

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

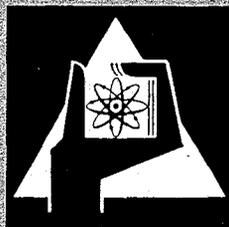
September 1970

KFK 1285

Labor für Elektronik und Meßtechnik

Ein Resonator für die X-Band-Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie
zur gleichzeitigen Messung und Elektronenbestrahlung der Probe

O. Müller



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1970

KFK 1285

Labor für Elektronik und Meßtechnik

Ein Resonator für die X-Band-Elektronen-Spin-
Resonanz-Spektroskopie zur gleichzeitigen
Messung und Elektronenbestrahlung der Probe

O. Müller

Zusammenfassung

Es wird die Konstruktion eines Spezialresonators für die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie beschrieben, der die Elektronenbestrahlung der Probe und die Messung des ESR-Signals gleichzeitig ermöglicht. In kommerziell gefertigten ESR-Meßresonatoren können Probenmessungen nur unter Bestrahlung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht und mit γ -Quanten erfolgen. Bei Elektronenbestrahlung jedoch muß das Magnetfeld abgeschaltet werden, d. h. Messung und Bestrahlung sind nur alternativ möglich. Zur gleichzeitigen ESR-Messung und Bestrahlung der Probe mit Elektronen wurde der hier beschriebene Meßresonator entwickelt. Er ermöglicht die gleichzeitige Erzeugung und Messung freier Radikale während des Bestrahlungsprozesses. Bei zwei Exemplaren des Resonators vom Schwingungstyp H_{102} lagen die Frequenzen bei 9,428 GHz und 9,401 GHz, wobei eine Güte von maximal 4500 erreicht wurde.

Die Entwicklung wurde zur ESR-Messung kurzlebiger freier Radikale durchgeführt. Die Messungen mit diesem Resonator wurden von Mitarbeitern des Institutes für Strahlenchemie mit einem 2,8 MeV Van de Graaff-Beschleuniger am Mellon Institute, Radiation Research Laboratories, USA, und mit einem 10 MeV-Linearbeschleuniger am Institut für Strahlentechnologie der Bundesanstalt für Lebensmittelfrischhaltung durchgeführt.

Abstract

The design of a special resonator for electron spin resonance spectroscopy is described which permits electron irradiation of the sample and measurement of the ESR signal simultaneously. In commercial ESR measurement resonators, sample measurements can be made only under irradiation with visible or ultraviolet light and with gamma quanta. However, in electron irradiation the magnetic field must be turned off, i.e., measurement and irradiation are possible only alternately. The measuring resonator described in this paper was designed for ESR measurement and electron irradiation of the sample at the same time. It permits the simultaneous production and measurement of free radicals during the process of irradiation. In two resonators of the H_{102} mode of oscillation the frequencies were 9.428 Gc/s and 9.401 Gc/s, reaching a maximum Q of 4500.

This development was carried out for the ESR measurement of transient free radicals. The measurements with this resonator were performed by members of the Institut für Strahlenchemie with a 2.8 MeV Van de Graaff accelerator at the Mellon Institute, Radiation Research Laboratories, U.S.A., and a 10 MeV linear accelerator at the Institut für Strahlentechnologie der Bundesanstalt für Lebensmittelfrischhaltung.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Das Meßproblem
3. Zur Wahl des Resonatortyps
 - 3.1. Der Rechteckresonator
 - 3.2. Der Zirkularresonator
 - 3.3. Die Wendelleitung
 - 3.4. Vor- und Nachteile der Meßzellen-Anordnungen
4. Die Konstruktion des Spezialresonators
 - 4.1. Die mechanische Ausführung
 - 4.2. Temperaturgang
 - 4.3. Oberflächenbearbeitung
 - 4.4. Die Feldmodulation und die Bestrahlung
5. Meßergebnisse, Anwendung und konstruktive Verbesserungen
 - 5.1. Meßergebnisse und Anwendung des Resonators
 - 5.2. Konstruktive Verbesserungen des Resonators
 - 5.3. Änderungen für die Benutzung in der GfK
6. Messungen an den Hohlraumresonatoren
 - 6.1. Gütemessungen
 - 6.2. Anpassungsmessungen

Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Die meisten kommerziell hergestellten ESR-Resonatoren weisen Schlitze in ihren Metallwänden auf, um Bestrahlungen mit sichtbarem oder UV-Licht vornehmen zu können. Diese Schlitze sind so angelegt, daß keine Strombahnen unterbrochen werden und damit eine Güteminderung eintritt. Die Einstrahlung erfolgt hierbei immer senkrecht zum magnetischen Gleichfeld und kann nur bei Licht, UV- oder γ -Strahlung angewandt werden. Geladene Teilchen werden durch das herrschende Magnetfeld abgelenkt bzw. auf Kreisbahnen mit dem Radius r geführt.

Für den vorliegenden Fall der Elektronenbestrahlung wird

$$r = \frac{m_e \cdot v}{e \cdot B} \quad (1.1)$$

mit
$$v = \sqrt{2 \frac{e}{m_e} U} \quad (1.2)$$

Darin bedeuten	r	[cm]	Radius
	e	[A s]	Elektronenladung
	m_e	[V A s ⁻³ cm ²]	Elektronenmasse
	v	[cm s ⁻¹]	Elektronengeschwindigkeit
	B	[V s cm ⁻²]	magnetische Induktion
	U	[V]	durchlaufenes Potential

Um diese Ablenkung zu umgehen, werden die Magnetjoche mit einer axialen Bohrung versehen, so daß der Elektronenstrahl parallel zur Feldlinienrichtung verläuft (Fig. 1.1).

Der zu entwickelnde Hohlraum-Resonator muß daher eine seitliche Öffnung zum Eintritt der Elektronen erhalten, die genau in die Mitte der Probe führt. Dieser Spezialresonator soll neben der Bestrahlungsmöglichkeit folgende Eigenschaften aufweisen:

Arbeitsfrequenz $\omega_r = 9,2 \dots 9,3$ GHz
Modulationsfrequenz $\omega_m = 100 \dots 125$ kHz
Probenjustierung für verlustbehaftete Proben
kühlbar
evakuierbar

Die Konstruktion eines solchen Resonatortyps wirft einige Probleme auf, über die in den nachstehenden Abschnitten berichtet wird.

2. Das Meßproblem

ESR-Messungen werden aus Gründen der Empfindlichkeitssteigerung und Selektivität in Resonanzkreis-Anordnungen ausgeführt. Bei ESR-Messungen im Mikrowellenbereich bestehen die Resonanzkreise aus metallisch leitenden Hohlräumen mit stehenden Wellen. Elektronen-Spin-Resonanz-Absorption entsteht durch Übergänge zwischen ZEEMAN-Niveaus eines Energiezustandes, und die Energiedifferenz ΔE wird aus dem Feld einer Welle der Frequenz ν entnommen.

$$\Delta E = h\nu = g \cdot \mu_B \cdot H_0 \quad (2.1)$$

Darin bedeuten	h [erg s]	PLANCKsches Wirkungsquantum
	g	Aufspaltungsfaktor
	μ_B [erg G ⁻¹]	BOHRsches Magneton
	H_0 [G]	magnetisches Gleichfeld zur Aufspaltung der Energieniveaus

Eine Besonderheit des ESR-Nachweises ist die Wechselwirkung der Proben mit der magnetischen Komponenten des hochfrequenten Wechselfeldes H_1 der Frequenz ν . Das Gleichfeld H_0 muß dabei senkrecht stehen zu H_1 , das von einem Hohlraum-Resonator geliefert wird. Um möglichst empfindlich messen zu können, muß also die Probe am Ort der maximalen magnetischen Feldstärke H_1 untergebracht werden.

In der Nähe seiner Resonanzfrequenz kann ein Hohlraumresonator durch das übliche Ersatzschaltbild eines Parallelschwingkreises charakterisiert werden. Die Impedanz Z ist in dieser Analogie

$$Z = R + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) \quad (2.2)$$

Im ohmschen Anteil R sind alle Verluste zusammenfaßt, die durch Wandströme, Einkopplung der HF-Energie, Einbringen einer verlustbehafteten Probe und durch Abstrahlung entstehen.

Eine Resonanzabsorption nach Gl. (2.1) ändert das ESR-Signal durch eine Vergrößerung der ohmschen Verluste (Güteänderung), die durch die speisende Senderenergie gedeckt werden müssen. (Die gleichzeitig auftretende Frequenzverschiebung soll hier unberücksichtigt bleiben, da sie durch eine elektronische Einrichtung eliminiert wird.) Daher ändert sich auch die Impedanz Z , und diese Änderung kann mikrowellentechnisch nachgewiesen werden. Wird zusätzlich das H_0 -Feld noch mit dem Wechselfeld der Modulationsspulen $\Delta H \cdot \sin \omega_m t$ überlagert, so erscheint die Impedanzänderung ΔZ mit der Frequenz ω_m am Nachweisorgan (Bolometer, Thermistor oder Diode) und kann selektiv verstärkt werden (Steigerung der Nachweisempfindlichkeit).

3. Zur Wahl des Resonatortyps

In der Mikrowellentechnik und in der von ihr abhängigen ESR-Spektroskopie werden Wellenleitersysteme und Hohlraumresonatoren, in denen möglichst eindeutige Wellentypen fortgeleitet bzw. angeregt werden, bevorzugt. Die Wellenleiter und die von ihnen abgeleiteten Hohlraumresonatoren werden in E- und H-Typen eingeteilt, je nachdem, welche Feldkomponente in axialer Richtung auftritt (Fig. 3.1.):

E-Typen oder auch TM-Typen (transversal-magnetisch) haben eine axiale elektrische Feldstärke E_z und $H_z = 0$.

H-Typen oder auch TE-Typen (transversal-elektrisch) haben eine axiale magnetische Feldstärke H_z und $E_z = 0$.

Die Anzahl der für Spektroskopiezwecke geeigneten Hohlraumresonatoren ist begrenzt und umfaßt im wesentlichen zwei Haupttypen:

- a) Rechteck-Hohlraumresonatoren und
- b) zylindrische Hohlraumresonatoren

Der Vollständigkeit halber soll noch die Wendelleitungs-Anordnung erwähnt werden, die in manchen ESR-Experimenten auftaucht. Diese auch als Helix bezeichnete Meßzelle eignet sich besonders für Bestrahlungen und ist durch ihre Bauart sehr leicht modulierbar.

3.1. Der Rechteckresonator

Ein Rechteckresonator entsteht durch Einfügen von zwei leitenden Ebenen in einen Rechteck-Hohlleiter des Schwingungstyps H_{10} . Im einfachsten Fall genügt ein Abstand von $\lambda_H/2$, um ein resonanzfähiges Gebilde zu erhalten.

λ_H ist die Wellenlänge im luftgefüllten Hohlleiter und ist stets größer als die Wellenlänge im freien Raum. Bei der Konstruktion von Hohlraumresonatoren muß also nicht mit der Luftwellenlänge λ_0 , sondern mit der Hohlleiterwellenlänge λ_H gerechnet werden, für diese gilt

$$\frac{1}{\lambda_H^2} = \frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_{gr}^2} \quad (3.1.1)$$

Die Grenzwellenlänge λ_{gr} wird von den Hohlleiter-Dimensionen a und b bestimmt und beträgt bei der H_{10} -Welle

$$\lambda_{gr}^2 = 4 \left[\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 \right]^{-1} \quad (3.1.2)$$

m und n sind dabei ganze positive Zahlen, die den Wellenmode charakterisieren (Zahl der Halbwellen in verschiedenen Richtungen). Im X-Band (8,2 12,6 GHz) betragen die Hohlleiter-Abmessungen $a = 22,86$ mm und $b = 10,16$ mm, und der Bereich der Hohlleiterwellenlänge umfaßt 6,1 bis 3,7 cm. Die Grenzwellenlänge λ_{gr} beträgt nach Gl. (3.1.2) 45,72 mm oder $2a$.

Da die ESR-Probe mit der magnetischen Komponente in Wechselwirkung treten muß, ist diese $\lambda/2$ -Anordnung weniger geeignet, da das magnetische Feld praktisch nur an den Resonator-Kurzschlußwänden auftritt und damit schlecht zugänglich wird (Fig. 3.1.1).

Vorteilhafter ist es, wenn eine λ_H -Bauweise gewählt wird, da dann die Probe in Resonatormitte angebracht werden kann (Fig. 3.1.2). Diesen Resonatortyp bezeichnet man als H_{mnp} -Typ, und er besitzt die Resonanzwellenlänge

$$\lambda_{res} = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2}} \quad (3.1.3)$$

a und b sind hierin die Querschnittsdimensionen, c die Resonatorlänge und p die Anzahl der Halbwellen.

3.2. Der Zirkularresonator

Wird ein Hohlleiter mit Kreisquerschnitt durch leitende Ebenen kurzgeschlossen, so entsteht ein zylindrischer Hohlraumresonator. Die Höhe h dieses Zylinders muß mindestens $\lambda_H/2$ bzw. ein Vielfaches hiervon betragen. Je nachdem, ob eine H_{mn} -Welle oder eine E_{mn} -Welle vorliegt, ergibt sich eine H_{mnp} - bzw. E_{mnp} -Resonanz.

Die Formel für die Resonanzwellenlänge lautet:

$$\lambda_{res} = \frac{\lambda_{gr}}{\sqrt{1 + \left(\frac{p \lambda_{gr}}{2 h}\right)^2}} \quad (3.2.1)$$

Für die ESR-Spektroskopie haben sich zwei Untertypen von zylindrischen Hohlraumresonatoren bewährt, die beide den H-Typ aufweisen:

a) H_{11p} (Fig. 3.2.1)

b) H_{01p} (Fig. 3.2.2)

wobei sich allerdings der erstere Typ nur für Festkörper kleiner Ausdehnung oder Kristalle eignet, die auf dem Resonatorboden angebracht werden.

3.3. Die Wendelleitung

Eine Wendelleitung oder Helix stellt keinen Resonator dar, sondern ist als Mikrowellen-Verzögerungsleitung aufzufassen (Fig. 3.3.1). Die Wendelleitung verlangsamt die Phasengeschwindigkeit einer Mikrowelle sehr weit unterhalb der Lichtgeschwindigkeit c und verkürzt somit die Wellenlänge. Diese Verkürzung wird durch den Verzögerungsfaktor S definiert.

$$S = \frac{\text{Lichtgeschwindigkeit im Vakuum}}{\text{axiale Geschwindigkeit d. Mikrowelle}} \quad (3.3.1)$$

Wenn der Helix-Durchmesser nicht klein gegen die Freiraum-Wellenlänge ist, so folgt das Mikrowellenfeld den Drahtwindungen, und die Axialgeschwindigkeit wird

$$v_A = \frac{c}{S} \quad (3.3.2)$$

c Lichtgeschwindigkeit
 S Verzögerungsfaktor
 v_A Axialgeschwindigkeit

Die effektive Länge ist dann um den Faktor S größer als die geometrische Länge. Als Resultat tritt eine Konzentration der Feldenergie in der Helix auf, d. h. die magnetische Feldstärke H_1

wird ähnlich wie beim Hohlraumresonator um den Faktor S erhöht. In der Praxis konnten Verzögerungsfaktoren von $S = 100$ und bei Einbuße von Bandbreitigkeit bis $S = 1000$ erreicht werden. Der effektive Gütewert einer Helix mit der Länge X ist durch

$$Q_{\text{Helix}} = 4 \pi S \frac{X}{\lambda_0} \quad (3.3.3)$$

λ_0 Freiraumwellenlänge

gegeben.

3.4. Vor- und Nachteile der Meßzellen-Anordnungen

Für eine Typenwahl müssen Vor- und Nachteile der drei in Frage kommenden Anordnungen gegenübergestellt werden. Als wichtigste Gesichtspunkte können

- 1) Gütewert,
- 2) Probenvolumen,
- 3) Modulierbarkeit,
- 4) Bestrahlungsmöglichkeit und
- 5) Herstellung

gelten.

Die Güte ist mitbestimmend für die Nachweisempfindlichkeit bei der ESR-Spektroskopie, die nach Feher (1) durch

$$\chi_{\text{min}}'' = \frac{1}{Q_0 \eta \pi} \left(\frac{kT \Delta\nu}{2 P_0} \right)^{1/2} \quad (3.4.1)$$

gegeben ist.

Hierin bedeuten	χ_{min}''	minimale magnetische Suszeptibilität
	Q_0	Güte des unbelasteten Meßresonators
	η	Füllfaktor
	$\Delta\nu$ [Hz]	Bandbreite des Empfangssystems
	P_0 [W]	HF-Leistung am Probenort

Unter der Güte Q_0 wird allgemein das Verhältnis der mittleren pro Periode gespeicherten Energie zur innerhalb einer Periode verbrauchten Energie verstanden (2):

$$Q_0 = \omega \cdot \frac{\text{gespeicherte Energie}}{\text{verbrauchte Energie}} \quad (3.4.2)$$

bzw.

$$Q_i = \frac{2 \int H_1^2 dV}{d_i \int H_1^2 dF} \approx \frac{2 V}{d_i F} \quad (3.4.3)$$

Aus dieser Gleichung geht also hervor, daß die Güte um so größer ist, je größer das Verhältnis von Resonatorvolumen V zur Oberfläche F und je geringer die Eindringtiefe d_i der auf der Fläche F fließenden Ströme ist.

Q_i wird auch als Gütewert des unbelasteten Resonators bezeichnet, der also nur die ohmschen Verluste berücksichtigt (Fig. 3.4.1).

$$Q_i = \frac{\omega L}{R} \quad (\text{interne Güte}) \quad (3.4.4)$$

Durch Einkopplung und Abstrahlung von HF-Energie entstehen Verluste, die durch den Gütewert

$$Q_e = \frac{\omega L}{Z_0 n^2} \quad (\text{externe Güte}) \quad (3.4.5)$$

erfaßt werden.

Als belastete Güte bezeichnet man dann

$$Q_1 = \frac{\omega L}{Z_0 n^2 + R} \quad (\text{belastete Güte}) \quad (3.4.6)$$

Der Vergleich zweier X-Band-Resonatoren nach Gl. (3.4.3) vom Schwingungstyp H_{102} mit $V = 10 \text{ cm}^3$, $F = 33 \text{ cm}^2$ und H_{011} mit

$V = 55 \text{ cm}^3$ und $F = 75 \text{ cm}^2$ ergibt:

$$Q_{i102} = \frac{2}{0,7 \cdot 10^{-4}} \cdot 0,33 = 9\,400 \quad (3.4.7)$$

$$Q_{i011} = \frac{2}{0,7 \cdot 10^{-4}} \cdot 0,73 = 21\,000 \quad (3.4.8)$$

Als Resonatormaterial wurde Silber mit $d_i = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ angenommen, da eine Silberschicht auf beliebiger Unterlage mit einer Stärke von 5 - 7 μm so wirkt, als wäre der ganze Leiter aus Silber.

Die vorgenannten Gütewerte zeigen, daß die Rundresonatoren um den Faktor 2,2 besser sind als die Rechtecktypen. An 3. Stelle rangieren die Gütewerte für Helixleitungen; sie wurden von R. H. Webb (3) mit $Q_i = 5\,000$ angegeben.

Die nächste Betrachtung gilt dem Probenvolumen bzw. dem Füllfaktor η in Fehers Gleichung Gl. (3.4.1)

$$\chi_{\min}'' = K (\eta \cdot Q_0)^{-1} \quad (3.4.9)$$

wobei K die Systemkonstante für P_0 , Δv und kT darstellt. Der Füllfaktor η wird wie folgt definiert:

$$\eta = \frac{\text{gespeicherte Energie in der Probe}}{\text{gespeicherte Energie in Probe und Resonator}} \quad (3.4.10)$$

$$\text{bzw. } \eta = \frac{\int_{\text{Probe}} H_1^2 dV_P}{\int_{\text{Reson.}} H_1^2 dV_R} \quad (3.4.11)$$

V_P Probenvolumen

V_R Resonatorvolumen

Die Nachweisempfindlichkeit wächst mit dem Produkt ηQ_0 , d. h. bei gegebener Güte sollen möglichst große Probenvolumina verwendet werden. Nun ist aber η auch abhängig von der Feldverteilung im Resonator, so daß die Probenausdehnung begrenzt wird durch eine Güteminderung. Besonders Proben mit hohen dielektrischen Verlusten wie Wasser, Schwefelsäure und organische Lösungsmittel sollen nicht mit elektrischen Feldlinien in Berührung kommen, da sonst die Güte auf unbrauchbare Werte absinkt. Für die Haupttypen von Resonatoren, Rechteck H_{102} und Rund H_{011} , ergibt sich aus der Feldverteilung (Fig. 3.4.2) ein flaches Rechteck in der XY-Ebene bzw. eine Kapillare in Z-Richtung. L. G. Stoodley (4) zeigt graphisch das optimale Produkt ηQ_0 in Abhängigkeit von der Schichtdicke bzw. vom Radius der Probe. Für den H_{102} -Typ ist demnach eine Schichtdicke von 0,3 mm und für den zylindrischen Resonator ein Probenradius von 0,4 mm optimal. Kleine Abweichungen von $\pm 0,1$ mm verringern das Produkt ηQ_0 um ca. 10%.

Ein Vergleich der beiden Standardtypen H_{102} mit dem maximalen Probenvolumen von $2,2 \cdot 1 \cdot 0,03 = 0,066 \text{ cm}^3$ und H_{011} mit dem maximalen Probenvolumen $\frac{0,08^2}{4} \cdot 4 = 0,005 \text{ cm}^3$ zeigt, daß der Zylinderresonator für flüssige Proben wegen des kleineren Volumens keinen Vorteil mehr bietet.

Die Modulation der Resonatoren kann innerhalb oder außerhalb des Hohlraumresonators erfolgen. Die erstere Methode hat eine erhebliche Güteverschlechterung zur Folge, während für die Außenmodulation wegen der Eindringtiefe d_i nichtleitende oder dünne metallische Wände notwendig sind. Das hat seine Ursache in der notwendigen HF-Modulation ω_m , die wiederum durch das frequenzreziproke Rauschverhalten der Nachweisdiode bedingt ist. Die Eindringtiefe d_i ist die Tiefe unter der Oberfläche eines Leiters, bei der die Stromdichte auf den Faktor $1/e = 0,369$ abgesunken ist.

Sie beträgt für gebräuchliche Materialien (in mm)

	bei 10^5 Hz	bei 100 Hz
Messing	$5 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^1$
Aluminium	$3 \cdot 10^{-1}$	8
Kupfer	$\approx 2 \cdot 10^{-1}$	$\approx 6,6$
Silber	$2 \cdot 10^{-1}$	6,6

Würde zum Resonatorbau ein gewöhnlicher, normierter Hohlleiter mit einer Wandstärke von 1,5 (genau 1,3) mm für das X-Band verwendet werden, so wäre die Stromdichte der Frequenz 100 kHz bei Messing im Hohlleiterinnern auf $\left(\frac{1}{e}\right)^3 = \frac{1}{20}$ gesunken, bei Kupfer bzw. Silber um den Faktor 10^{-3} herabgesetzt. Die Resonatorwände müssen daher so bemessen sein, daß von außen angelegte periodische Wechselfelder mit der Frequenz ω_m ebenso am Probenort wirken wie das Mikrowellen-Wechselfeld H_1 . Daher wird eine Resonator-Wandstärke d_r , die die Bedingung

$$d_{i\omega_m} \gg d_r \gg d_{i\omega_r} \quad (3.4.12)$$

weitgehend erfüllt, angestrebt. Dabei genügt es, wenn nur der vom Wechselfeld $\Delta H \sin \omega t$ durchsetzte Teil durch eine dünne, leitende Schicht ersetzt wird.

Der Ersatz durch dünnere Wände darf nur so erfolgen, daß keine oder nur wenige Strombahnen der Wandströme unterbrochen werden, da anderenfalls eine starke Güteverschlechterung eintritt. Beim Rechteck-Resonator H_{102} muß daher die breite Seitenfläche durch

eine möglichst dünne Wand mit der Länge λ_H oder $\lambda_H/2$ ersetzt werden. Beim Rund-Resonator H_{011} bereitet das Einsetzen von Teilwänden erheblich mehr Schwierigkeiten, da auf dem Zylinder parallele Wandströme fließen. Abhilfe bringt hier die interne Modulation durch sogenannte Haarnadel-Schleifen, versilberte Quarz- oder spiralförmig ausgedrehte, versilberte Metallzylinder. Hinsichtlich der Kühlung beim Beschuß mit Elektronen ist der metallische Rechteck-Resonator besser geeignet als z. B. ein Quarz-Resonator mit dem schlecht wärmeleitenden Grundmaterial. Eine abschließende, tabellarische Gegenüberstellung der zur Diskussion stehenden Resonator-Anordnungen bringt die Tabelle 3.1.

4. Die Konstruktion des Spezial-Resonators

Das Produkt $Q \cdot V_p$ aus der Tabelle 3.1 ergibt für die drei diskutierten Resonatortypen:

H_{102}	-	1 (normiert)
H_{011}	-	0,17
Helix	-	0,70

Da für die Wendelleitung noch zu wenig Unterlagen existieren und der zylindrische Typ ein ungünstiges Probenvolumen ergibt, wurde der bewährte Rechteck-Resonator gewählt.

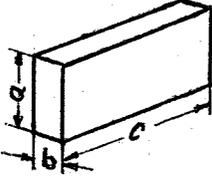
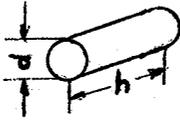
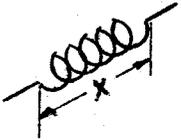
Für die Abmessungen dienten die etwas abgeänderten Grundmaße des X-Band-Hohlleiters: $a = 2,25$ cm; $b = 1,1$ cm und $L = 4,5$ cm. Mit diesen Abmessungen wird die Resonanzwellenlänge nach Gl. (3.1.3)

$$\lambda_{res} = 3,174 \text{ cm}$$

Daraus ergibt sich die Resonanzfrequenz des leeren Resonators

$$\nu_{res} = 9,445 \text{ GHz}$$

Tab. 3.1 Gegenüberstellung der drei Resonator-Anordnungen

Eigenschaften und Daten	H _{10P}	H _{01P}	Helix
			
Dimensionen	$a = 0,707 \cdot \lambda_0$ $c = p \cdot a$ ($p = 1; 2; \dots$) a im X-Band $\approx 2,2$ cm	$h = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{2}{\lambda_0}\right)^2 - 5,94\left(\frac{1}{d}\right)^2}}$ $d = 1,32 \lambda_0$, wenn $d = h$ gewählt wird d im X-Bd. $\approx 4,2$ cm	
Gütefaktor Q	1 (normiert) für H ₁₀₁ -Resonanz $Q = \frac{\lambda_0}{d_i} \cdot \frac{b}{2} \cdot \frac{(a^2 + c)^{3/2}}{c^3(a+2b) + a^3(c+2b)}$	$\approx 2,2 - 2,4$ für H ₀₁₁ -Resonanz $Q = 0,61 \frac{\lambda_0}{d_i} \cdot \frac{[1 + 0,17\left(\frac{d}{h}\right)^2]^{3/2}}{1 + 0,17\left(\frac{d}{h}\right)^3}$	$\approx 0,5$ $Q = 4\pi s \frac{x}{\lambda_0}$
Resonatorvolumen V _R	für H ₁₀₂ -Typ 10 cm ³	für H ₀₁₁ -Typ 55 cm ³	0,100 cm ³
dielektr. Probenvolumen V _P	0,065 cm ³	0,005 cm ³	0,090 cm ³
Bestrahlungsmöglichkeit	a) durch geschlitzte Stirnwand b) durch dünne Seitenwand c) in der Probenachse	a) durch geschlitzte Zylinderwand b) in der Probenachse	a) senkrecht zur Wendel b) in der Probenachse
Herstellung	a) einfach bei Verwendung von Hohlleitermat. sonst b) Fräs-, Dreh- u. Bohrarbeiten	Dreharbeiten	Wickelarbeit
Modulation	a) durch dünne Seitenwände ext. b) durch Haarnadel intern	a) durch dünne Zylinderwände b) durch Schlitze extern c) durch Haarnadel intern	extern
Sonstiges	einfachere Kühlprobleme	FM-Rauschen hat größeren Einfluß als bei Rechtecktypen. Es können Nebenmoden auftreten, z. B. $H_{011} \rightarrow E_{111}$ $H_{012} \rightarrow E_{112}$	Breitbandig, u.U. keine Frequenzregelung notwendig. Etwas inhomogenes H ₁ -Feld. E-Feld nicht räumlich vom H-Feld getrennt.

4.1. Die mechanische Ausführung

Als Ausgangsmaterial diente Elektrolytkupfer, da hiermit die geringsten Verunreinigungen zu erwarten sind. Ferromagnetische Einschlüsse können Feldverzerrungen hervorrufen, die bei hochauflösenden Proben zu schlechter Auflösung oder Liniendeformierung führen.

Der Resonatorkörper hat die Außenabmessungen 50 x 50 x 45 mm und ist mit verschiedenen Öffnungen versehen. Der eigentliche Resonatorraum mißt 22,5 x 11 x 45 mm (vergl. Fig. 4.1.1).

Die Probenöffnungen haben einen Durchmesser von 10,5 mm und kreuzen sich senkrecht mit dem Resonatorraum. Weitere Öffnungen für die Modulationsspulen und für die Bestrahlung wurden an den beiden Breitseiten vorgesehen. Diese Bohrungen mit einem Durchmesser von 21 mm sind in Resonatormitte angebracht und werden durch keramische Plättchen mit aufgedampfter Silberschicht verschlossen. Der Anpreßdruck wird durch die Modulations-Spulenkörper erreicht, die mit einem Außengewinde M 30 x 1,5 ausgestattet sind.

Zur Vakuumdichtung und zum Ausgleich des Anpreßdruckes befinden sich zwischen Spulenkörper und Keramikplättchen je ein O-Ring. Der elektrische Kontakt zwischen Resonatorwand und Keramikplättchen wird durch Einlegen einer geriffelten Silberfolie gewährleistet. Das gleiche Verfahren findet auch am Resonator-Abschluß und an der Lochblende Verwendung. Beide Platten haben Rillen eingedreht, die O-Ringe zur Vakuumdichtung aufnehmen.

4.2. Temperaturgang

Sowohl durch Wirbelstrombildung (besonders bei hohen Modulationsamplituden) als auch durch den Elektronenbeschuß tritt eine Erwärmung des Kupferresonators auf, der die Resonatorfrequenz nach tiefen Frequenzen hin verschiebt. Dieser Temperaturgang ist

$$\frac{dv_0}{dT} = -\sigma v_0 \quad (4.2.1)$$

Der lineare Ausdehnungskoeffizient σ für Kupfer beträgt $17 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, d. h. die Resonanzfrequenz wird bei 1°C Erwärmung um ca. 160 kHz tiefer liegen.

Während die von der Wirbelstromwärme herrührende Frequenzänderung sehr leicht durch die in allen ESR-Spektrometern vorhandene Frequenz-Nachführschaltung kompensiert wird, ist die Erwärmung durch das Elektronenbombardement nur durch eine Wasserkühlung klein zu halten. Durch Anschluß an einen geregelten Kreislauf (Thermostat) kann ein Temperaturgang weitgehend ausgeglichen werden.

Der Resonatorkörper ist zu diesem Zweck mit Kanälen von 3 mm Durchmesser versehen. Das Wasser tritt über eine Schlaucholive von unten in die Breitseite ein, wechselt dann wieder unten in die andere Breitseite über und verläßt den Körper ebenfalls unten an einer zweiten Olive.

4.3. Oberflächenbearbeitung

Die Bearbeitung des Resonator-Innenraumes ist von entscheidender Wichtigkeit für die Resonanzschärfe und Güte. Während die Endplatte und die Lochblende einfach durch Polieren auf eine geringe Rauhtiefe gebracht werden können, ist das beim eigentlichen Innenraum schwierig. Für ein Einzelstück lohnt es sich auch nicht, eine entsprechende Poliervorrichtung zu entwickeln, so daß dieser ohnehin schon durch zahlreiche Öffnungen verkleinerte Resonatorraum nur manuell bearbeitet werden konnte. Die notwendigen Oberflächenrauhtiefen richten sich nach der Arbeitswellenlänge und betragen z. B. nach Megla (5) (sowjetische GOST-Bestimmungen):

Tab. 4.1 Erforderliche Oberflächenrauhtiefe des Resonator-Innenraums für verschiedene Arbeitswellenlängen

Güteklasse	Rauhigkeit [μm]			für λ [cm]		
7	6,3	...	3,15	> 100		
8	3,15	...	1,60	65	...	100
9	1,60	...	0,80	17	...	65
10	0,80	...	0,40	5	...	17
11	0,40	...	0,20	1	...	5

4.4. Die Feldmodulation und die Bestrahlung

Im vorliegenden ESR-Experiment stehen sowohl die Feldrichtung der Modulation als auch die Elektronenschußrichtung zueinander parallel. Es ist daher naheliegend, die Eintrittsöffnung für das Modulationsfeld und für die Elektronen zu kombinieren. Zu diesem Zweck sind die Resonatorseitenwände durch kreisrunde Öffnungen durchbrochen. Im Idealfall soll eine solche Trennfuge parallel zu den Stromflußlinien gelegt werden. Die Fig. 4.4.1 zeigt die Möglichkeiten einer Resonator-Seitenwand-Auftrennung, die auf die Lage der Stromflußlinien Rücksicht nimmt. F. Seifert (6) zeigt, daß ohne weiteres zur kreisrunden Öffnung (Fig. 4.4.1c) übergegangen werden kann.

Die kreisförmige Resonatoröffnung wird durch Einfügen einer Keramikplatte aus Al_2O_3 geschlossen. Die geschliffene Scheibe hat die Abmessungen $25 \text{ } \emptyset \times 2 \text{ mm}$ und ist im Aufdampfverfahren mit einer ca. $10 \text{ } \mu\text{m}$ starken Silberschicht versehen.

Eine Spulenhalterung aus Aluminium dient zur Aufnahme der Modulationsspulen, die sich auf jeder Breitseite des Resonators befinden und ein Modulationsfeld durch die versilberten Keramikplatten hindurch erzeugen. Durch diese Halterung liegen auch die Modulationsspulen praktisch "im Schatten" des Elektronenbeschusses, wodurch ihre Lebensdauer erhöht wird. Die Resonatoraußenwand, die Spulenhalterung mit den Spulen sowie die Keramikplättchen sind diejenigen Teile, die dem Elektronenbeschuß ausgesetzt sind und daher materialmäßig ausgewählt werden müssen. Während bei Metallen bereits freie Elektronen und Ionen vorhanden sind und deshalb sofort mit den durch Strahlung erzeugten Ladungsträgern reagieren und eine dauernde chemische Veränderung verhindern, ist bei Isolier- und Kunststoffen mit mehr oder minder starken chemischen Änderungen bzw. Zerstörungen zu rechnen. So liegt die Strahlenresistenz des hochfrequenztechnisch sehr guten Werkstoffes Teflon sehr niedrig (10 Mrad ergeben nach (7) schwere Strahlenschäden), während z. B. Epoxydharze etwa um den Faktor 100 höher belastbar sind.

Die Modulationsspulen sind daher in die Spulenhalterung mittels Gießharz (UHU-PLUS) eingegossen, und der Elektronenstrahl tritt durch eine 10 mm starke Bohrung durch den Aluminiumkörper und durch die Spulenchse.

Die Spulendaten ergaben sich aus der Verwendung an einem "VARIAN"-ESR-Spektrometer mit 100-kHz-Feldmodulation. Zur Anpassung an einen VARIAN-Modulationsgenerator ist etwa ein $L_m = 4$ mH gefordert (Resonanzanpassung) bei einer maximalen Spulenspannung von 250 V_{eff}. Eine Einzelspule soll daher eine Induktivität von etwa 2 mH aufweisen, die sich nach folgender Beziehung errechnen läßt (8):

$$L_m = d_m \cdot n^2 \cdot A \quad [\mu\text{H}] \quad (4.4.1)$$

d_m [cm] mittlerer Spulendurchmesser
 n Windungszahl
 A Formfaktor aus $\frac{c}{d_m}$ und $\frac{1}{c}$

Diese Formel hat nur Gültigkeit, wenn die Spulenlänge l kleiner ist als der Spulendurchmesser d .

Die erforderliche Windungszahl wird dann

$$n = \sqrt{\frac{L}{d_m \cdot A}} \quad (4.4.2)$$

$$n = 480$$

Für die Unterbringung dieser Windungszahl stand eine Fläche von

$$\begin{aligned} F &= l \cdot c \\ F &= 25 \text{ mm}^2 \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

zur Verfügung.

Daraus läßt sich die maximale Drahtstärke bei 1720 Wdg/cm² zu 0,2 mm Cul-Draht bestimmen (9). Die Einzelspulen ergaben nach dem Eingießen die Werte

$$L_1 = 2,05 \text{ mH bzw. } L_2 = 1,95 \text{ mH,}$$

in Serienschaltung und im Resonator montiert genau 4 mH mit einem Gleichstromwiderstand $R = 32 \Omega$. Die Impedanz dieser Spulenordnung beträgt bei $f = 100 \text{ kHz}$:

$$Z = \sqrt{R^2 + \vec{R}_L^2} \quad (4.4.4)$$

\vec{R}_L induktiver Blindwiderstand $j\omega L$

$$Z = 2504 \Omega$$

Bei maximaler Betriebsspannung von 250 V_{eff} fließen dann

$$I_{\text{eff}} = 0,1 \text{ A}_{\text{eff}}$$

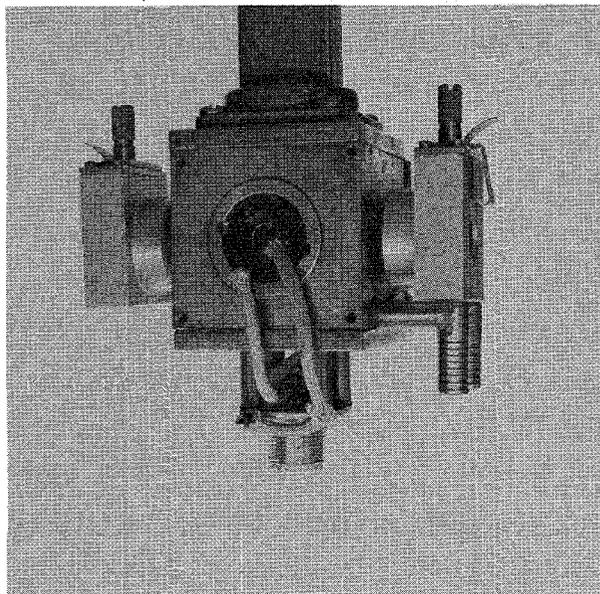
sodaß die Strombelastung den üblichen Wert von 2,5 A/mm² nicht wesentlich überschreitet und der Wert bei gekühltem Resonator vertretbar ist.

5. Meßergebnisse, Anwendung und konstruktive Verbesserungen

5.1. Meßergebnisse und Anwendung des Resonators

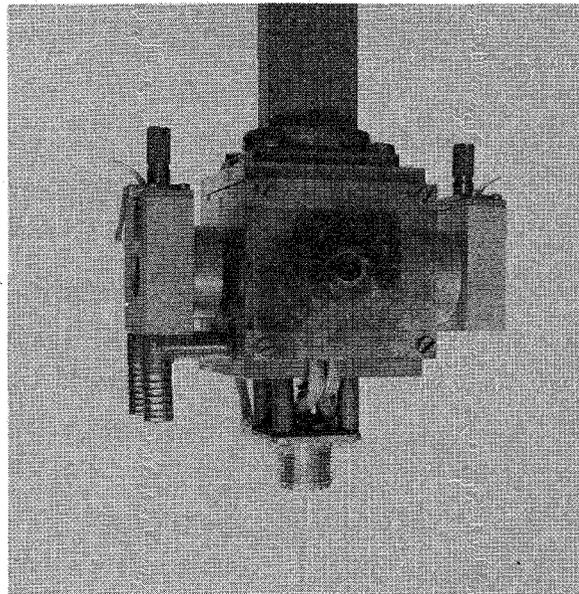
Insgesamt wurden zwei Resonator-Rohkörper für das Institut für Strahlenchemie der GfK über eine Fremdfirma angefertigt.

Die weitere Bearbeitung, insbesondere die Herstellung der Kleinteile, die Montage und die Oberflächenbearbeitung durch Polieren nach dem Aufbringen der galvanischen Überzüge erfolgte im LEM. Die folgenden Fotos zeigen den Spezialresonator.



Bestrahlungsseite mit den kommerziellen Küvetten-Justiereinrichtungen

Die Zuleitungen für die Modulationsspulen sind zum thermischen Schutz mit Glasfaser-Isolierschläuchen versehen.



Dem Strahl abgewandte Seite mit der aus Glimmer und Asbest bestehenden Haltevorrichtung zur Strahlendosismessung

Die Resonanzfrequenzen der beiden Hohlraum-Resonatoren im leeren Zustand lagen bei 9,428 GHz bzw. 9,401 GHz. Die Gütewerte wurden im einfachen "Wobbel"-Verfahren der Klystron-Signalquelle (s. Abschnitt 6) ermittelt und ergaben ein Q_1 von 3 800 bzw. 3 100. Die Unterschiede sind auf Oberflächenungenauigkeiten (Längsriefen) zurückzuführen, die bearbeitungsbedingt genau senkrecht zu den Strombahnen liegen. Der Resonator mit der höheren Güte wurde für die Arbeiten am Mellon Institute eingesetzt.

Das Projekt sah die Elektronen-Spin-Resonanz-Untersuchung von wäßrigen Lösungen im Strahlenfeld eines Bandgenerators (Van de Graaf der Fa. High Voltage) vor. Die Bestrahlungsenergie betrug hierbei 2,8 MeV und der Strahlstromfluß ca. $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Als Ergebnis wurden kurzlebige Radikale mit einer Lebensdauer $> 10^{-5}$ s gemessen und registriert (10).

Während dieser Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Sinterkeramik-Plättchen aus Al_2O_3 durch intensive Elektronenbestrahlung selbst ESR-Signale als Untergrund lieferten. Normalerweise tragen nur Verunreinigungen im Resonator selbst und in den Metallwänden zu Untergrundsignalen bei. Beim Übergang von dünnen Metallschichten auf keramische oder ähnliche Trägermaterialien scheint aber doch noch eine Wechselwirkung der paramagnetischen Verunreinigungen mit den HF-Strömen stattzufinden, obwohl die Störzonen außerhalb des eigentlichen Resonators liegen. (Die Fa. Alpha Scientific Labs.-USA - liefert einen aus Al_2O_3 bestehenden Zylinderresonator, für den sie ebenfalls einen Untergrund angibt, der eine breite Resonanzlinie bei $g = 2$ und $g = 4$ aufweist. Bei $g = 2$ erscheint außerdem eine scharfe, 10 Gauß breite Linie.)

Des weiteren stellte R. Cox (11) an elektronenbestrahltem Al_2O_3 mit hexagonalem Gitter feldrichtungs- und temperaturabhängige ESR-Linien fest.

5.2. Konstruktive Verbesserungen des Resonators

Auf Vorschlag von Herrn Dr. Eiben wurden die Keramikplättchen durch V 2 A-Bleche ersetzt und als Resonatorwände benutzt (Fig.5.2.1). Die Metallscheibe erhielt im Zentrum eine 6 mm starke Bohrung für die Bestrahlung und außerdem einen sogenannten "Kamin", damit die HF-Abstrahlverluste so gering wie möglich wurden. Um die Wirkung auf Hohlraumresonatorgüte und Eindringtiefe der Feldmodulation bei Verwendung dieser "dicken" Resonatorwände zu ermitteln, wurden eine Reihe von V 2 A-Scheiben mit unterschiedlichen Dicken sowie mit und ohne Mittelbohrung im Resonator getestet.

Bei den Gütemessungen ergaben V2A-Einsätze mit Mittelbohrung keine Verschlechterung, sondern eher eine Erhöhung der Güte-
ziffer, was aber auf individuelle Oberflächenrauheit und
Silberdicke zurückzuführen ist.

Einige gemessene Werte zeigt die Tabelle 5.1.

Tab. 5.1 Hohlraumresonatorgüte bei Verwendung von V2A-Scheiben
unterschiedlicher Ausführung als Resonatorwände

Res.-Frequ. ν_0 [MHz]	Bandbreite $\Delta\omega$ [MHz]	Q_1	Bemerkungen
9 382	6	1 560	beids. V2A mit 6 mm Bohrg., unversilbert
9 390	5	1 870	eine Seite d. Silber- folie ersetzt
9 403	3,5	2 680	beide Seiten d. Silber- folie ersetzt
9 412	4	2 350	V2A-Wände, versilbert, ohne Kontaktfolie
9 405	3,7	2 500	wie vor., mit Kontaktfol.
9 387	3,5	2 680	V2A-Wände, versilbert, mit 6 mm Bohrg.

Der Modulationshub bzw. die Eindringtiefe einer HF-Strahlung mit der Frequenz 125 kHz wurde durch eine induktive Meßsonde ermittelt. Auf einem Isolierstab befanden sich ca. 100 Wdg. eines Cul-Drahtes als kleine Meßspule mit 7 mm \emptyset , die in die Probenöffnung des Resonators eingeführt wurde und am Probenort die induzierte Spannung als Meßsignal lieferte. Die Modulationsspulen wurden hierbei mit 125 kHz, 2 V_{ss} gespeist und dabei folgende Werte gemessen:

Tab. 5.2 Am Probenort induzierte Spannung als Maß für die Eindringtiefe der Feldmodulation (Einspeisung 125 kHz, $2 V_{ss}$)
Bedingungen Meßsignalgröße

Modulationsspulen in freier Luft	80	mV_{ss}
Ohne Metallwände im Resonator	80	"
Mit Silberfolie 7 μm	25	"
V2A-Wände ohne Bohrung d = 0,23 mm	48	"
" " " " 0,33 mm	36	"
" " " " 0,44 mm	37	"
" " mit " +) d = 0,28 mm	26	"
" " " " 0,34 mm	32	"
" " " " 0,43 mm	36	"

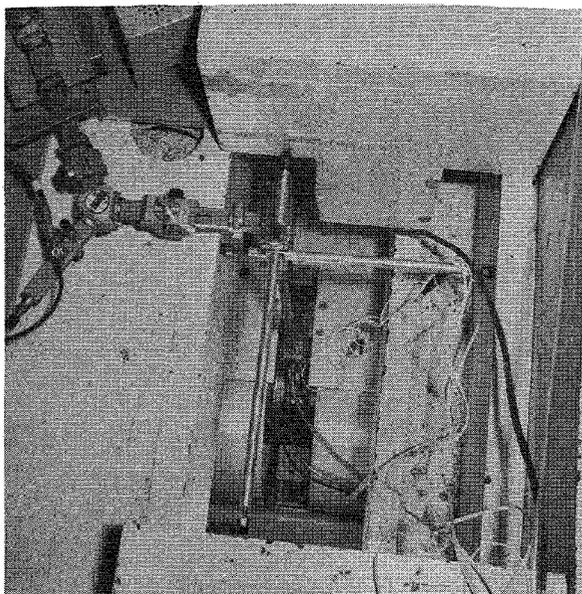
+) Alle Wände hatten einen aufgeschweißten Kamin mit einer Wandstärke von 1 mm.

Eine Vereinfachung in der Handhabung wurde auch dadurch erzielt, daß das Resonatorinnere nicht unter Vakuum stehen mußte, sondern durch ein inertes Gas, Schwefelhexafluorid SF_6 , eine störende Ionenbildung unterbunden werden konnte.

Als letzte Maßnahme wurde die Resonator-Ankopplung durch eine variable Lochblende ergänzt, d. h. durch einen induktiv wirkenden Stift die Anpassung an die unterschiedlichen Arbeitsbedingungen erleichtert.

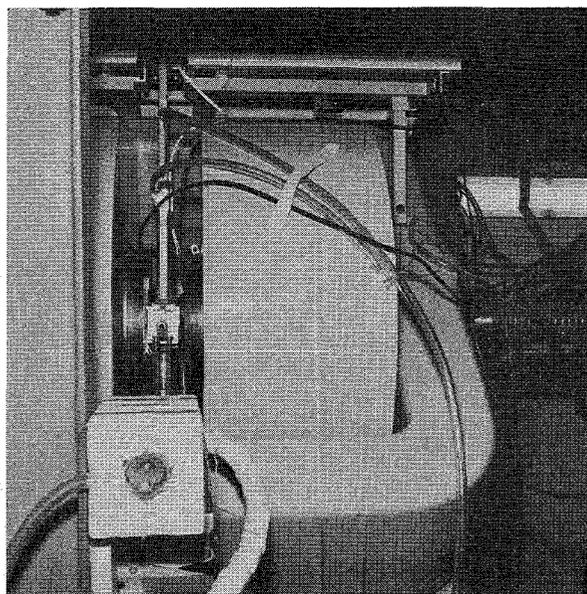
5.3. Änderungen für die Benutzung in der GfK

Die Aufgabenstellung für den zweiten Resonator, der die gleichen Änderungen erhielt und an dem auch die vorstehenden Messungen durchgeführt wurden, war ähnlich zu der am Mellon Institute, USA, benutzten Version. Für die Elektronenbestrahlung wurde jedoch ein Elektronen-Linearbeschleuniger der Fa. VARIAN, Modell V 7700, im Institut für Strahlentechnologie der Bundesanstalt für Lebensmittelfrischhaltung benutzt. Magnet mit Mikrowellenbrücke und Resonator befanden sich hierbei in einem Bestrahlungsbunker und waren durch ca. 12 m lange Versorgungsleitungen und Signalkabel mit dem ESR-Spektrometer, Typ AEG, verbunden.



Anordnung der AEG-Mikrowellenbrücke im oberen Raum des Beschleuniger-Bunkers

Die Wellenleiter-Zuführung zum Spezialresonator erfolgt durch eine Öffnung in der Beton-Abschirmung.



Anordnung des Spezialresonators im AEG-20cm-Magnet

Die Probenflüssigkeit wird waagrecht durch eine Flachküvette geleitet und bestrahlt. Auf der linken Seite des Resonators ist noch die Auffänger-Elektrode zur Strahlendosismessung zu erkennen.

Die Modulationsspulen, die beim ersten Resonator für das USA-Programm zum Anschluß an ein VARIAN-ESR-Spektrometer ausgelegt waren, mußten hier mit einer anderen Induktivität versehen werden. In einem Wickelraum von je 30 mm^2 wurden jeweils 100 Wdg. Culdraht mit einem Durchmesser von $0,45 \text{ mm}$ untergebracht, die in Serienschaltung und in der Spulenhaltung aus Aluminium eingegossen eine Induktivität von $160 \mu\text{H}$ aufwiesen.

Die endgültige Ausstattung des zweiten Resonators erfolgte mit V2A-Plättchen der Wandstärke $0,43 \text{ mm}$. Mit dem im Abschnitt 6 angegebenen Meßverfahren (Fig. 6.1.1b) ergaben sich folgende Meßwerte:

- | | |
|--------------------------|--|
| 1) kritische Kopplung | $Q_1 = 4\ 500$ (mit Schiebeschraubentransformator) |
| 2) " " | $Q_1 = 3\ 750$ (mit Lochblende) |
| 3) unterkritische Koppl. | $Q_1 = 4\ 000$ |
| 4) überkritische " | $Q_1 = 3\ 000$ |

Der Modulationsdurchgriff betrug $36 \text{ mV}_{\text{SS}}$. Zum Vergleich sei ein normaler AEG-Resonator mit keramischen, versilberten Wänden angeführt, der bei gleichen Einspeiswerten einen Durchgriff von $55 \text{ mV}_{\text{SS}}$ erbrachte.

6. Messungen an den Hohlraumresonatoren

6.1. Gütemessungen

Von den zahlreichen Verfahren zur Gütebestimmung an Mikrowellen-Hohlraumresonatoren sollen hier nur die Methoden erläutert werden, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Die Güte eines Resonators ist bestimmt durch:

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (6.1.1)$$

wenn ω_0 die Resonanzfrequenz und $\Delta\omega$ die Breite der Resonanzkurve bei halber Leistung bedeutet (bei Spannungsmessung $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707$, wenn bei Resonanz = 1).

Da Nachweisdetektoren bei Mikrowellenleistungen $< 5 \cdot 10^{-5} \text{ W}$ streng quadratisch anzeigen, genügt zur Gütebestimmung die Messung des Diodenstromes bei zwei Nachbarfrequenzen, bei denen der Zeigerausschlag auf die Hälfte zurückgegangen ist. Bei einer Resonanzfrequenz ω_0 von 10 000 MHz (X-Bd.) und einem Q-Wert von z. B. 5 000 wäre also eine Halbwertsbreite von 3 MHz zu messen, die gerade noch mit einfachen, handelsüblichen Frequenzmessern aufzulösen sind. (Beispiel: HP-Frequency meter model 532 B im X-Bd. Bereich: 8,2 - 12,4 GHz; totale Genauigkeit 0,08%, Skalengenauigkeit 0,05% und Skalenteilung 5 MHz.)

Keine Steigerung der Genauigkeit bringt das "Wobbel"-Verfahren, es hat jedoch den Vorteil, daß die Resonanzkurve auf einem Oszilloskopenschirm sichtbar gemacht wird und evtl. Eingriffe am Meßobjekt sofort sichtbar sind. Den Meßaufbau zeigt die Fig. 6.1.1a. Als Mikrowellensender dient ein Reflexklystron, Typ 2 K 25, dessen

Frequenz moduliert wird. Eine Frequenzmodulation läßt sich beim Reflexklystron sehr leicht dadurch erreichen, daß der Reflektor-Gleichspannung eine Wechselspannung überlagert wird. Die Höhe der überlagerten Spannung bestimmt den Frequenzhub, und es werden für 1 MHz Frequenzabweichung etwa 0,3 V benötigt. Ein Stelltrafo am 50 Hz-Netz liefert die Modulationsspannung für die Reflektorelektrode.

Die frequenzmodulierte Mikrowellenenergie gelangt über einen Einweg-Hohlleiter E und ein Dämpfungsglied D zu einer Mikrowellenbrückenschaltung, bestehend aus einem Doppel-T-Glied (auch magisches T-Glied genannt), einem Absorber A, einem Nachweisdetektor D_s und dem Testobjekt. Zwischen Abschwächer und Brücke befindet sich ein Richtkoppler R_1 mit Frequenzmesser vom Absorptionstyp.

Bei genügend starker Modulation an der Reflektorelektrode tritt an der Nachweisdiode D_{s1} eine Spannung auf, die der Modekurve, d. h. der Schwingkurve des Klystrons entspricht, oder anders ausgedrückt, die Leistung über der Frequenz darstellt. Bei synchroner Zeitablenkung ergibt sich daher ein getreues Abbild der Modekurve, und es kann mit einem Absorptions-Frequenzmesser die Mittenfrequenz festgestellt werden.

Eine Spannungsänderung an der Reflektor-Elektrode hat nur eine kleine Frequenzänderung zur Folge (5 - 50 MHz), während für Abstimmzwecke jedoch ein Bereich von einigen 100 MHz benötigt wird, der nur mechanisch erreicht werden kann, indem der Hohlraum des Klystrons deformiert wird und sich somit die Eigenfrequenz ändert.

Die Klystronfrequenz wird also so lange grob verändert, bis in der Modekurve eine Einsattelung, hervorgerufen durch das Meßobjekt, eintritt. Die Breite dieser Einsattelung stellt optisch schon eine qualitative Prüfung dar, die dann durch das Ausmessen mit dem Absorptionsfrequenzmesser quantitativ abgeschlossen wird. Es ist auch möglich, die Frequenzmessung durch eine eigene Diode D_{s2} erfolgen zu lassen und das Ergebnis auf einen Zweikanal-Oszillografen zu betrachten. (Durch die Frequenzmodulation ist auch die Resonanzkurve des verwendeten Frequenzmessers zu sehen, und

ihre Spitze stellt den Frequenzwert dar, der jeweils abgelesen wird.)

Fig. 6.1.1b zeigt eine aufwendigere Methode, die aber auch genauere (relative) Ergebnisse liefert, da die Halbwertsbreite $\Delta\omega$ an einem Meßsender oder Eichgenerator abgelesen wird. Bei diesem Verfahren wird die Mikrowellenfrequenz ω_k amplitudenmoduliert, und zwar durch die Diode D_m im ersten Brückenteil. Die Arbeitsweise beruht auf dem Abgleich der beiden Arme 2 und 3, so daß von der im Arm 1 eingespeisten Mikrowellenenergie im 4. Arm nur ein verschwindend kleiner Bruchteil auftritt. Wird jetzt die Diode D_m mit einer HF-Spannung von ca. 0,5 - 1 V beaufschlagt, so ändert sich ihre Impedanz im Takte der HF-Wechselspannung und am Arm 4 erscheint die reflektierte, modulierte Mikrowellenenergie. Der Ausgang des 1. magischen T-Gliedes liefert also eine Mikrowellenfrequenz mit Seitenbändern, die im Abstand der Modulationsfrequenz ω_m erscheinen. Mit dem Kurzschlußschieber K lassen sich die Seitenbänder auf maximale Intensität bringen, wobei der Träger zum Teil oder ganz entfällt. Auf dem Sichtgerät zeigen sich dann neben der Resonanzkurve Eichmarken, deren Abstand von der Frequenz ω_k abhängen ($\omega_k \pm n \omega_m$). Mit einer veränderlichen Frequenz ω_m lassen sich jetzt die Eichmarken so verschieben, daß sie dem Halbwertsabstand entsprechen; die Genauigkeit dieser Bestimmung hängt dabei von der Präzision der Meßsender-Skaleneichung ab.

6.2. Anpassungsmessungen

Unter Anpassung wird in der Leitungs- und Hohlraumresonator-technik verstanden, daß sich in Leitungen, Hohlleitern, Verbindungselementen und Bauteilen nur Wellen in einer Richtung, d. h. vom Generator zum Verbraucher, fortpflanzen.

Damit gilt ein Bauteil, z. B. ein Resonator, als angepaßt, wenn er beim Anschluß an einen Wellenleiter keine Reflexionen hervorruft ($Z_1 = R$ in Fig. 6.2.1). Treten Reflexionen durch Fehlanpassung auf, so äußert sich dies durch eine rücklaufende Welle, deren Feldstärkenverhältnis $\frac{E_{\min}}{E_{\max}}$ ein Maß für die Anpassung ist:

$$\frac{E_{\min}}{E_{\max}} = \frac{R}{Z_1} = m \quad (6.2.1)$$

m Anpassungsmaß
(Werte von 0 bis 1)

Die reziproke Größe

$$\frac{E_{\max}}{E_{\min}} = \frac{Z}{R} = s \quad (6.2.2)$$

ist das Stehwellenverhältnis (standing wave ratio) oder der Welligkeitsfaktor mit Werten von 1 bis ∞ .

Als dritte Definitionsgröße ist der ortsabhängige Reflexionsfaktor

$$r = \frac{Z - Z_1}{Z + Z_1} \quad (\text{komplex}) \quad (6.2.3)$$

zu nennen, der bei Resonanz reell ($Z=R$) ist

$$|r| = \frac{R - Z_1}{R + Z_1} = \frac{1 - m}{1 + m} = \frac{s - 1}{s + 1} \quad (6.2.4)$$

Zur Anpassung des Testobjektes, d. h. des Resonators, an die Mikrowellenbrücke diente entweder die bereits erwähnte veränderliche Lochblende oder ein Anpaßtransformator S (Schiebeschraubentransformator) zwischen Ausgang 3 des Doppel-T-Gliedes und dem Testobjekt. Der Anpaßtransformator stellt ein Korrektionsglied dar zur Anpassung von Impedanzen im Stehwellenbereich bis 20, während die Lochblende eine ähnliche Wirkung durch einen in der Lochnähe befindlichen Metallstift aufweist.

Wie bei herkömmlichen Schwingkreisen aus diskreten Bauelementen gibt es auch bei Hohlraum-Resonanzkreisen verschiedene Arten der Ankopplung:

- a) unterkritische Ankopplung
- b) kritische "
- c) überkritische "

Die Wobbel-Methode gestattet, diese Ankopplung auf dem Oszillografenschirm zu verfolgen, indem vom herausgedrehten Stift sowohl von der Lochblende als auch vom Schiebeschraubentransformator ausgegangen wird. Die Einsattelung der Modekurve durch das Testobjekt ist jetzt nur sehr gering und die Ankopplung lose, d. h. die Ankopplung befindet sich im unterkritischen Zustand. Beim Eindrehen der Stifte (entweder am S.S.T. oder an der Lochblende) senkt sich die Einsattelspitze und nähert sich der Nulllinie des Oszillografen. Die kritische Ankopplung ist dann erreicht, wenn die Nulllinie berührt wird; ein weiteres Eindrehen der Stifte hat zur Folge, daß sich die Einsattelung wieder von der Nulllinie entfernt und als sichtbarstes Zeichen eine Verbreiterung der Resonanzkurve festzustellen ist. Nun ist die überkritische Ankopplungsphase eingetreten, die auch den Gütefaktor erheblich verschlechtert.

Die Stärke der Ankopplung äußert sich außerdem durch einen unterschiedlichen Reflexionsfaktor r , der bei Resonanz immer reell ist. Wird die Generatorfrequenz ω_k geändert oder der Resonator verstimmt, so wirkt er als komplexer Abschlußwiderstand auf den vorgeschalteten Wellenleiter. Je nach Frequenzabweichung erscheint zusätzlich zum reellen Widerstand ein kapazitiver bzw. induktiver Blindwiderstandsanteil, der z. B. aus einem Smith-Diagramm entnommen werden kann.

Die Anwendung des Smith-Diagramms setzt die Verwendung einer Meßleitung voraus; da aber im ESR-Spektrometer mit fester Frequenz gearbeitet wird und beide Frequenzen ω_k und ω_0 durch eine elektronische Regelschaltung auf einem konstanten Wert gehalten werden, interessiert nur die Ankopplung im Resonanzfall, für den eine oszillografische Beobachtung vollauf genügt. Der Vollständigkeit halber sind aber die drei Koppelzustände in einem Kreisdiagramm - Fig. 6.2.1 - erläutert.

Das Kreisdiagramm enthält orthogonale Kurvenscharen für die reellen (normierten) Widerstände, der (normierten) Blindwider-

stände sowie konzentrische Kreise für den Welligkeitsfaktor s bzw. den Anpassungsfaktor m . Den Mittelpunkt bildet der Betrag des Reflexionsfaktors $|r| = 0$ oder das Stehwellenverhältnis $s = 1$, während der Radius des Einheitskreises dem Betrag des Reflexionsfaktors $|r| = 1$ entspricht. Eine erschöpfende Erläuterung des Kreisdiagrammes würde hier jedoch zu weit führen. Wie aus dem Smith-Diagramm (Fig. 6.2.1) entnommen werden kann, gilt bei kritischer Kopplung die Kurve A, die bei Resonanz das Stehwellenverhältnis $s = 1$ ($|r| = 0$) aufweist und reell ist. Bei unterkritischer Ankopplung schneidet der Kreis die reelle Achse bei $s < 1$ und bei überkritischer Kopplung bei $s > 1$. Bei Abweichung von der Resonanzfrequenz erscheinen komplexe Widerstände, die auf den entsprechenden Kreisen liegen. Der Koppelgrad eines Hohlraumresonators wird außerdem durch den Quotienten interne Güte/äußere Güte bestimmt und mit Kopplungsfaktor β bezeichnet.

$$\beta = \frac{Q_i}{Q_e} = \frac{\frac{\omega L}{R}}{\frac{\omega L}{Z_0 n^2}} = \frac{Z_0 n^2}{R} \quad (6.2.5)$$

Damit wird für

$$1.) \text{ die kritische Kopplung } \beta = 1; \quad Q_1 = \frac{Q_i}{2} \quad (6.2.6)$$

$$2.) \text{ die überkrit. } \quad " \quad \beta = > 1; \quad Q_1 = \frac{Q_i}{(1+s)} \quad (6.2.7)$$

$$3.) \text{ die unterkrit. } \quad " \quad \beta = < 1; \quad Q_1 = \frac{Q_i}{(1 + \frac{1}{s})} \quad (6.2.8)$$

Für die im Smith-Diagramm als Beispiel eingezeichneten s -Werte ergeben sich dann für die belasteten Gütewerte:

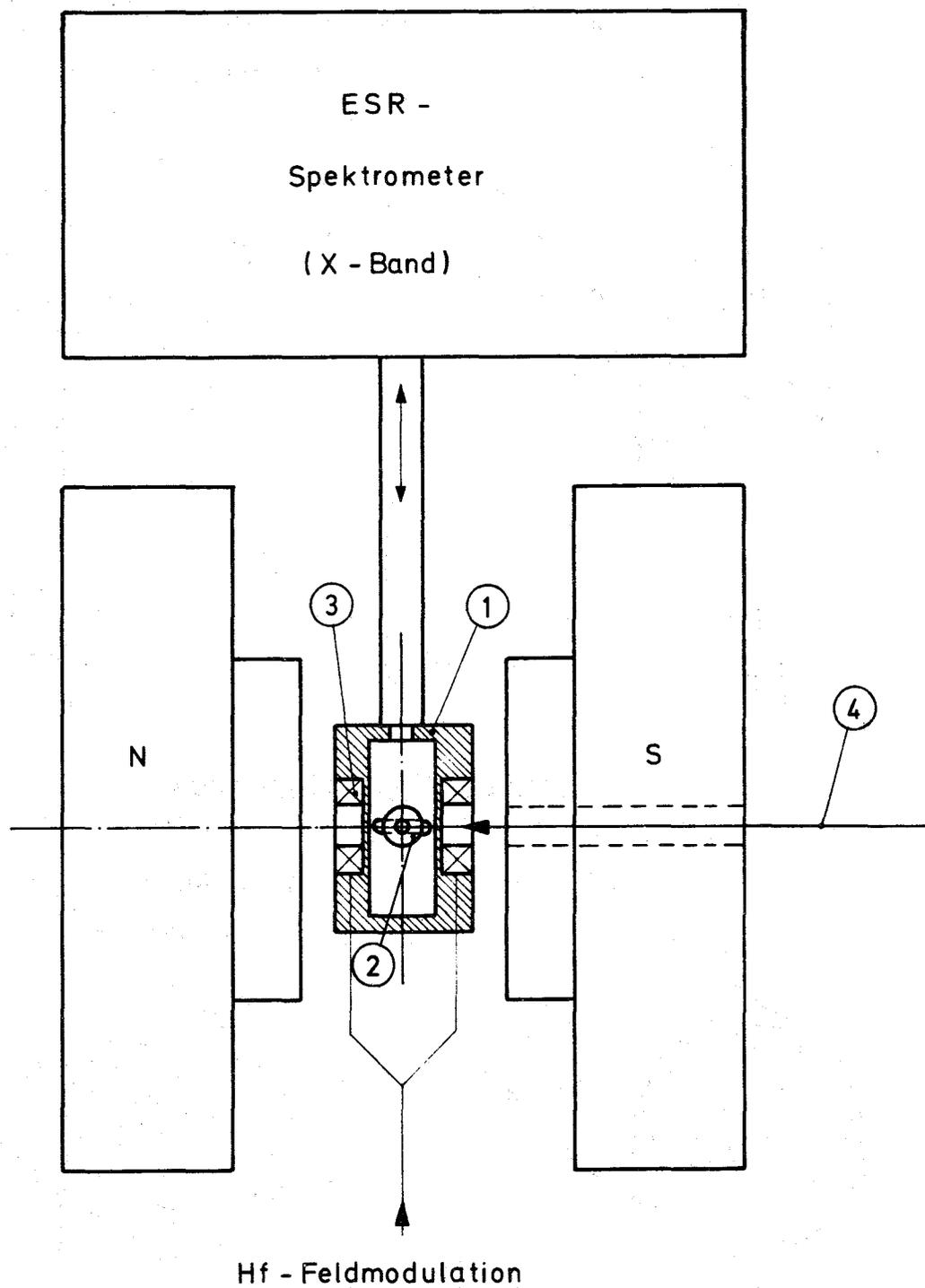
$$Q_1' = \frac{Q_i}{2} \quad \text{für kritische Kopplung}$$

$$Q_1'' = \frac{Q_i}{3} \quad \text{für unter- bzw. überkritische Kopplung,}$$

d. h. den besten Gütewert liefert die kritische Ankopplung.

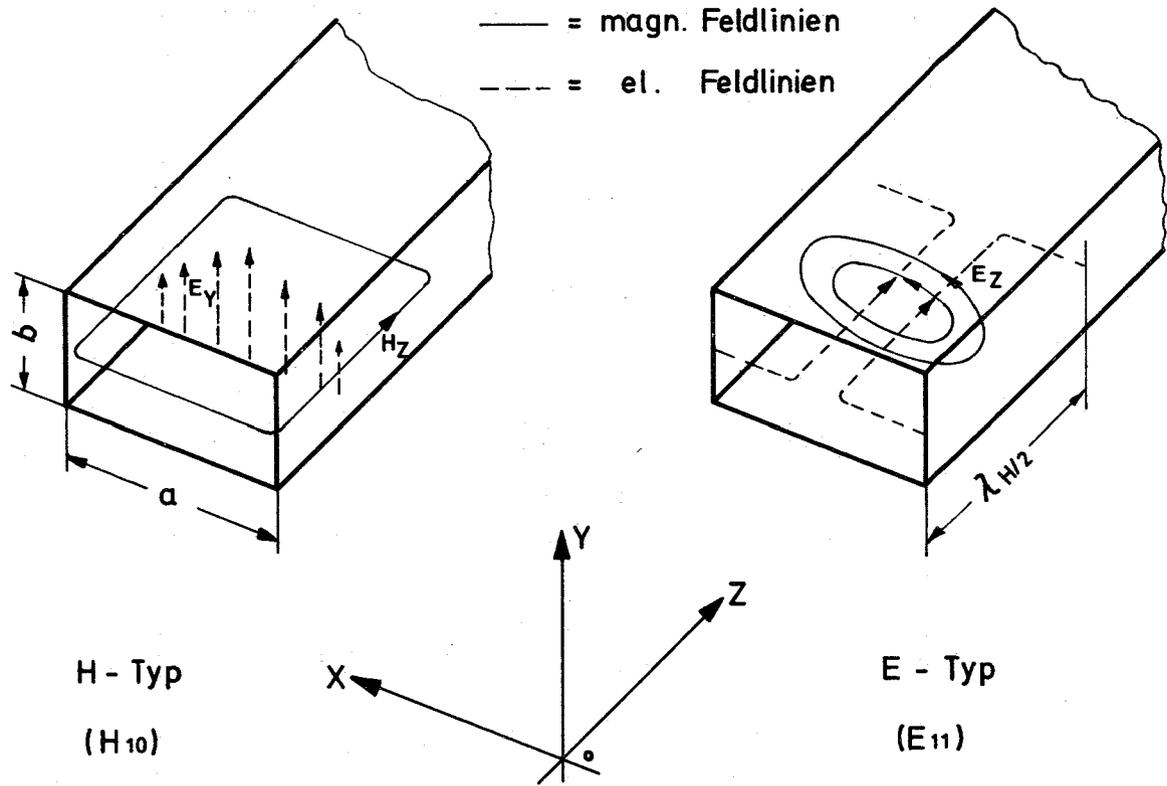
Literaturverzeichnis

- (1) Feher, G.
Sensitivity Considerations in Microwave Paramagnetic Resonance Absorption Techniques
Bell Syst. Techn. J. 36 (1957) S. 449 - 484
- (2) Schoffa, G.
Die Meßresonatoren
In: Elektronenspinresonanz in der Biologie. Karlsruhe: G. Braun 1964. Abschnitt 3.4., S. 56 - 62
- (3) Webb, R. H.
Use of Travelling Wave Helices in ESR and Double Resonance Spectrometers
Rev. Sci. Instrum. 33 (1962) S. 732 - 737
- (4) Stoodley, L. G.
The Sensitivity of Microwave Electron Spin Resonance Spectrometers for Use with Aqueous Solutions
J. Electronics & Control 14 (1963) S. 531 - 546
- (5) Megla, G.
Dezimeterwellentechnik
Stuttgart: Berliner Union 1962
- (6) Seifert, F.
Measurement of the Microwave Faraday Effect in Low Resistive Semiconductors
Wien, Institut für Hochfrequenztechnik der Universität.
Techn. Report Nr. V 16, 1964
- (7) Barzynski, H.
Die Wirkung ionisierender Strahlung auf chemische Systeme
BW 1054. Hrsg. vom VDI-Bildungswerk, Düsseldorf
- (8) Induktivitätsformeln für ein- und mehrlagige Spulen Ind 21/22
Funkschau 29 (1957) S. 1021 - 1024 = Funktechnische Arbeitsblätter 11.1957
- (9) Drahttabellen Wk 12
Funkschau 30 (1958) S. 147 - 150 u. 231 - 232 = Funktechnische Arbeitsblätter 2.1958 und 3.1958
- (10) Eiben, K.; Fessenden, R. W.
ESR Studies of Transient Radicals in Aqueous Solutions
(wird veröffentlicht)
- (11) Cox, R.
ESR of Triplet State Trapped Hole Pairs in Irradiated Al₂O₃
In: Colloque Ampere XIV. Amsterdam: North-Holland Publishing Co. 1967. S. 279 - 281

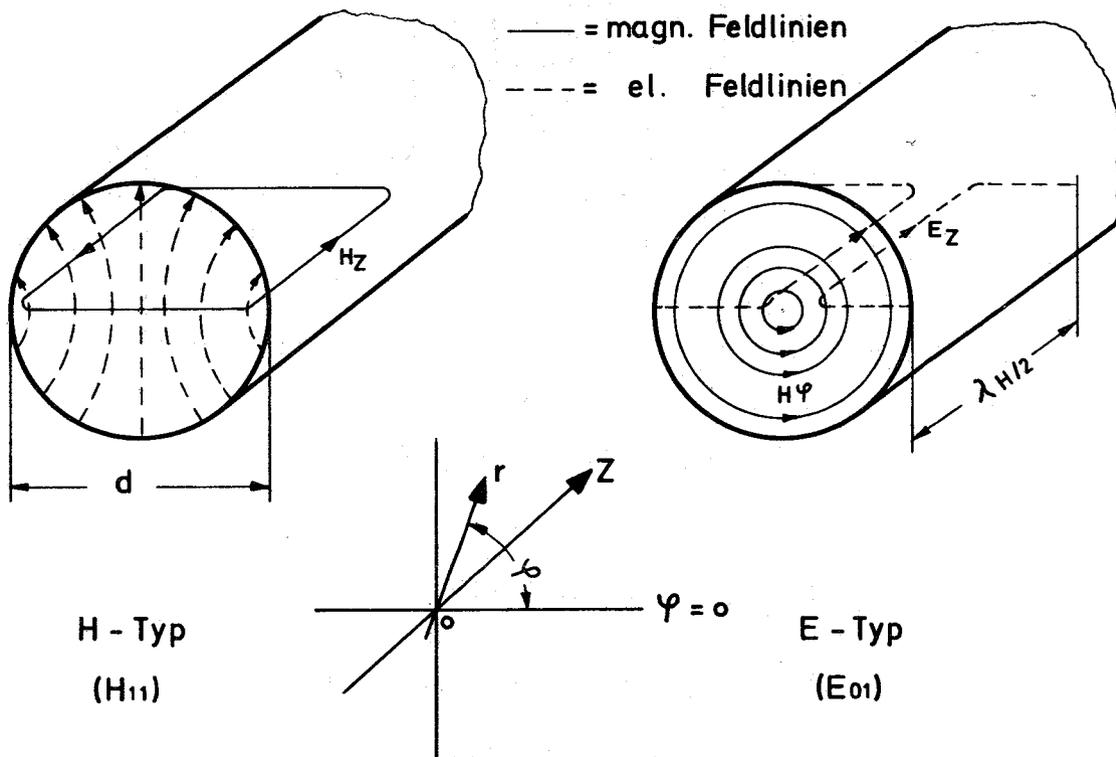


- ① Hohlraumresonator
- ② ESR - Probe in Flachküvette
- ③ Modulationsspulen
- ④ Elektronenstrahl

Fig. 1.1 Die Meßanordnung

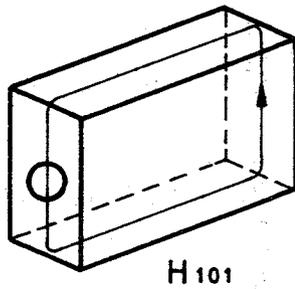


a) Rechteckige Hohlleiter

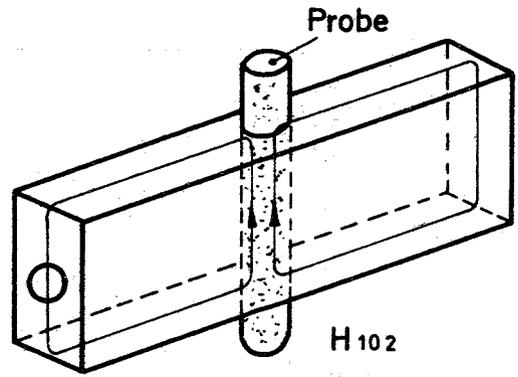


b) Kreisrunde Hohlleiter

Fig. 3.1 Wellenleiter systeme



H₁₀₁

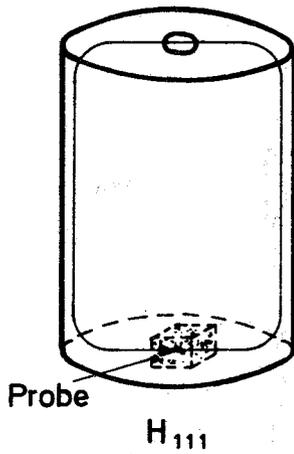


H₁₀₂

Rechteckresonatoren

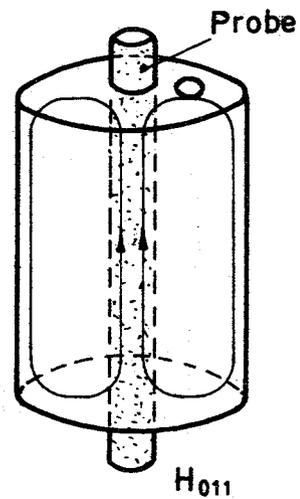
Fig. 3.1.1

Fig. 3.1.2



Probe

H₁₁₁



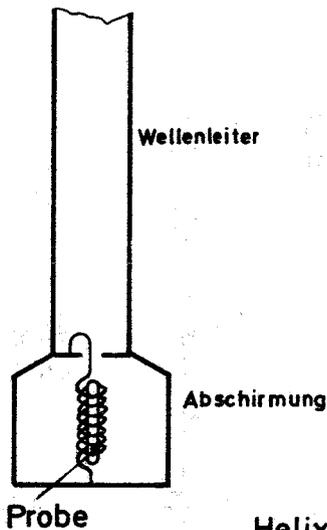
H₀₁₁

Rundresonatoren

Fig. 3.2.1

Fig. 3.2.2

Anordnung

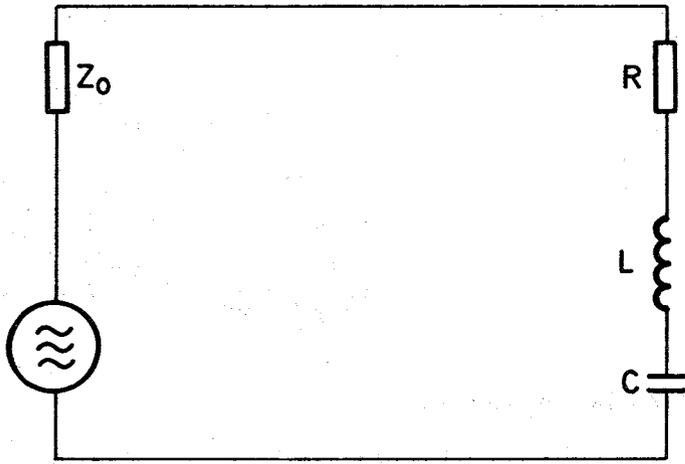


Feldverteilung

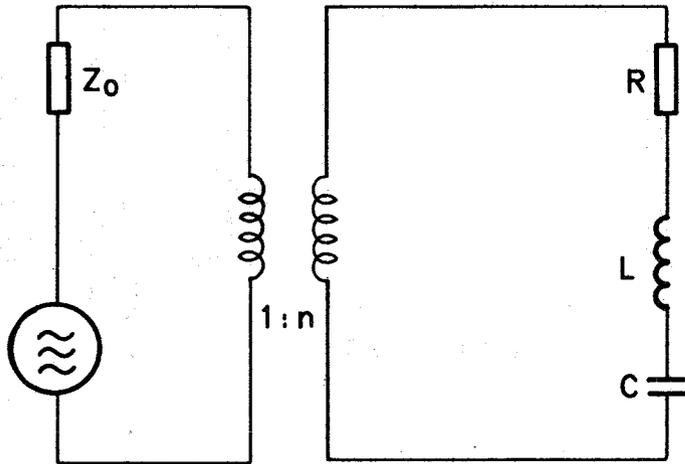


Helix - Leitung Fig. 3.3.1

Fig. 3.1.1...3.3.1 Meßzellen für die ESR - Spektroskopie



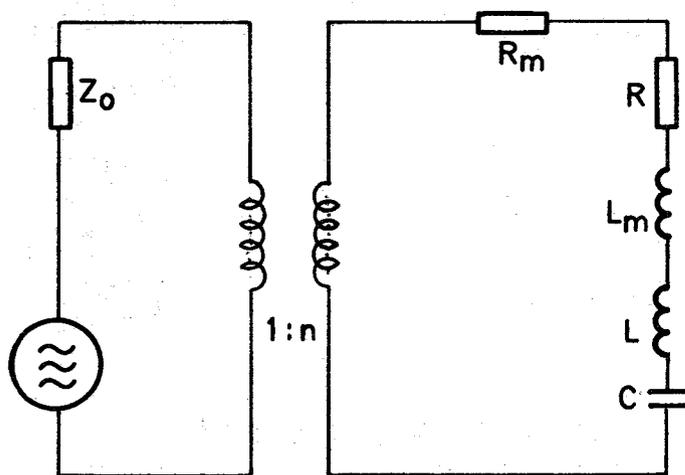
$$Q_i = \frac{\omega L}{R}$$



$$Q_e = \frac{\omega L}{Z_0 \cdot n^2}$$

$$Q_L = \frac{\omega L}{(Z_0 n^2) + R}$$

(bei magn. Resonanz)



$$Q_m = \frac{\omega L}{R_m}$$

= durch Frequenzregelung
 eliminiert

$$Q_r = \frac{\omega L}{(Z_0 n^2) + R + R_m}$$

Fig. 3.4.1 Ersatzschaltung eines Hohlraumresonators

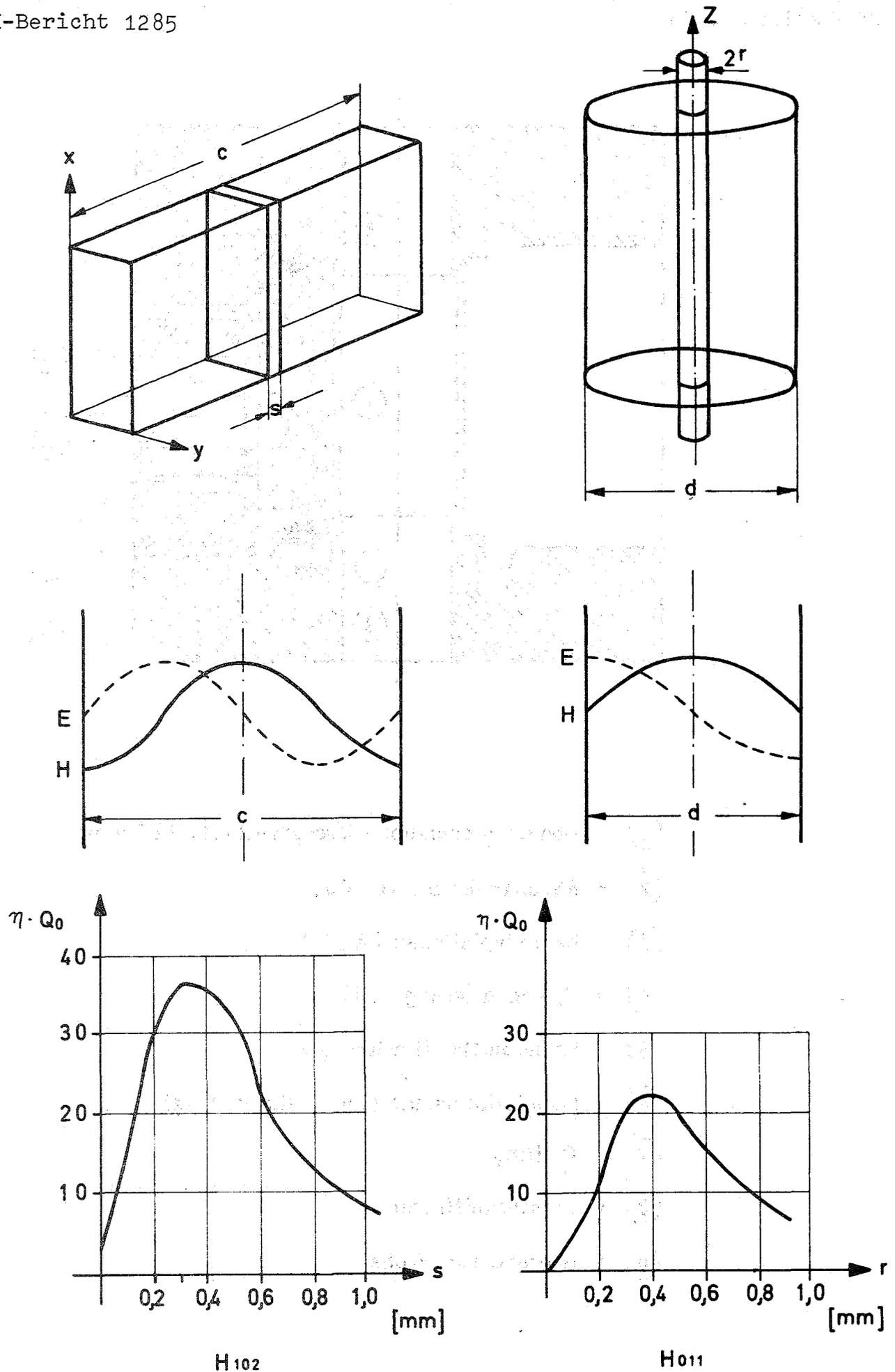
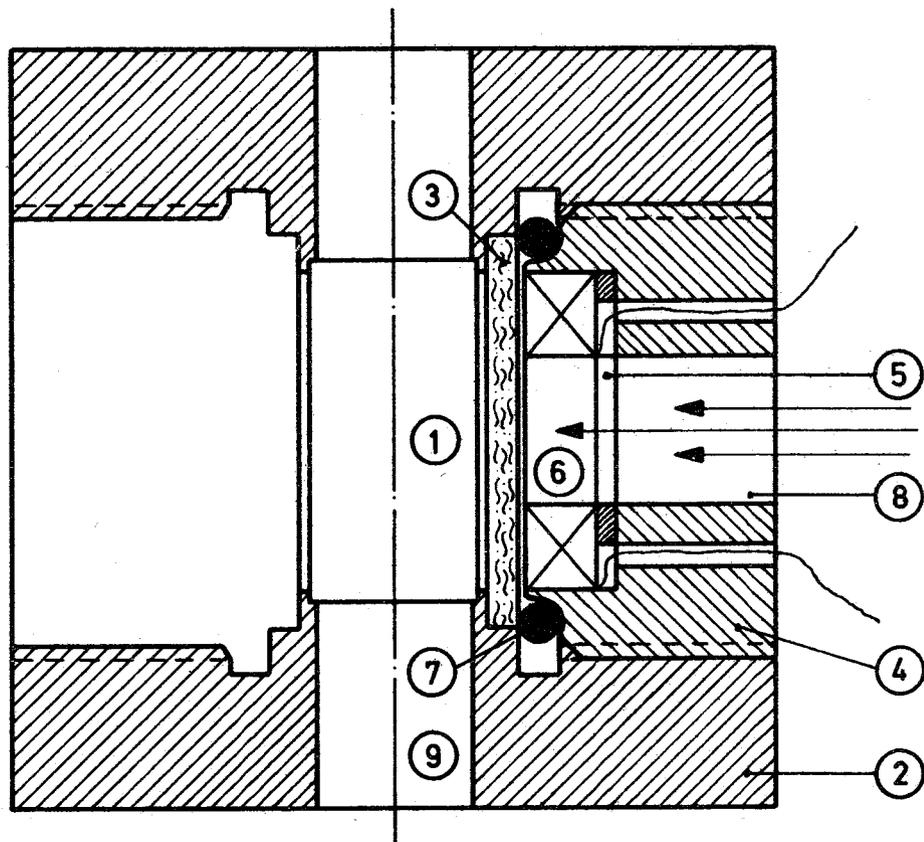
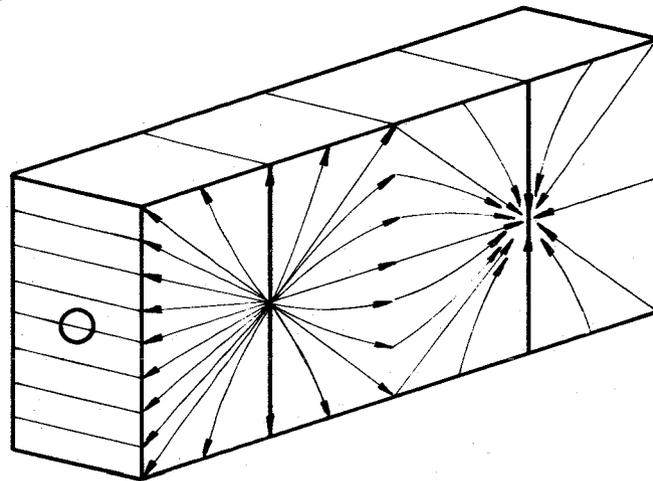


Fig. 3.4.2 Feldverteilung u. optimales Probenvolumen in Resonatoren



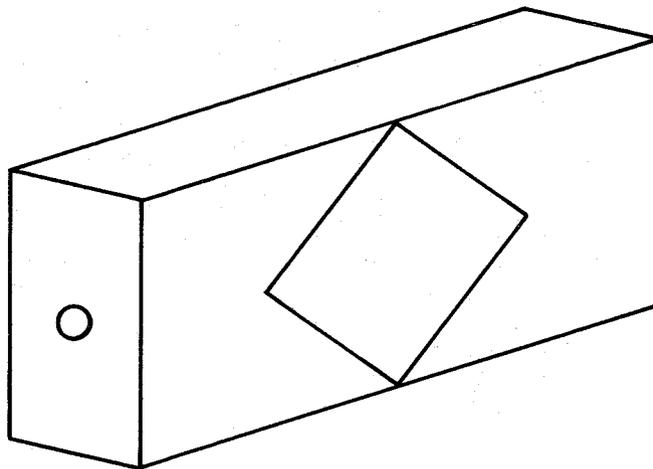
- ① = Hohlraumresonator - Querschnitt (11 x 22,5 mm)
- ② = Resonatorkörper (E - Cu)
- ③ = Keramikplättchen ($Al_2 O_3$)
- ④ = Spulenhalterung (Al)
- ⑤ = Isolierplatte (Hartpapier)
- ⑥ = Modulationsspule (CuL in Epoxydharz)
- ⑦ = O - Ring
- ⑧ = Einstrahlöffnung
- ⑨ = Bohrung für Probe

Fig. 4.1.1 Aufbau des Resonators H102

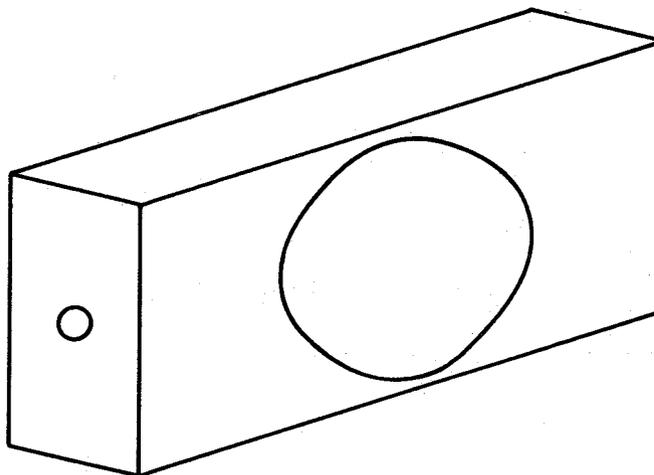


Stromflußlinien im H_{102} -Resonator

(a)

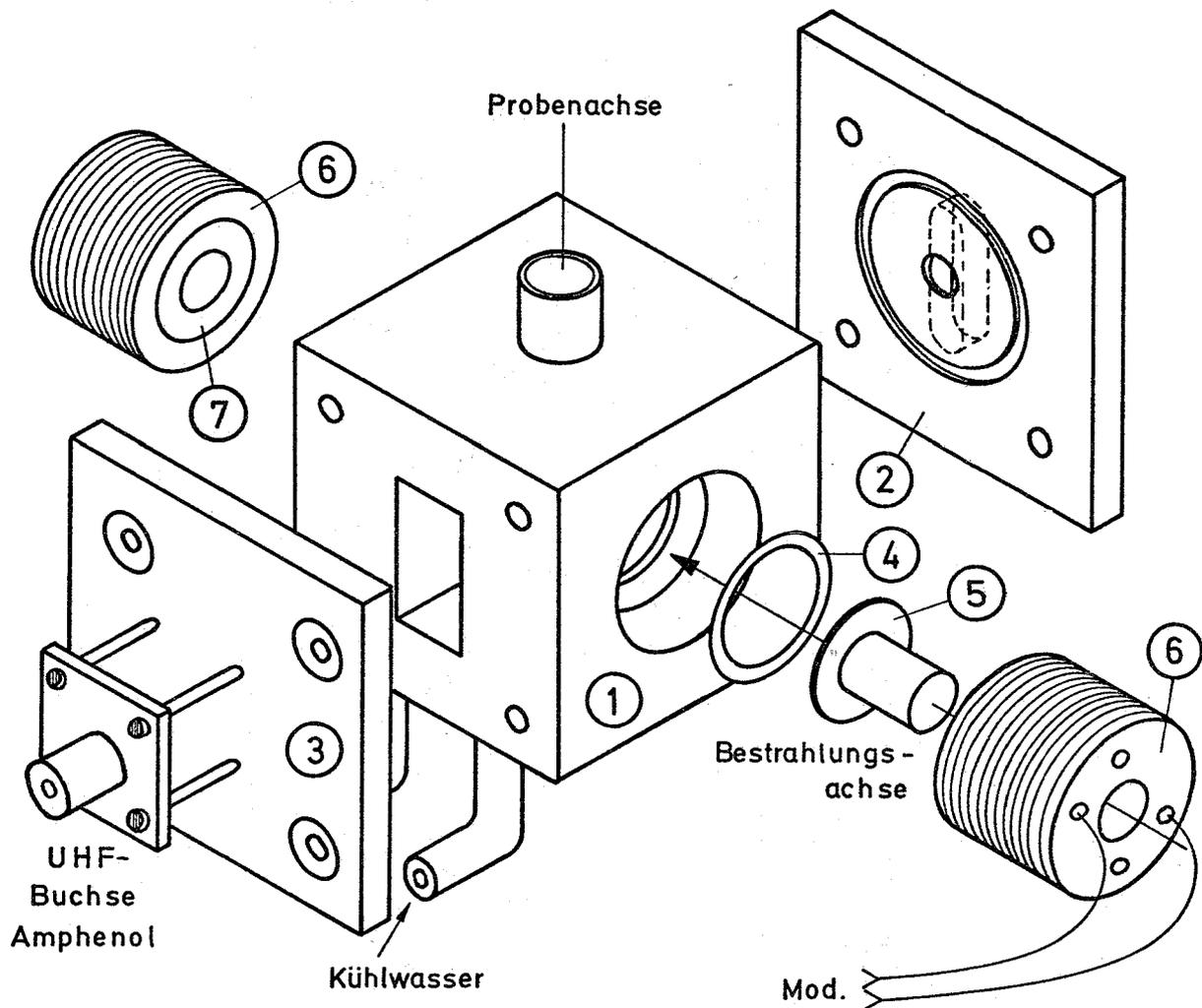


(b)



(c)

Fig. 4.4.1 Anordnung von Ersatzwänden zur Modulation und Bestrahlung



- ① = Resonatorkörper
- ② = Lochblende
- ③ = Endplatte mit Mod.-Buchse
- ④ = Kontaktfolie - Ring
- ⑤ = Resonatorwand mit Kamin
- ⑥ = Metalleinsatz mit Modulationsspulen
- ⑦ = Modulationsspule

Fig. 5.2.1 Aufbau des Bestrahlungs - Resonators H₁₀₂

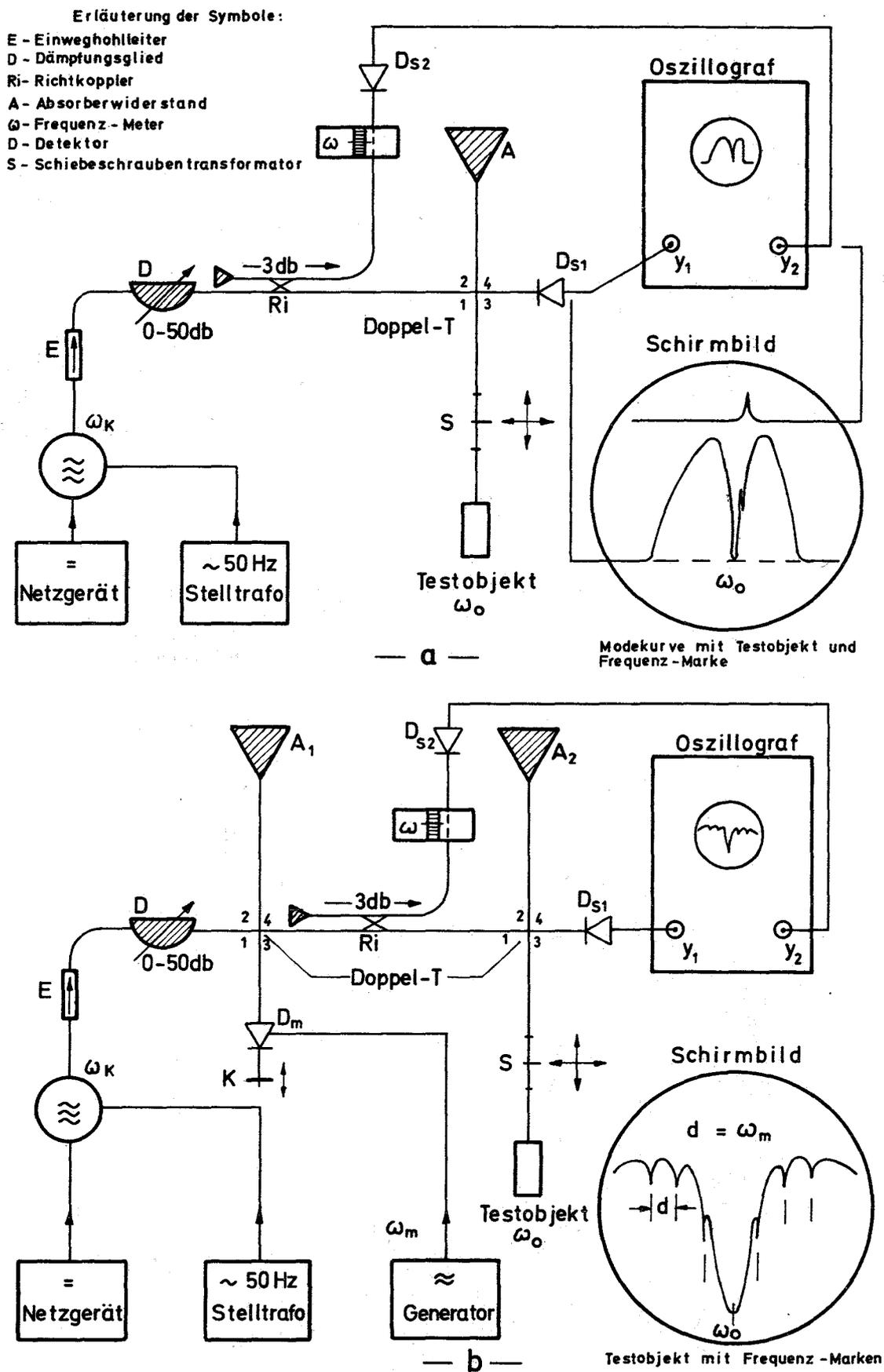
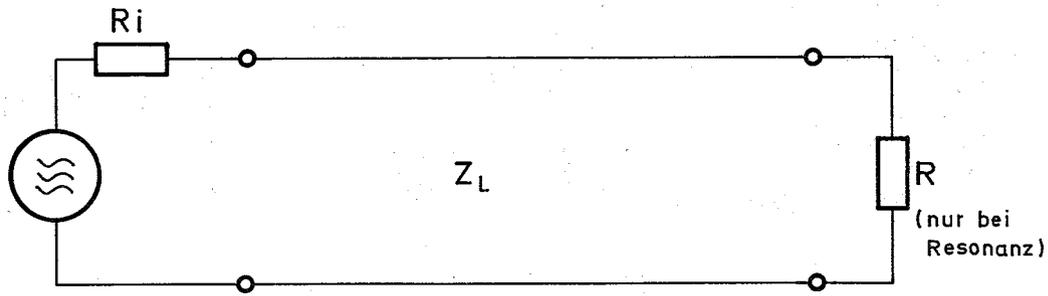


Fig. 6.1.1 Meßaufbau zur Gütemessung



$R_i = Z_L$

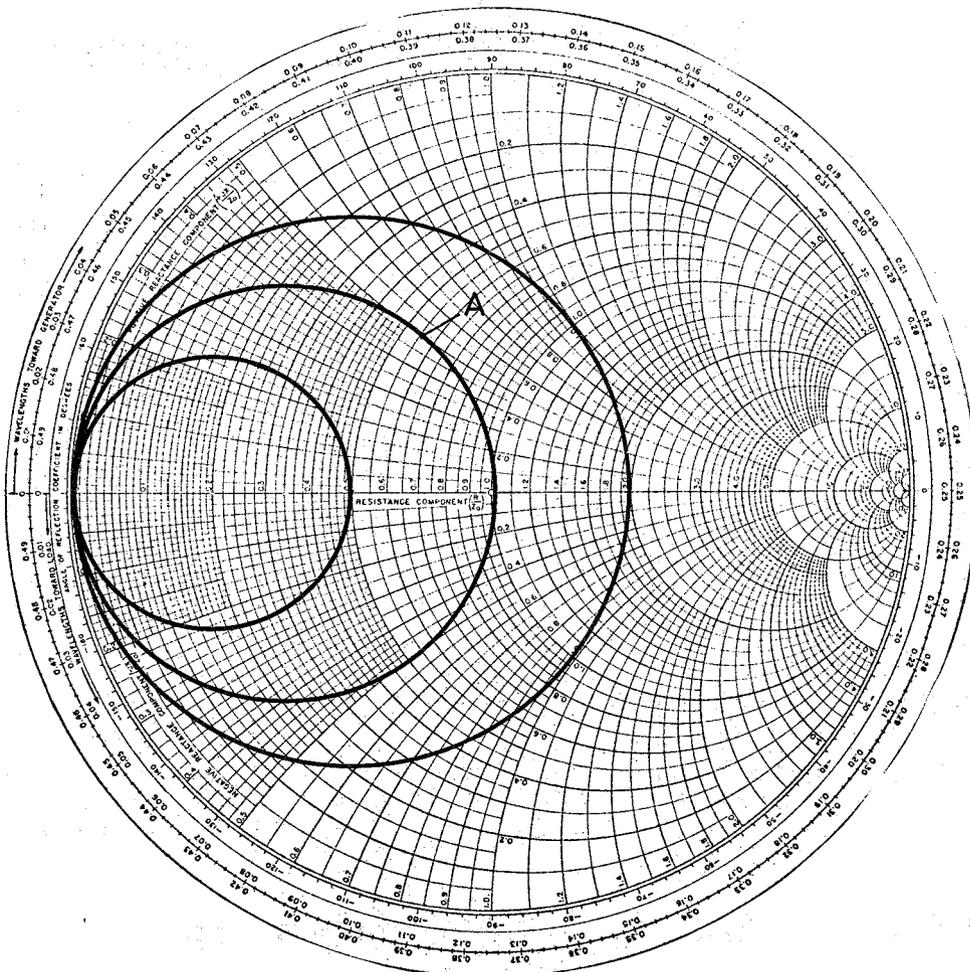
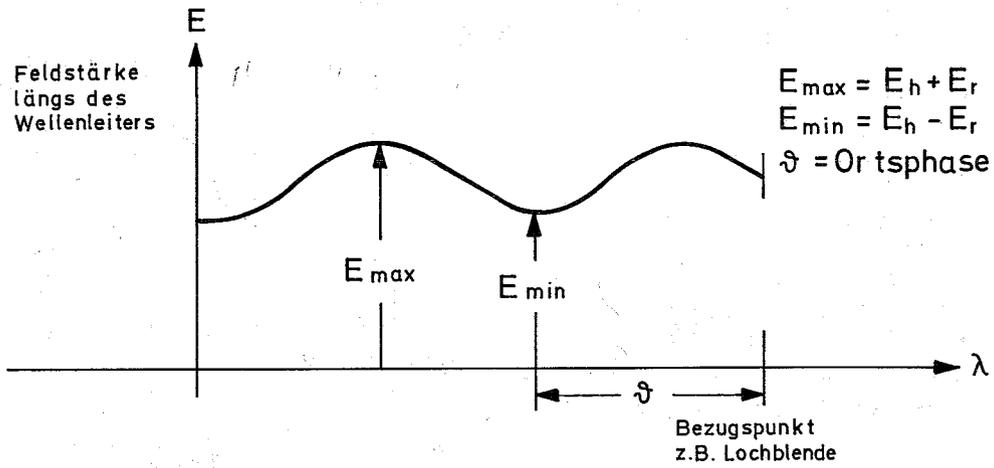


Fig. 6.2.1 Hohlraumresonator - Anpassung