

1 Einleitung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein gepulstes Elektronenspinresonanz-Spektrometer vorgestellt, welches bei S-Band-Frequenzen¹ arbeitet. Seine Konstruktion und Leistungsmerkmale werden in Kapitel 2 beschrieben. Mit diesem Spektrometer wurde erstmals eine Methode zur molekularen Abstandsmessung im Nanometerbereich (Pulsed ELectron DOuble Resonance, PELDOR², siehe Kapitel 3) erfolgreich im S-Band durchgeführt. Die Zuverlässigkeit dieser Methode wurde zuerst anhand von zwei in der Literatur bekannten Biradikalen im Vergleich mit Messungen an einem kommerziellen X-Band-Spektrometer getestet, wofür es mit einer PELDOR-Einheit erweitert wurde. Darüber hinaus konnte durch Messungen an vier neu synthetisierten Biradikalen gezeigt werden, daß es mit Hilfe dieser Methode möglich ist, auch dann Abstände zuverlässig zu messen, wenn eine nicht zu vernachlässigende Austauschwechselwirkung zur Spin-Spin-Kopplung beiträgt. Hierbei kann, wie bei einer der neu synthetisierten Proben gezeigt wurde, nicht nur der Betrag, sondern auch das Vorzeichen der Austauschwechselwirkung bestimmt werden und damit, ob eine ferromagnetische oder eine antiferromagnetische Kopplung vorliegt. Desweiteren wurden an zwei Proben doppelt spingelabelter RNA erstmals erfolgreiche PELDOR-Messungen durchgeführt. Für eine Probe, die als starrer Doppelstrang vorliegt, konnte der Abstand zwischen den Spinlabeln bestimmt werden. Für die zweite Probe, die im Bereich der Spinlabel keine komplementäre Basenpaarung aufweist, liefert das PELDOR-Experiment keinen festen Abstand, sondern belegt aufgrund der auftretenden starken Relaxation die Beweglichkeit der Basen in der Nähe der Spinlabel.

Im Abschnitt 1.1 folgt ein kurzer geschichtlicher Abriß, bevor in Abschnitt 1.2 die modernen EPR-Techniken skizziert werden. Nach dem Abschnitt 1.3 zur Motivation für gepulste Niederfrequenz-EPR wird in 1.4 die Zielstellung der vorliegenden Arbeit dargelegt. Zum Schluß dieses Kapitels wird in 1.5 auf die Gliederung der Arbeit eingegangen.

¹ Für die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen der mw-Bänder siehe Anhang.

² Eine weitere Bedeutung des Begriffs „Peldor“ ist in [Hem00] zu finden.

1.1 Geschichtliches

Zur Prähistorie der EPR gehören die Entdeckung des Elektrons und des Spins sowie die Anfänge der Quantentheorie. Nachdem die Messungen der spezifischen Ladung des Elektrons an photo- und glühelektrisch ausgelösten Elektronen 1897-1899 durch Joseph John Thomson (*1856, †1940) übereinstimmende Ergebnisse geliefert hatten, war zusammen mit dem nach Pieter Zeeman (*1865, †1943) benannten und von Hendrik Antoon Lorentz (*1853, †1928) durch seine Elektronentheorie aus dem Jahre 1895 vorhergesagten Effekt von 1896, dessen Deutung eine spezifische Ladung derselben Größe als Bestandteil des Atoms forderte, die Existenz des Elektrons nachgewiesen. Als Zeeman-Effekt bezeichnet man das Aufspalten von Spektrallinien in einem Magnetfeld. Wenn auch der normale Zeeman-Effekt durch die klassische Theorie von Lorentz erklärt werden konnte, stellt dieser nur einen Spezialfall eines grundsätzlich quantenphysikalischen Effektes dar. Im sogenannten anomalen Zeeman-Effekt treten Aufspaltungsmuster auf, die mit klassischen Mitteln nicht zu deuten waren. Erst durch die Entdeckung der Richtungsquantelung des Drehimpulses im Stern-Gerlach-Versuch 1921/22 durch Otto Stern (*1888, †1969) und Walther Gerlach (*1889, †1979) und der um 1913 entwickelten „älteren“ Quantentheorie von Niels Hendrick David Bohr (*1885, †1962) konnte dieser erklärt werden. Allerdings ließ die zweite fundamentale Erkenntnis, die man aus dem Stern-Gerlach-Versuch ziehen mußte, noch bis 1925 auf sich warten.

Nach der damaligen Quantentheorie sollte ein einwertiges Atom, wie das im Versuch verwendete Silber, drei Projektionen des Bahndrehimpulses auf die Quantisierungsachse besitzen, also sollte auch der Atomstrahl entsprechend eines magnetischen Momentes von μ_{Bohr} in drei Komponenten aufspalten, wovon jedoch laut Vermutung Bohrs die z-Komponente ausgeschlossen sei. Dementsprechend war die Beobachtung einer Aufspaltung in zwei Komponenten und eines magnetischen Momentes von μ_{Bohr} in Übereinstimmung mit der Erwartung. Infolge der Entwicklung der Quantenmechanik durch Werner Karl Heisenberg 1925 und Erwin Schrödinger 1926 gewann man jedoch die Einsicht, daß Silber (mit dem Grundzustand $^2\text{S}_{1/2}$) keinen Bahndrehimpuls besitzt und daher auch keine Aufspaltung hätte zeigen

dürfen. Diesen Widerspruch und das 1924 von Wolfgang Pauli (*1900, †1958) formulierte Ausschließungsprinzip konnten 1925 Samuel Abraham Goudsmit (*1902, †1978) und George Eugene Uhlenbeck (*1900, †1988) durch axiomatische Einführung eines halbzahligen Drehimpulses aufklären, der Spin genannt wird und ein Ergebnis der 1930 entwickelten relativistischen Quantenmechanik von Paul Adrien Maurice Dirac (*1888, †1969) ist, aus welcher sich auch das beobachtete gyromagnetische Verhältnis für den Elektronenspin $g_s = 2$ im Gegensatz zu dem eines Bahndrehimpulses $g_l = 1$ herleiten läßt. Die genauere Messung ergibt eine Abweichung von etwa 0,1%, welche in der Quantenelektrodynamik durch die Wechselwirkung des Elektrons mit seinem Strahlungsfeld gedeutet und mit einer eindrucksvollen relativen Genauigkeit von 10^{-12} in Experimenten an einzelnen Elektronen und Positronen von Hans-Georg Dehmelt (*1922, [Deh90, Dyc87]) gemessen wurde.

1.2 EPR heute

Schon bald nach Einführung der Magnetischen Resonanzspektroskopie 1945 in Form der Elektronenspinresonanz (EPR), [Zav45] bzw. 1946 in Form der Kernspinresonanz (NMR), [Blo46], wurden neben der klassischen „continuous wave“(cw)-Methode, bei der die Resonanz entweder durch langsames Ändern des Magnetfeldes oder der Frequenz durchlaufen wird, auch gepulste Messungen durchgeführt (EPR: [Blu58], NMR: [Blo46]). Mit der Pulsmethode kann man je nach der Natur der untersuchten Probe dieselben Meßgrößen in kürzerer Zeit, mit höherer Empfindlichkeit oder besserer Auflösung gewinnen, oder aber durch Vereinfachung von komplexen Spektren die separate Messung einzelner Beiträge sogar erst ermöglichen. Obwohl die grundlegenden theoretischen Konzepte für die EPR und die NMR sehr ähnlich sind, haben die Vorteile und Eleganz der gepulsten Methode in der Anfangsphase nur auf dem Gebiet der NMR zu einer rasanten Entwicklung geführt. Wegen des 658fach stärkeren magnetischen Moments des Elektronenspins gegenüber dem des Protons sind die Energielücken zwischen den Zeeman-Termen sehr viel größer und die Relaxationszeiten sehr viel kleiner. Hinzu kommt, daß es im Gegensatz zur NMR nur in den seltensten Fällen möglich ist, das gesamte EPR-

Spektrum gleichzeitig anzuregen, da die auftretenden Wechselwirkungen häufig in der Größenordnung von einigen % (Hyperfeinstruktur) der Zeeman-Aufspaltung liegen oder in bestimmten Fällen diese auch weit übertreffen können (Feinstruktur). Deshalb sind die technischen Anforderungen für die Puls-EPR sehr groß und viele Komponenten, wie ausreichend schnelle Mikrowellen(mw)-Schalter und schnelle Elektronik zur Datenverarbeitung, erst seit etwa 20 Jahren kommerziell erhältlich. Seit diesem Zeitpunkt, also mit einer Verzögerung von ca. 30 Jahren gegenüber der NMR, erlebt auch die Puls-EPR einen großen Aufschwung.

Dennoch ist im Gegensatz zur NMR in der EPR heute noch die cw-Methode für viele Anwendungen die am häufigsten verwendete. In der Fülle der Fragestellungen der EPR, die aus Physik, Chemie, Biologie, Medizin, Materialwissenschaften, Mineralogie und vieler interdisziplinärer Wissenschaften kommen, hat man es allerdings häufig mit ungeordneten Proben (Pulver oder gefrorene Lösungen) zu tun, die dazu noch mehr als ein paramagnetisches Zentrum enthalten und daher verbreiterte und überlappende Linien enthalten, so daß eine cw-Messung bei einer Frequenz alleine keine eindeutige Bestimmung aller spektralen Beiträge erlaubt. Um in solchen Fällen die Auflösung und Empfindlichkeit zu verbessern, wurden und werden Doppelresonanz- und gepulste Methoden teils neu entworfen, teils aus bekannten Methoden der NMR abgeleitet. Diese Methoden bestehen einerseits aus Pulssequenzen, welche bei einer Frequenz arbeiten (z.B. Electron Spin Echo Envelope Modulation, ESEEM [Mim61, Row65] oder HYperfine Sublevel COrRElation, HYSCORE [Höf86]). Um weitere Dimensionen zur Separation der Beiträge verschiedener paramagnetischer Zentren einzuführen, werden andererseits Messungen bei zwei (oder mehr) verschiedenen Frequenzen durchgeführt, die weit auseinander (gepulste Electron Nuclear DOuble Resonance, ENDOR³ [Mim65, Dav74]) oder relativ nahe zusammen liegen (PELDOR [Mil84a], vgl. Kapitel 3). Außerdem werden für einige spezielle Anwendungen Magnetfeldsprünge innerhalb einer Pulssequenz eingesetzt (hyperfeinselektives ENDOR [Büh89], „stepped-field“ ELDOR⁴: [Hor83, Mar92], Elektron-Zeeman-aufgelöste EPR [Sie91] oder Kern-Zeeman-aufgelöste ESEEM-Spektroskopie [Wil97, Wil98]).

³ Alternative Bedeutungen von „Endor“: 1. Ort in Palästina - siehe [BRO] und [BIB], 2. siehe [Luc01]

⁴ EElectron DOuble Resonance [Hyd68].