparation und Eigenschaften von Perylenyl-Ionenkristallen sind z.B. in Dobbert *et al.* [68] zu finden.

#### Messungen und Diskussion

Mit dem in Abbildung 3.14 dargestellten Mikrowellenspektrometer gelang es erstmals, freie EPR-Induktionszerfälle (FID, *free induction decay*) bei 360 GHz zu messen. Abbildung 3.15 A) zeigt das an einer polykristallinen Perylenylprobe bei Raumtemperatur im 360-GHz-Spektrometer aufgenommene cw-EPR Spektrum. Die Ableitung des EPR-Signals ist gegen den Strom in der Sweepspule des supraleitenden Magneten aufgetragen. In Abbildung 3.15 B) ist der heruntergemischte 1- $\mu$ s-Orotronpuls dargestellt. Das Signal wurde mit der Perylenylprobe im Resonator bei einem Spulenstrom von 0.015 A aufgenommen. Nach Abschalten des Pulses erkennt man ein exponentiell abfallendes Mikrowellensignal. An Hand seiner Feldabhängigkeit konnte dieses Signal als freier Induktionszerfall des Perylenyls identifiziert werden. Das inkohärente Rauschen am Anfang des Pulses und die Frequenzdrift während des Pulses sind auf nicht-optimierte Einstellungen am Orotronnetzgerät zurückzuführen (siehe vorhergehender Unterabschnitt). Die in Abbildung 3.15 gezeigten EPR-Signale wurden mit dem ersten Prototyp des Netzgeräts aufgenommen. In dieser Konfiguration zeigte das Orotron die weiter

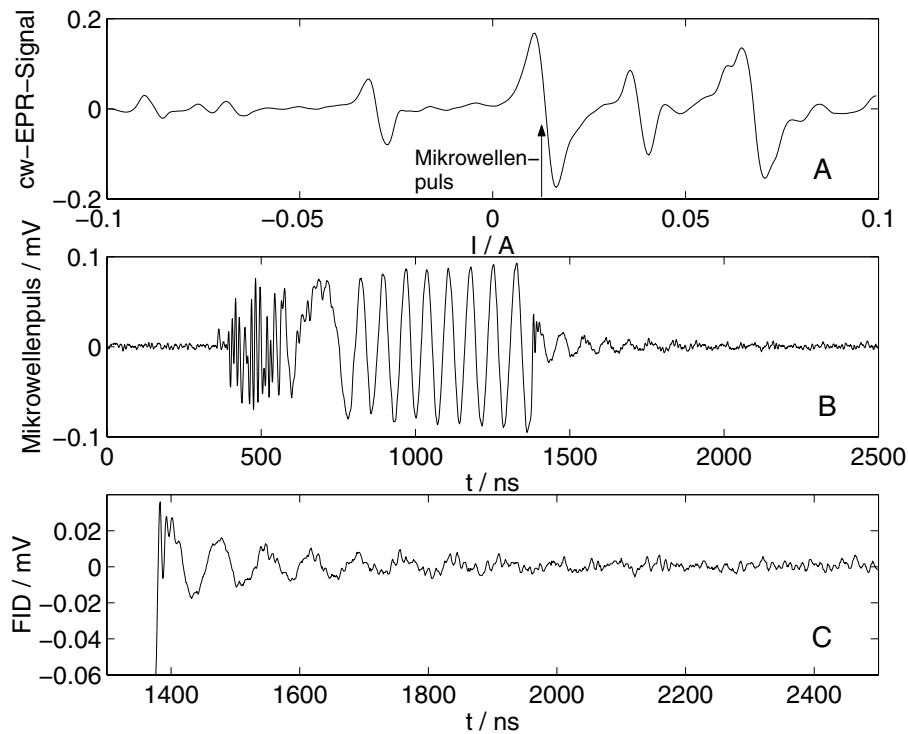


Abbildung 3.15: A) cw-EPR-Spektrum von polykristalinem Perylenyl. B) Mikrowellenpuls ( $1 \mu\text{s}$ ) mit FID bei  $0,015 \text{ A}$ ; C) Vergrößerung des FIDs aus Abbildung B).

oben geschilderten Frequenzinstabilitäten. Deshalb konnten bisher keine Elektronenspinechos beobachtet werden. Durch das neue Netzgerät (Abbildung 3.11) werden die für die Erzeugung von Elektronenspinechos notwendigen Spezifikationen erreicht. Dank dieses Fortschritts sollte es möglich sein, in Zukunft auch Spinechos zu detektieren.



## 3.4 Phasenempfindliche EPR bei 360 GHz

Die bei niedrigeren Frequenzen ohne Probleme zu erzielende phasenempfindliche EPR-Detektion stellt bei 360 GHz apparativ eine große Herausforderung dar. Deshalb sollen im Folgenden verschiedene Ansätze zur Gewinnung der Phaseninformation diskutiert werden.

### 3.4.1 Phase und Amplitude des Induktions-EPR-Signals

Ziel jeder EPR-Messung ist die Ermittlung der komplexen Suszeptibilität  $\chi$ , die sich aus der Absorption  $\chi''$  und der Dispersion  $\chi'$  zusammensetzt [20]:

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad (3.9)$$

In dieser Gleichung ist  $\chi'$  der Anteil der Magnetisierung in Richtung des Mikrowellenfeldes ( $\chi' = M_{\parallel}\mu_0/B_1$ ) und  $\chi''$  der Anteil senkrecht dazu ( $\chi'' = M_{\perp}\mu_0/B_1$ ). Zwischen  $\chi'$  und  $\chi''$  besteht im Falle einer linearen Systemantwort eine feste Beziehung, die Kramers-Kronig-Relationen [30]:

$$\chi' = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.10)$$

$$\chi'' = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.11)$$

Entsprechend der Kramers-Kronig-Relationen können Absorption und Dispersion ineinander überführt werden. In einem Induktions-EPR-Spektrometer, das außer der magnetischen Resonanz keinen weiteren Störungen unterliegt, entspricht die Amplitude ( $A(\mathbf{B}_0)$ ) des gemessenen Mikrowellensignals der Dispersion, während die Phase ( $\varphi(\mathbf{B}_0)$ ) der Absorption entspricht.

$$\begin{pmatrix} \chi'(\mathbf{B}_0) \\ \chi''(\mathbf{B}_0) \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} \text{EPR} \\ \text{Messung} \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} A(\mathbf{B}_0) \\ \varphi(\mathbf{B}_0) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Die Eindeutigkeit dieser Abbildung hängt davon ab, ob Phase und Amplitude des Mikrowellensignals unabhängig voneinander bestimmt und über das ganze Spektrum stabil gemessen werden können.

### 3.4.2 Das klassische EPR-Spektrometer mit Referenzarm

In Abbildung 3.16 ist das Schema eines Standard-Reflektionsspektrometers dargestellt, wie es in Abwandlungen in den meisten EPR-Spektrometern zum Einsatz

kommt. Die Anregungsmikrowelle wird hierbei in einen Signal- und einen Referenzarm aufgespalten. Durch Überlagerung oder phasenempfindliches Heruntermischen des EPR-Signals mit seiner Anregungsmikrowelle läßt sich die Phase des EPR-Signals bestimmen. Moderne EPR-Spektrometer nutzen, anders als in Abbildung 3.16, statt einer Diode die größere Empfindlichkeit und Zeitauflösung von Mischern. Ich habe die klassische Version eines EPR-Spektrometers dargestellt, weil sie besser geeignet ist, die von uns angewandte Art der phasenempfindlichen Detektion zu veranschaulichen.

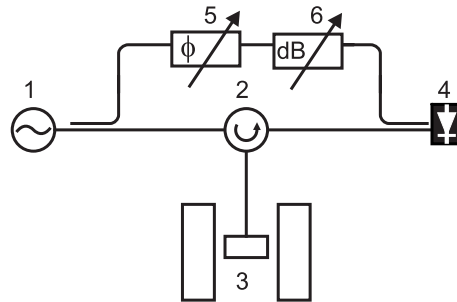


Abbildung 3.16: EPR-Spektrometer mit Referenzarm. Die Leistung der Mikrowellenquelle (1) wird aufgespalten in den Signal- und Referenzarm. Der Signalarm führt durch den Zirkulator (2) zum Mikrowellenresonator (3) und wieder zurück, wobei das vom Resonator kommende Signal zum Detektor (4) weitergeleitet wird. Der Referenzarm besteht aus einer Mikrowellenleitung sowie einem Phasenschieber (5) und einem Abschwächer (6). Bevor das EPR-Signal mit einer Diode (4) detektiert wird, werden Referenz- und Signalarm wieder kombiniert, wodurch das EPR-Signal mit einer zu seiner Anregungsmikrowelle kohärenten Mikrowelle überlagert wird. Mittels des Phasenschiebers kann die relative Phasenlage dieser beiden Signale zueinander verändert werden.

### 3.4.3 Phasenstabilität durch Phasenregelschleifen

In der Hochfeld-EPR hat man bei der Realisierung eines Referenzarmes zwischen dem Leistungsverlust durch die Aufspaltung der Mikrowelle und dem Verlust der Phaseninformation abzuwägen. Um die bei 360 GHz verfügbare Mikrowellenleistung ( $P_{\text{MW}} < 1 \text{ mW}$ ) optimal zu nutzen, wurde bei der Konstruktion unseres Spektrometers ein anderer Weg beschritten. Die ausführliche Beschreibung der Mikrowellenbrücke erfolgt weiter oben (siehe Abschnitt 3.1). Deshalb soll hier nur auf die für die Phasenstabilität wichtigen Aspekte eingegangen werden. Anstatt eines Referenzarmes wurden sowohl in der Mikrowellenquelle als auch im Detektor Phasenregelschleifen (*phase-locked-loops*, PLLs) integriert. Die Referenz von

Quelle und Detektor ist der gleiche 10-MHz-Oszillator, auf diese Weise sollte eine feste Phasenbeziehung zwischen Quelle und Detektor hergestellt werden. Trotz umfangreicher Optimierungsversuche konnte dieses Konzept nur teilweise realisiert werden. Zwar wird die Linienbreite der hochfrequenten MW-Komponenten durch die PLL-Module von mehreren MHz auf weniger als 1 kHz reduziert, trotzdem ist die durch die kommerziellen PLL-Module erreichbare Phasenstabilität nicht ausreichend.

### 3.4.4 Phasenempfindliche Detektion mit Hilfe stehender Wellen

Wie in Unterabschnitt 3.4.1 bereits ausgeführt wurde, sind in einem Induktions-EPR-Spektrometer, optimalerweise nur im Fall magnetischer Resonanz, Signale am Detektor zu beobachten. Da das Gitter, das das EPR Signal von der Anregungsmikrowelle trennt, nur eine Isolation von  $\approx 30$  dB hat, und es im Strahlengang durch Streureflexe, etc. zudem zu einer Drehung der Mikrowellenpolarisation kommen kann, beobachtet man am Detektor ein Hintergrundsignal. Dieses Hintergrundsignal hat eine unbestimmte, aber feste Phasenlage zum EPR-Signal. Analog zum in Abbildung 3.16 dargestellten Spektrometer wird das EPR-Signal von seiner Anregungsmikrowelle überlagert. In der Abbildung 3.17 sind an Hand eines Vektordiagramms einige der möglichen relativen Phasenlagen und der daraus resultierenden EPR-Signale am Detektor dargestellt. In der Abbildung ist das Hintergrundsignal als Pfeil (OX) und das EPR-Signal als ein einen Kreis beschreibenden Pfeil (XY) dargestellt. Das EPR-Signal beschreibt einen Kreis, weil sich seine Phase beim Durchgang durch die Resonanz zwischen  $-90^\circ$  und  $+90^\circ$  dreht. Abhängig von der Phasenlage der beiden Mikrowellen zueinander wird am Detektor das Signal Y0 detektiert (rechts im Bild). Die in der Abbildung dargestellten Fälle a) bis e) zeigen das aus den dargestellten Phasenlagen resultierende Signal (A)  $0^\circ$ , B)  $-20^\circ$ , C)  $90^\circ$ , D)  $180^\circ$  und E)  $270^\circ$ ) Anders als im in Abbildung 3.16 dargestellten Spektrometer kann in unserem Spektrometer die Phase des Referenzsignals nicht beliebig verändert werden, das heißt, man detektiert ein EPR-Signal, das Dispersion und Absorption zu unbekanntem Anteil enthält. Deshalb müssen Dispersion und Absorption nach der Messung numerisch voneinander getrennt werden. Die Korrektur erfolgt mit Hilfe mehrerer Anpassungsschritte. Zuerst wird das gemessene Signal mit Hilfe einer numerischen Hilberttransformation in einen Real- und einen Imaginärteil transformiert, die mit Hilfe von Gleichung 2.21, durch eine Variation des Winkels  $\varphi$  in das reine Absorptions- und Dispersionssignal transformiert werden. In Abbildung 3.18

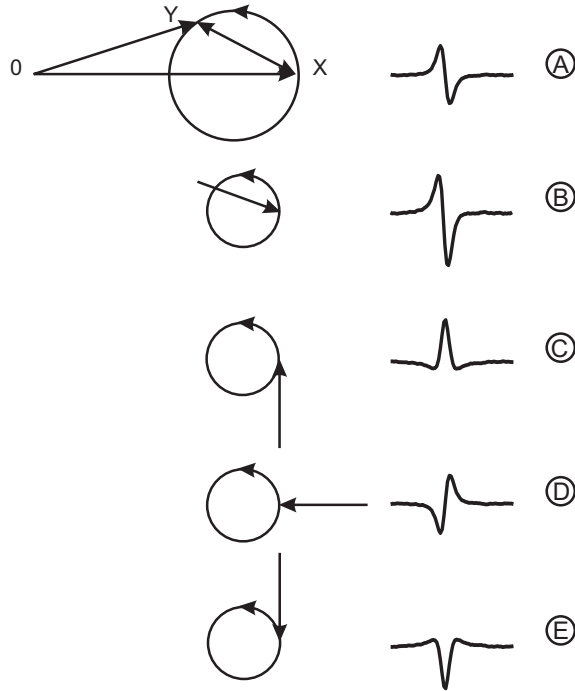


Abbildung 3.17: Links: Vektordarstellung des abgeleiteten EPR-Signals (XY), des Referenzsignals (0X) und dem aus einer Addition von XY und 0Y resultierenden Signal (Y0), für verschiedene Phasenwinkel ((A) 0°, B) -20°, C) 90°, D) 180° und E) 270° ). Rechts: Das Signal Y0 beim Durchgang durch die Resonanz. [41].

ist gezeigt, wie sich mit Hilfe des geschilderten Verfahrens eine Absorptionslinie rekonstruieren lässt. In A) und B) sind die Ableitungen der Simulationen einer lorentz- und einer gaussförmig verbreiterten Linie dargestellt. C) und D) zeigen die Ableitung des gemessenen Signals einer  $Mn^{2+}$ -Eichlinie, sowie die Linienform dieses Signals nach der Phasenkorrektur. Nach der Hilberttransformation des oben dargestellten Signals wurden Imaginär- und Realteil (aus der Transformation gewonnen) gegeneinander in komplexen Koordinaten aufgetragen. Vergleicht man die komplexen Darstellungen der simulierten Linie (B) unten) und der gemessenen Linie (D) unten), erkennt man, dass es sich bei der Manganlinie wie erwartet um eine gaussförmig verbreiterte Linie handelt. Das reine Absorptionssignal kann dabei sowohl über die Symmetrie der Manganeichlinien als auch über das Integral des EPR-Signals identifiziert werden. Bisher wurden nur Proben im Boltzmann-gleichgewicht gemessen; in diesem Fall müssen sich die Integrale der positiven und negativen Anteile des abgeleiteten Spektrums genau aufheben. Neben dieser Voraussetzung muss notwendigerweise noch gewährleistet sein, dass das Spektrum nicht gesättigt ist und die Phase des Meßsignals über das ganze Spektrum konstant bleibt, also keine Phasendrift zu beobachten ist.

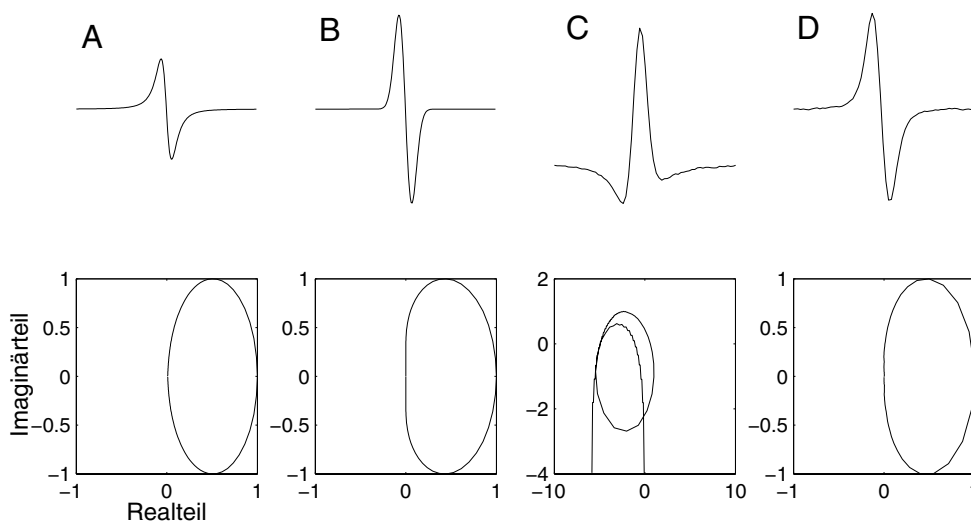


Abbildung 3.18: Oben: A) Simulation einer abgeleiteten Lorentzlinie, B) Simulation einer abgeleiteten Gausslinie, C) experimentelles, abgeleitetes cw-EPR-Signal einer  $\text{Mn}^{2+}$ -Linie, D) Das gleiche Signal wie C), nach einer Subtraktion des Hintergrundsignals und der Phasenkorrektur. Unten: komplexe Darstellung des oben dargestellten Signals als Imaginärteil sowie eines rekonstruierten Realteils.

### Phasenempfindliche 360 GHz-Brücke mit Referenzarm

Die oben beschriebene Methode zur phasenempfindlichen Detektion konnte zwar mit Erfolg bei der Messung von cw-EPR-Spektren stabiler Radikale angewandt werden (siehe Kapitel 4 und 5), sie schränkt aber den Anwendungsbereich des Spektrometers ein. Wie oben bereits erwähnt, ist eine Phasenjustierung nur mit Hilfe eines Referenzsignals oder an Hand des Integrals von Proben im Boltzmann-Gleichgewicht möglich. Bei zeitaufgelösten Messungen und spinpolarisierten Signalen ist diese Methode daher kaum noch anzuwenden. Erstens sind die Manganeichlinien bei zeitaufgelösten Messungen häufig nicht im Spektrum enthalten und zweitens kann die Phase spinpolarisierter Signale nicht an Hand ihres Integrals bestimmt werden. Bei den Messungen an Radikalen in biologischen Proben zeigte sich, dass die in unserem Spektrometer zur Verfügung stehende Leistung für EPR-Messungen ausreicht und häufig sogar abgeschwächt werden muss. Daher kann ein Teil der Anregungsmikrowelle in einen Referenzarm abgezweigt werden, ohne den Messerfolg zu gefährden. Auf Grund der geschilderten Erfahrungen und Probleme haben wir uns entschieden, aus den in unserem Labor vorhandenen 360-GHz-Quellen eine neue Heterodynmikrowellenbrücke mit Referenzarm zu

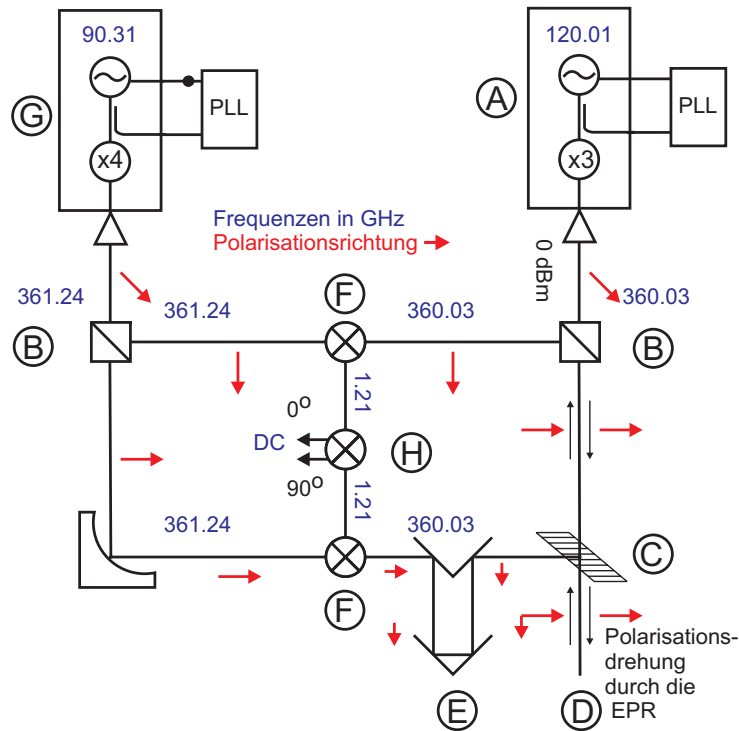


Abbildung 3.19: 360 GHz heterodyn Induktions–EPR–Spektrometer mit Referenzarm. A) phasengeregelte 360.03–GHz–Quelle, B) Strahlteiler, C) Polarisationsgitter, D) Querrillenhohlleiter mit EPR–Resonator, E) Phasenschieber, F) Mischer, G) phasengeregelter 361.24–GHz–Referenzoszillator, H) Quadraturmischer.

konstruieren (Abb. 3.19). Die Brücke arbeitet nach wie vor im Induktionsmodus, dadurch müssen am Resonator und Magneten keine Veränderungen vorgenommen werden. Als Quelle (360.03 GHz) dient wie im oben beschriebenen Spektrometer die frequenzverdreifachte phasengeregelte 120.01–GHz–Gunn–Diode, als Referenzfrequenz (361.24 GHz) eine vervierfachte, ebenfalls phasenstabilisierte, 90.31–GHz–Gunn–Diode. Die Ausgangsmikrowelle der Quelle wird quasioptisch aufgespalten. Der eine Teil des Signals durchläuft nach einem Polarisationsgitter den EPR–Resonator. Die Phase des Signals kann dann mit einem Frequenzschieber verstellt werden, bevor es mit dem 361.24–GHz–Referenz–Signal zu 1.21 GHz gemischt wird. Das Referenzsignal der Quelle wird ebenfalls mit den 361.24 GHz zu 1.21 GHz gemischt. Als letzter Schritt werden die 1.21–GHz–Signale noch in einem Quadraturmischer auf Gleichstrom heruntergemischt. An Hand dieses Aufbaus lassen sich die Phase des Signals und des Referenzarms relativ zueinander einstellen, wodurch eine feste wohldefinierte Phasenlage des EPR–Signals bestimmt werden kann. Abbildung 3.20 zeigt die Anordnung der quasioptischen Bauteile

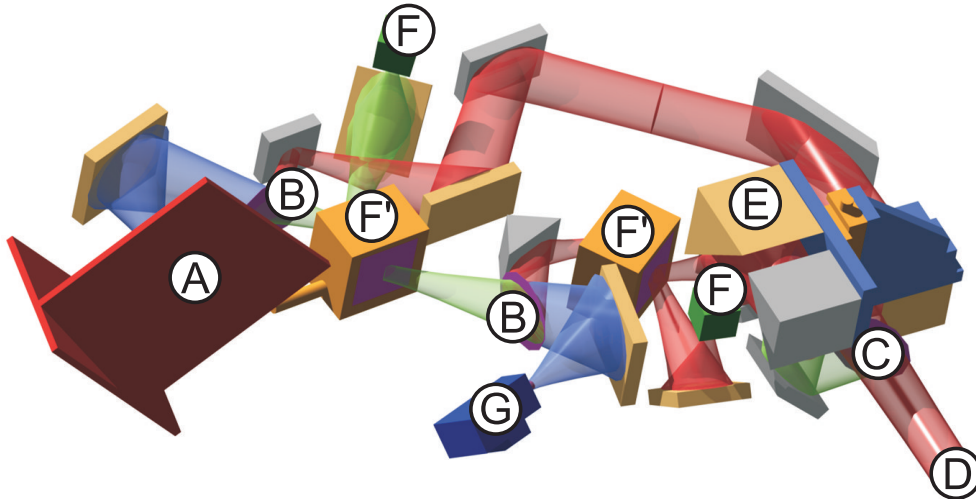


Abbildung 3.20: Quasioptik der 360-GHz-Mikrowellenbrücke mit Referenzarm. A) phasengeregelte 360.03-GHz-Quelle, B) Strahlteiler, C) Gitter, D) Eingang des Querrillenhohlleiters, E) Phasenschieber, F') *Folded-Fabry-Pérot*-Leistungskombinierer, F) Mischer, G) phasengeregelte 361.24-GHz-Referenzquelle. Die Farbe des transparent eingezeichneten Mikrowellenstrahls entspricht der Polarisationsrichtung. Konstruktionszeichnung: Radiometer Physics<sup>TM</sup>.

auf der Mikrowellenbrücke. Der Unterschied zum bisherigen Aufbau besteht darin, dass das Phasenrauschen bei 360 GHz durch den Referenzarm größtenteils wegkorreliert wird und nicht mehr durch das hochgemischte Phasenrauschen des 10-MHz-Referenzoszillators bestimmt wird.

### 3.5 Der 360-GHz-Sweeper

Viele Probleme bei der Entwicklung von Hochfeld-Spektrometern rühren daher, dass bei Frequenzen oberhalb von 100 GHz die Messinstrumente, die normalerweise zur Optimierung von komplexen elektronischen Schaltungen verwendet werden nicht oder nur als sehr teure Spezialanfertigungen erhältlich sind. Bei einer Frequenz von 360 GHz sind weder Spektralanalysatoren, Richtkoppler oder Netzwerkanalysatoren erhältlich. Um das Spektrometer trotzdem hinsichtlich stehender Wellen und Leistungsverluste optimieren zu können, und -was besonders wichtig ist- die Güte und Ankopplung der von uns hergestellten EPR-Resonatoren zu ermitteln, wurde eine um  $\pm 1.2$  GHz durchstimbare 360-GHz-Mikrowellenquelle (siehe Abb. 3.2) in den Aufbau integriert. Da der von uns als Detektor der EPR-Signale verwendete subharmonische Mischer nur eine Bandbreite von 100 MHz

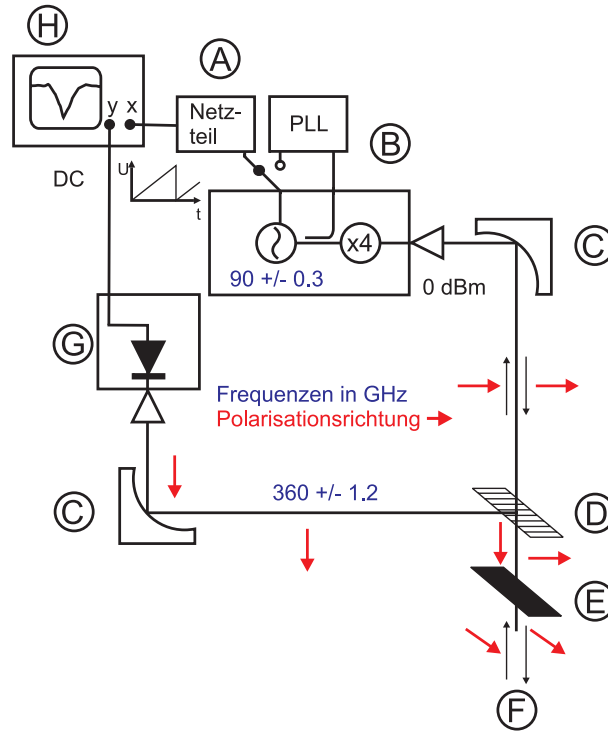


Abbildung 3.21: 360-GHz-Mikrowellen-Sweeper. A) Netzteil der Gunn-Dioden-Spannung, B) 90.31-GHz-Gunn-Diode mit Vervierfacher, C) elliptische Spiegel, D) Polarisationsgitter, E) Faraday-Rotator, F) Querrillenhohleiter mit EPR-Resonator, G) breitbandige Schotky-Diode, H) Oszilloskop.

hat, wurde eine weniger empfindliche, aber dafür sehr breitbandige Diode als Detektor verwendet. Der für die EPR-Experimente konstruierte Aufbau (siehe Abbildung 3.1) läßt nur im Fall von EPR-Resonanz oder Polarisationsdrehung durch Defekte im Strahlengang Mikrowelle am Detektor ankommen. Deshalb wurde für die Diagnosemessungen unterhalb des Gitters ein Faraday-Rotator angebracht, der die Mikrowelle bei jedem Durchgang um  $45^\circ$  dreht. Die Polarisationsdrehung führt dazu, dass nach zweimaligem Durchgang die Mikrowelle am Polarisationsgitter reflektiert und zum Detektor umgelenkt wird. Die Detektor-diode richtet das 360-GHz-Signal gleich, dieses Signal wird auf einem Oszilloskop gegen die Spannungsrampe der Gunn-Diode aufgetragen. Abbildung 3.21 zeigt ein Schema des 360-GHz-Mikrowellen-Sweepers. Abbildung 3.22 zeigt das mit der breitbandigen Diode aufgenommene Modenbild des durchstimmbaren Gunn-Oszilators nach dem Durchgang durch das Spektrometer. Die drei Abbildungen wurden mit der gleichen Spektrometerkonfiguration aufgenommen; einziger Unterschied war die Verwendung unterschiedlicher Fenstermaterialien am Eingang des Querrillenhohlleiters. Alle verwendeten Materialien schwächen die Mikrowelle



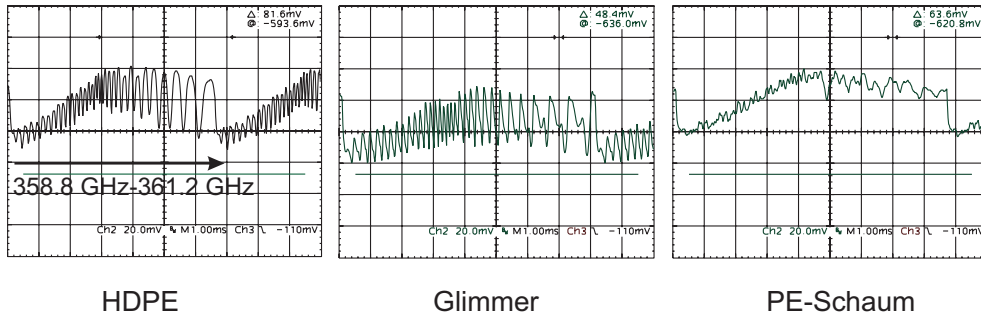


Abbildung 3.22: Darstellung der Spannung an der Schottky-Detektor-Diode des 360-GHz-Sweepers (siehe Abbildung 3.21) in Abhängigkeit von der Frequenz des Gunn-Oszillators, für unterschiedliche Fenstermaterialien am Eingang des Querrillenhohleiters.

nur geringfügig ab, deutlich zu erkennen ist jedoch die unterschiedlich starke Erzeugung von stehenden Wellen in Abhängigkeit vom Fenstermaterial. Das erste Bild zeigt das Modenbild mit einem Fenster aus HDPE, welches im vorhergehenden Aufbau verwendet wurde und wie es auch in vielen anderen Spektrometern zum Einsatz kommt. Das zweite und dritte Bild zeigen jeweils das Modenbild mit einem dünnen (Dicke  $< 0.1$  mm) Fenster aus Glimmer und mit einem Fenster aus amorphem Polyethylen (Dicke  $\sim 1$  mm). Die Fenster mit glatter Oberfläche (Bild eins und zwei) erzeugen wesentlich stärkere stehende Wellen als das amorphe Polyethylen (Bild drei), weil der größte Teil der reflektierten Wellen den Strahlengang auf Grund der unregelmäßigen Oberfläche verläßt. Die Reduktion von stehenden Wellen ist in einem EPR-Spektrometer von großer Bedeutung, da sie eine Konversion von Phasen- in Amplitudenrauschen bewirken, was unmittelbar das Signal/Rauschverhältnis verschlechtert. Analysen von stehenden Wellen lassen sich aber, wie hier gezeigt wurde, nur mit einer durchstimmbaren Mikrowellenquelle durchführen. Abbildung 3.23 zeigt eine weitere wichtige Anwendung des Sweepers: die Bestimmung von Güte und Ankopplung des EPR-Resonators.

### 3.6 Der EPR/ENDOR-Resonator für Lichtbestrahlung

Um am Probenort ein Mikrowellenfeld mit ausreichender Stärke zu erzeugen und die Empfindlichkeit des EPR-Spektrometers zu erhöhen, werden in der EPR Mikrowellenresonatoren verwendet. Die für das EPR-Experiment wichtigsten Eigenschaften eines EPR-Resonators sind: seine Güte, seine Ankopplung an die Mikrowellenzuleitung sowie der Füllfaktor der Probe im Resonator. Bei Frequenzen bis 95 GHz haben sich vor allem rechteckige und zylindrische Fundamentalmodenresonatoren mit variablen Ankopplungen durchgesetzt [5, 20, 69]. Da die Abmessungen des Resonators mit der Wellenlänge skalieren, werden Mikrowellenresonatoren bei hohen Mikrowellenfrequenzen immer kleiner. Bei Frequenzen  $> 200$  GHz wurden bisher mit wenigen Ausnahmen [70] Fabry-Pérot-Resonatoren verwendet [9, 11, 71, 72]. In vielen Hochfeld-Spektrometern wurde ganz auf Resonatoren verzichtet [4, 73], was zu einem entsprechenden Empfindlichkeitsverlust führt. Fabry-Pérot-Resonatoren haben den Vorteil, dass sie durch die Verwendung von *electro-formed*-Gittern eine relativ leicht zu realisierende Ankopplung des Resonators an einen Wellenleiter erlauben [9, 11, 71, 72]. Außerdem erleichtert die offene Struktur die Bestrahlung mit Radiowellen für ENDOR-Experimente oder die Beleuchtung der Probe (siehe Abbildung 3.24). Die äußeren Maße des Probenkopfs sind durch die Geometrie des Magneten und des Kryostaten im Inneren der warmen Bohrung des Magneten vorgegeben (Innendurchmesser des Kryostaten = 62 mm). Das obere Ende des Probenkopfs bildet ein Flansch mit Anschlüssen für die Modulationsspulen, den Lichtleiter, die Radiofrequenzkabel (für ENDOR-Experimente) sowie dem Fenster für die quasioptische Einkopplung in den Querrillenhohlleiter. Der Querrillenhohlleiter leitet die Mikrowelle nahezu verlustfrei (Verluste  $< 1$  dB) zum Netz, welches die Mikrowelle an den Resonator ankoppelt. Um nicht für jede Resonatorkonfiguration einen neuen Probenkopf bauen zu müssen, haben wir alle Resonatoren im gleichen Probenkopf realisiert und nur die in Abbildung 3.24 gezeigten Teile des beleuchtbaren EPR/ENDOR-Resonators verändert<sup>2</sup>. Der semikonfokale Fabry-Pérot-Resonator besteht aus einem gekrümmten Spiegel (Radius  $R = 8,06$  mm), auf den die Probe aufgebracht wird, und einem flachen Netz (30 Drähte/mm, Buckbee Mears<sup>TM</sup>). Das Netz koppelt den Resonator an den Mikrowellenleiter an. Durch eine Veränderung des Spiegelabstands können verschiedene  $TEM_{00n}$ -Moden im Resonator eingestellt werden. Die Ankopplung des Resonators an die Mikrowellenleitung kann nur

---

<sup>2</sup>Zur Theorie von Fabry-Pérot-Resonatoren und ihrer Verwendung in der EPR sei auf folgende Quellen verwiesen [72, 74–76].

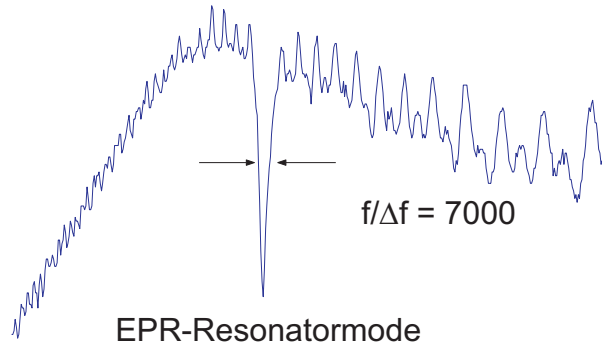


Abbildung 3.23: Resonatormode des Fabry-Pérot-Resonators. In der Abbildung ist die Versorgungsspannung der Gunn-Diode, gegen die Spannung an der Detektordiode aufgetragen. Aus dem Frequenzhub  $360 \pm 1.2$  GHz wurde eine Güte von 7000 bestimmt bei einer Kopplungstiefe von 3 dB.

durch die Veränderung der Gitterkonstante des Koppelnetzes, also nicht während des Experiments, verändert werden. Der Gewinn an Mikrowellensignal durch die Verwendung eines Resonators hängt von dessen Güte  $Q$  ab [69]:

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (3.13)$$

$\omega_0$  (360 GHz) ist die Resonanzfrequenz des Resonators und  $\Delta\omega$  die Halbwertsbreite der Resonatormode. Abbildung 3.23 zeigt eine mit Hilfe des in Abschnitt 3.5 beschriebenen Mikrowellen-Sweepers aufgenommene Resonatormode des Fabry-Pérot-Resonators. Die gegen  $x$  aufgetragene Spannung am Gunn-Oszillator ist proportional zur Mikrowellenfrequenz. Da der Frequenzhub des Sweepers ebenfalls bekannt ist, ließ sich aus dem Modenbild die Güte bestimmen. Für den leeren Resonator wurde eine Güte von 7000 ermittelt. Dies entspricht einer Steigerung um einen Faktor neun gegenüber der in [11] beschriebenen Konfiguration. Die höhere Güte wurde durch das Vergolden des konkaven Spiegels des Resonators und eine zentrische Fixierung des Mikrowellenhorns in der Nähe des Koppelnetzes erreicht. Dank der höheren Güte verbesserte sich auch die Empfindlichkeit des Spektrometers ( $1.5 \times 10^{10}$  Spins/mT $\sqrt{\text{Hz}}$ ). Im Gegensatz zu früheren Experimenten [14] erlaubt die Überarbeitung des Resonators die Messung von gefrorenen Lösungen ohne Trägermaterialien wie Folien und Geweben zur Reduktion der Probendicke. Die beiden Spiegel des Fabry-Pérot-Resonators sind von einer Makorhalterung umgeben, die als Träger einer Spule dient, mit deren Hilfe das Feld  $\mathbf{B}_0$  moduliert werden kann [14]. Innerhalb der Modulationsspule sitzt noch eine Spule mit nur einer Windung, die Teil eines Resonanzkreises ist, mit dessen Hilfe Radiowellen zwischen 530 MHz und 580 MHz, für Protonen-ENDOR,

eingestrahlt werden können. Um den gekrümmten Spiegel für Radiowellen transparent zu machen, wurde als Ersatz für den Aluminiumspiegel [11] ein vergoldeter Quarzspiegel mit einer entsprechenden Halterung konstruiert.

### **Lichteinkopplung**

An der Verjüngung des Querrillenhohlleiters, unmittelbar vor dem Koppelnetz, wurde eine Glasfaser angebracht, um das Probenvolumen zu beleuchten. Da das Koppelnetz nicht nur für die Mikrowelle teilweise transparent ist, sondern auch für sichtbares Licht, kann auf diese Weise die gegenüber dem Netz liegende Probe mit Licht bestrahlt werden. Die Faser endet am Flansch des Kryostaten nach außen in einem Lichtwellenleiteradapter, an den entweder ein cw-Laser oder ein gepulster Laser für transiente Messungen angekoppelt werden kann. Mit Hilfe dieser Erweiterung konnten erstmals lichtangeregte Radikale im Spektrometer erzeugt und bei 360 GHz/12.8 T vermessen werden (siehe Kapitel 4).<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup>Die das Innere des Resonators darstellende Abbildung ist einer von Martin Fuchs erstellten Autocad<sup>TM</sup>-Zeichnung entnommen.

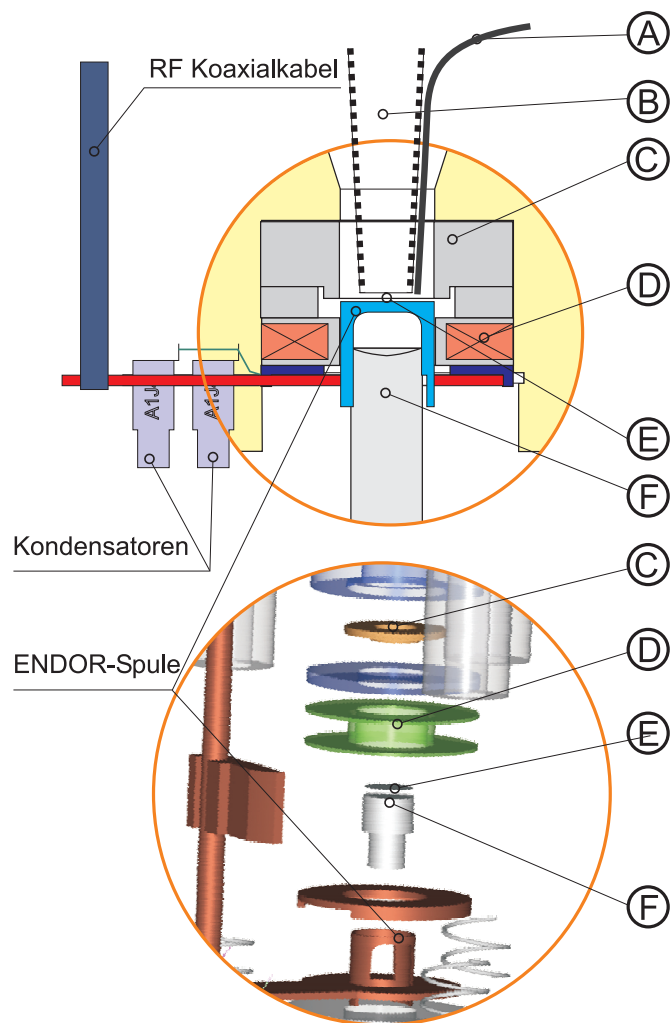


Abbildung 3.24: EPR/ENDOR-Resonator mit Lichteinkopplung. A) Laserfaser zur Einkopplung von Licht, B) Verjüngung des Querrillenhohlleiters, C) Halterung des Koppelnetzes, D) Modulationsspulen, E) Koppelnetz, F) vergoldeter Quarzspiegel. Der Innenraum des Fabry-Pérot-Resonators wird vom Volumen zwischen dem Koppelnetz E) und dem konkaven Spiegel F) gebildet, die Probe wird auf dem konkaven Spiegel aufgebracht.

