

1. Einleitung

Die Elektronenspin-Resonanzspektroskopie (*ESR-Spektroskopie*) hat sich seit den Pionierarbeiten von Zavoisky [Zav 44] zu einer wichtigen Standarduntersuchungsmethode sowohl in der Chemie, als auch in der Festkörperphysik entwickelt. Durch die in der Radartechnik häufig verwendeten Frequenzen von 8 bis 12 GHz (*X-Band*) setzte sich dieser Frequenzbereich als Standardwellenbereich für die ESR durch. Früh schon wurden Doppelresonanzverfahren wie *ENDOR (Electron-Spin Nuclear-Spin Double Resonance)* zur Erhöhung der spektralen Auflösung eingesetzt [Feh 56]. Auch in unserem Arbeitskreis wurden bereits früher optische Doppelresonanzverfahren (*ODMR, Optically Detected Magnetic Resonance*) durchgeführt [Bräu 78]. In jüngster Zeit wurden durch Fortschritte in der Mikrowellentechnik und in der Technik supraleitender Magnete zahlreiche neue Untersuchungsmethoden realisiert. A. Schweiger verwirklichte mit dem aus der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (*NMR-Spektroskopie*) bekannten Konzept der Multipuls-Techniken [Ben 83] zahlreiche ein- und mehrdimensionale spektroskopische Verfahren [Schw 91, Schw 98]. Die wichtigste Entwicklung der letzten Jahre ist jedoch die Hochfeld-ESR-Spektroskopie [Leb 90] im W-Band (94 GHz) und darüber, welche durch die Verwendung supraleitender Magnete und quasioptischer Methoden deutliche Verbesserungen sowohl in der spektralen Auflösung von Pulverspektren (Einkristall-ähnliche Spektren), als auch in der Empfindlichkeit erreicht.

Auch in dieser Arbeit steht die Erhöhung der Auflösung der ESR-Spektren von Pulverproben im Vordergrund, da viele interessante Proben oft nur in Pulverform verfügbar sind. Jedoch wurde ein anderer, schon länger bekannter Ansatz gewählt: Die Anregung der Übergänge von Kernspin-Elektronenspin Wechselwirkungen im magnetischen Nullfeld. Pulverproben zeigen in einem Magnetfeld eine inhomogene Linienverbreiterung durch die magnetische Inäquivalenz ansonsten identischer Spins, welche im Nullfeld aufgrund der räumlichen Isotropie wegfällt. Hierdurch sind hochaufgelöste Spektren zu erwarten. Der direkte Nachweis der Resonanzen im Nullfeld (*Zero-Field Resonance, ZFR*) [Bram 83] weist aber aufgrund des Boltzmann-Faktors eine im Vergleich zur X-Band ESR deutlich niedrigere Emp-

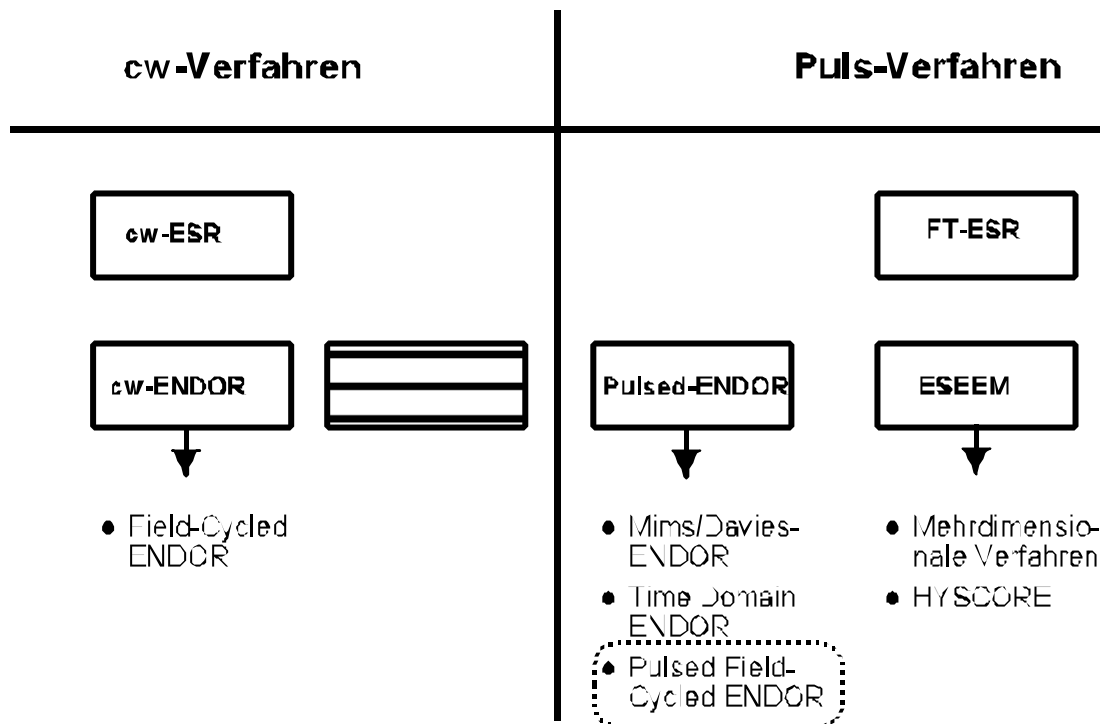


Abbildung 1.1: ESR-spektroskopische Verfahren im Vergleich: cw- und Pulsmethoden

findlichkeit auf und kann daher nur bei großen Nullfeldaufspaltungen erfolgreich eingesetzt werden. Wenn jedoch die Anregung von Hyperfein- oder Quadrupolübergängen im Nullfeld mit der Detektion in einem hohen Magnetfeld kombiniert werden, so kann man die hohe Auflösung der ZFR-Spektroskopie und die hohe Empfindlichkeit der X-Band ESR-Spektroskopie verbinden. Ein Experiment dieser Art wurde bereits 1956 von A. Abragam [Abr 56] vorgeschlagen. Im Jahr 1986 wurde an der Universität Stuttgart ohne Erfolg an einem entsprechenden Experiment gearbeitet [Nit 86]. Die experimentelle Umsetzung gelang jedoch aufgrund erheblicher experimenteller Schwierigkeiten erst 1994 J. Krzystek *et al.* (*cw-Field-Cycled ENDOR*) [Krz 94]. Das hier vorgestellte Experiment *Pulsed Field Cycled ENDOR* [Stu 98, Stu 99a, Stu 99b] ist eine gepulste Variante dieses Experiments. Durch die gepulste Detektion wird eine wesentlich größere Anwendungsbreite erzielt.

Abbildung 1.1 zeigt einen Vergleich wichtiger ESR-Verfahren, der eine Einordnung der hier entwickelten Methode *Pulsed Field-Cycled ENDOR* erlaubt. Links werden die wichtigsten Gruppen von *continuous-wave* (cw)-Verfahren vorgestellt. Neben der reinen cw-ESR Spektroskopie ist dies die cw-ENDOR Spektroskopie; eine Variante mit Feldschaltung und Anregung der Kopplungen im

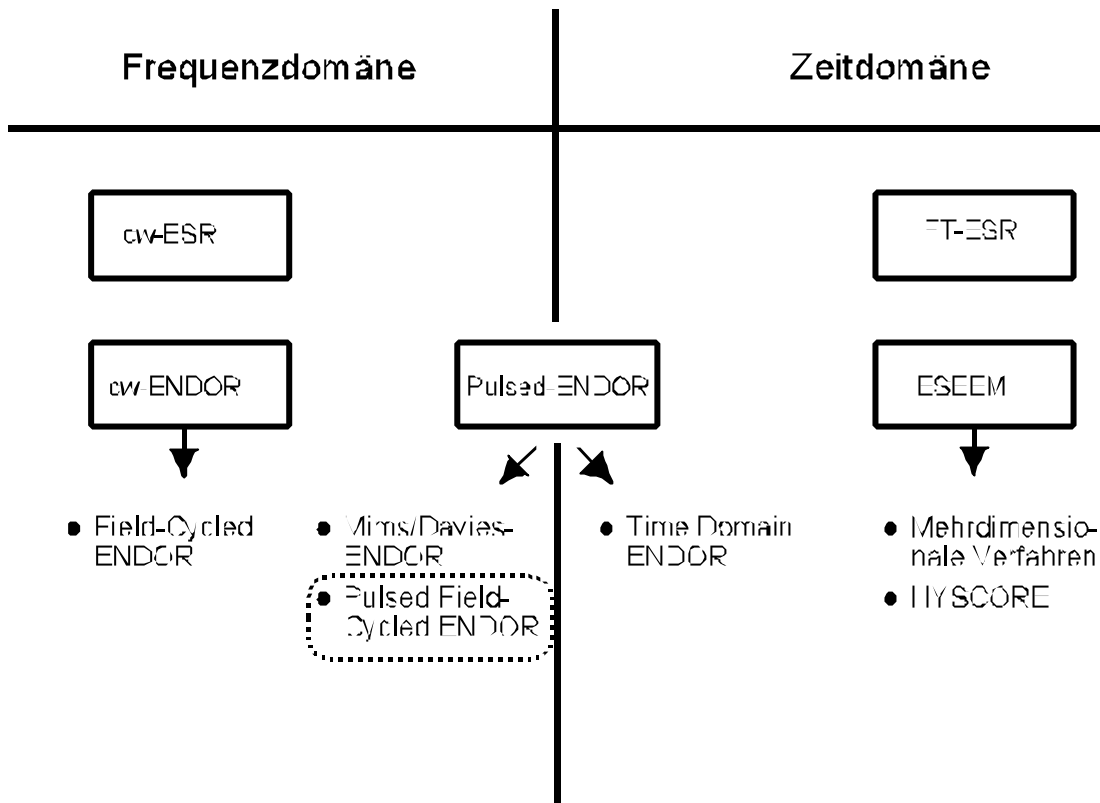


Abbildung 1.2: ESR-spektroskopische Verfahren im Vergleich: Frequenz- und Zeitdomäne

Nullfeld ist das erwähnte *cw*-Field-Cycled ENDOR. Die rechte Seite der Abbildung 1.1 zeigt wichtige Puls-ESR Verfahren. Die *Fourier-Transformations* ESR Spektroskopie [Bow 90] hat, ganz im Gegensatz zum NMR Äquivalent, aufgrund technischer Schwierigkeiten die *cw*-Verfahren nicht vollständig verdrängt. Hingegen sind gepulste Varianten der ENDOR Spektroskopie weit verbreitet. Die damit erhaltenen Informationen können oft die in *cw*-ENDOR Verfahren erhaltenen Daten ergänzen. Bei Pulsed Field-Cycled ENDOR handelt es sich um ein gepulstes ENDOR Verfahren mit Feldschaltung und Nullfeldanregung. Die ebenfalls aufgeführten ESEEM-Verfahren (*Electron Spin Echo Envelope Modulation*, [Kev 79]), welche kein *cw*-Äquivalent besitzen, liefern zu ENDOR Verfahren vergleichbare Informationen. Sie haben jedoch im allgemeinen nur für kleine Aufspaltungen Vorteile gegenüber der ENDOR-Spektroskopie, große Kopplungen sind aufgrund technischer Einschränkungen (*Spektrometer-Totzeit*) nicht detektierbar. Dieser Nachteil kann zum Teil durch moderne mehrdimensionale Verfahren (wie *Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy*, HYSORE [Höf 86a]) umgangen werden. Abbildung 1.2 zeigt Pulsed Field-Cycled ENDOR vom Gesichtspunkt der Frequenz- und Zeitdomäne. *Cw*-ESR und *cw*-ENDOR sind Verfahren in der Frequenzdomäne, FT-ESR und ESEEM dagegen Methoden, die nur in der Zeitdomäne realisiert werden können. Bei den gepulsten ENDOR Verfahren gibt es

hingegen neben den schon länger bekannten Methoden in der Frequenzdomäne (*Mims-ENDOR*, *Davies-ENDOR*) [Gru 90] auch Methoden in der Zeitdomäne (*Time-Domain ENDOR* [Höf 86b]). Pulsed Field-Cycled ENDOR ist eine neuartige Variante der gepulsten ENDOR Spektroskopie in der Frequenzdomäne.

Zu bemerken bleibt, daß die eingangs erwähnte ESR in hohen Magnetfeldern bereits in vielen *cw*- und gepulsten Varianten in der Frequenz- und Zeitdomäne realisiert ist. Nach Ansicht vieler ESR-Experten liegt die Zukunft in der gepulsten Hochfeld-ESR. Dies macht das in der vorliegenden Arbeit eingeführte Verfahren besonders interessant, da das gleiche Ziel — Erhöhung der Auflösung — angestrebt wird, jedoch mit der entgegengesetzten Methode der Spektroskopie im magnetischen Nullfeld. Wenn in Zukunft leistungsstarke kommerzielle Field-Cycling Apparaturen verfügbar sind, wird hier auch ein völlig neuer Weg der Routine-ESR-Spektroskopie eröffnet.