

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen der Polarisaton	4
2 Molekülsymmetrien	7
2.1 Das H ₂ -Molekül	7
2.2 Das D ₂ -Molekül	9
2.3 Das HD-Molekül	10
2.4 Intramolekulare Wechselwirkungen	11
3 Die Wasserstoffe als Festkörper	17
3.1 Kristallstrukturen	18
3.2 Das Quenching des Rotationszustandes	20
3.3 Das NMR-Signal von H ₂	23
3.4 Nullfeldmessungen	28
3.5 D ₂ und HD	29
4 Kernspin und Moleküldrehimpuls	30
4.1 Die Konversion der $J = 1$ -Moleküle	30
4.2 Konversion bei O ₂ -Zusatz	32
4.3 o-H ₂ und p-H ₂ in einer HD-Matrix	32
4.4 Relaxation	34
4.5 Protonspinrelaxation in HD mit H ₂ Verunreinigungen	35
5 Polarisation	42
5.1 Proton-Polarisation mit der Brute-Force Methode	42
5.2 Polarisationübertrag per Adiabatic Fast Passage	44
5.3 Dynamische Polarisation	47
5.4 Strahlresistenz	49
5.5 Meßzeiten	49
6 Der Kryostateinsatz	51
6.1 Aufbau und Wärmeinput	51
6.2 Zusätzliche Wärmebelastung	54
6.3 Thermometrie	54
6.4 Temperaturprofile	56
6.5 Einfrieren von Neon	58

Einleitung

Bei der Messung von Wirkungsquerschnitten in Streuexperimenten wird üblicherweise über die Spinzustände des Anfangs- und des Endzustandes gemittelt. Für viele Experimente ist jedoch auch die Spinabhängigkeit der Reaktion von Interesse. Um Aussagen über diese Abhängigkeiten gewinnen zu können, ist es erforderlich, über Targets zu verfügen, deren Nukleonenspins zu einem hohen Prozentsatz ausgerichtet sind. Man spricht von polarisierten Targets.

Dafür kommen nur Stoffe in Frage, die nuklearen Paramagnetismus aufweisen, mit vertretbarem Aufwand polarisiert werden können und ihre Polarisation auch unter Experimentierbedingungen, d.h. im Beam, aufrechterhalten.

An der Universität Bochum befindet sich zur Zeit die Anlage SOPHIE¹ im Aufbau, die sowohl zur Untersuchung möglicher Kandidaten auf ihre Eignung als polarisiertes Festkörpertarget, als auch zur Optimierung der etablierten Targetmaterialien dienen soll.

Kernstück der Anlage ist der vertikale ⁴He-Kryostat vom Roubeau-Typ, der in [Har97] beschrieben ist, sowie ein normalleitender 2.5 Tesla Magnet.

Für die dynamische Nukleonpolarisation befindet sich ein entsprechend ausgelegtes Mikrowellensystem im Aufbau [Sch]. Die Messung des Polarisationsgrades wird mittels einer NMR²-Apparatur vorgenommen [Rei94].

Als Targetmaterialien finden bisher unter anderem Butanol und Ammoniak sowie deren deuterierte Formen Verwendung. Bei der Auswahl geht es neben der erreichbaren Endpolarisation vor allem um einen hohen Dilutionfaktor κ , der das Verhältnis von polarisierbaren zu insgesamt vorhandenen Nukleonen angibt. Dieser geht umgekehrt quadratisch in die erforderliche Messzeit ein. Hier sind die Wasserstoffe allen anderen Materialien überlegen. Allerdings schlägt sich die geringe Dichte in einer schwächeren Luminosität nieder.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile.

Dabei soll der erste Teil die wesentlichen Ergebnisse einer Literaturrecherche zusammenfassend darstellen, welcher die Frage zugrunde lag, inwieweit die Wasserstoffisotope H₂, D₂ und HD als polarisierte Targets verwendbar sind.

Kapitel 1 umreißt die Anforderungen an Targetmaterialien und soll das Interesse an den Wasserstoffisotopen motivieren sowie die wesentlichen Begriffe der Polarisation kurz erläutern.

Im Kapitel 2 werden die Moleküle als isolierte Systeme betrachtet und in ihren unterschiedlichen Erscheinungsformen, den ortho- und para-Modifikationen vorgestellt, während Kapitel 3 auf Festkörpereigenschaften eingeht und das NMR-Signal erklärt.

Kapitel 4 befaßt sich mit der ortho-para-Konversion in H₂ bzw. der para-ortho-Konversion in D₂, sowie mit Relaxationszeiten und -mechanismen aller drei Isotope.

Im fünften Kapitel werden, von den Forschergruppen um Honig bzw. Solem, bereits erzielte Polarisierungserfolge diskutiert.

Kapitel 6 stellt einen, im Rahmen dieser Arbeit konstruierten, Kryostateinsatz vor, der das Einfrieren tiefsiedender Gase ermöglicht. Die Beherrschung dieser Technik erweist sich als essentiell für den Verwendung der Wasserstoffisotope als polarisierte Targetmaterialien.

¹Spin Orientation PHysics Investigation Equipment

²Nuclear Magnetic Resonance

Ein Problem bei der Einfrierprozedur besteht darin, daß das Gas nicht schon oberhalb der Cavity kondensieren und festfrieren darf. Es wurden Temperaturprofile des Einsatzes gemessen. Unter Ausnutzung der freien vertikalen Verschiebbarkeit des Einsatz im Kryostaten konnte Neon, Verfestigungspunkt $24.5 K$, eingefroren und auf die Betriebstemperatur des Kryostaten, $1 K$, abgekühlt werden.

1 Grundlagen der Polarisation

Spinbehaftete Teilchen mit Spin \vec{s} unterliegen im homogenen statischen Magnetfeld einer Zeeman-Aufspaltung in $2s + 1$ Unterzustände mit den Energien

$$E_m = -\mu B m \quad (1)$$

$\mu := g_i \mu_i s =$ magnetisches Moment des Teilchens

$g_i =$ g-Faktor

$\mu_i =$ Bohrsches bzw. Kernmagneton

$B =$ magnetische Induktion des Feldes, das in z-Richtung ausgerichtet sei

$m =$ z-Komponente des Spins

Eine Gesamtheit gleichartiger Spins verteilt sich gemäß der Maxwell-Boltzmann Statistik auf die magnetischen Unterzustände

$$p_m \propto \exp \frac{-E_m}{k_B T} \quad (2)$$

$p_m =$ Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des Zustandes m

$k_B =$ Boltzmann-Konstante

$T =$ Tempertatur der Probe

Als Vektorpolarisation definiert man die Größe

$$P := \frac{\langle m \rangle}{s} \quad (3)$$

explizit erhält man für Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}} = \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \quad (4)$$

und für Spin 1-Teilchen

$$P_1 = \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} = \frac{4 \tanh \frac{\mu B}{2k_B T}}{3 + \tanh^2 \frac{\mu B}{2k_B T}} \quad (5)$$

mit $N_m =$ Anzahl der Teilchen mit Spineinstellung m

Für Spins größer $\frac{1}{2}$ ist es auch sinnvoll die Tensorpolarisation einzuführen:

$$T := \frac{\langle 3m^2 - s(s+1) \rangle}{s(2s+1)} \quad (6)$$

für Spin 1-Teilchen lautet sie explizit

$$T = \frac{N_1 + N_{-1} - 2N_0}{N_1 + N_0 + N_{-1}} = \frac{4 \tanh^2 \frac{\mu B}{2k_B T}}{3 + \tanh^2 \frac{\mu B}{2k_B T}} \quad (7)$$

Setzt man in den Gleichungen (4),(5) und (7) für T die Gittertemperatur ein, erhält man die Polarisation im thermischen Gleichgewicht. Diese wird natürliche oder TE^3 Polarisation genannt.

Um bei Nukleonen bzw. Kernen hohe Polarisationen zu erhalten, verwendet man das Verfahren der *Dynamischen Nukleonen Polarisation* (DNP). Dabei macht man sich zunutze, daß die TE -Polarisation von Elektronen aufgrund ihres etwa 1800mal größeren magnetischen Momentes, im Vergleich zum Proton, bei gleichen Bedingungen wesentlich höher ist. Diese hohe Polarisation läßt sich, zumindest teilweise, durch Einstrahlung von Mikrowellen mit Frequenzen in der Nähe der Elektron-Larmorfrequenz, auf die Nukleonen übertragen.

Für diesen Übertragungsmechanismus gibt es die Erklärungsansätze des Solid State- und des Differential Solid State- Effektes, sowie der EST^4 -Theorie [Bor71], welche sich mit unterschiedlichem Erfolg auf die einzelnen Targetmaterialien anwenden lassen. Grundlegend für die DNP ist es, der Probe genügend Elektronen zuzuführen, deren Spins nicht paarweise zu Null abgesättigt sind, wie es in chemischen Bindungen der Fall ist. Das erreicht man entweder durch Beigabe entsprechender Substanzen wie TEMPO⁵ oder Porphyrexid – Radikale, die im oben genannten Sinne freie Elektronen enthalten – oder durch Beschuß mit ionisierender Strahlung. Dabei erzeugt man vereinzelte paramagnetische Zentren mit ungepaarten Elektronen; typischerweise in Konzentrationen von etwa $10^{19} \frac{\text{Spins}}{\text{cm}^3}$.

Die entscheidenden Kriterien für die Auswahl von Targetmaterialien sind

- a) ein hoher Prozentsatz polarisierbarer Nukleonen. Dabei handelt es sich um Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome, im Falle, daß ein polarisiertes Neutronentarget benötigt wird. Diese sind an Trägeratome mit möglichst kleiner Ordnungszahl gebunden. Die Trägeratome selbst, genauer deren Nukleonen sind entweder vollständig unpolarisiert, wie die Kohlenstoff- und Sauerstoffkerne im Falle von Butanol-Targets oder zu einem bestimmten Prozentsatz ebenfalls polarisiert. In diesem Fall ist es essentiell, ihre Polarisation angeben zu können, was z. B. im Falle des Stickstoffes in Ammoniaktargets [Mey88] größere Schwierigkeiten bereiten kann.

Der unpolarisierte Untergrund schlägt sich dagegen im sogenannten Dilution Faktor κ , dem Quotienten aus polarisierbaren und insgesamt vorhandenen Nukleonen, nieder. In der Targetmaterialforschung bemüht man sich um Materialien mit möglichst hohem κ .

Von diesem Standpunkt aus drängen sich die Wasserstoffe förmlich auf, da überhaupt keine Trägeratome vorhanden sind.

- b) eine möglichst hohe Dichte, um für Fixed-Target-Streuexperimente hohe Luminosität zu erreichen, weswegen fast ausschließlich Festkörpertargets Verwendung finden. Da bei polarisierten Target-Experimenten von vornherein ein Target-Kryostat vorhanden sein muß, stellt die Verwendung auch eines tiefsiedenen Gases einen vertretbaren experimentellen Mehraufwand dar.

- c) geeignete Kernspin-Relaxationszeiten.

Makroskopisch ist die Polarisation eines Stoffes mit einer Magnetisierung \vec{M} verbunden. Im homogenen Magnetfeld (in z-Richtung) definiert man eine longitudinale Relaxationszeit T_1 durch

³Thermal Equilibrium

⁴Equal Spin Temperature

⁵2.2.6.6.-methyl-piperidine-1-oxyl

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (8)$$

T_1 ist ein Maß für die Zeit, in der sich die z -Komponente der Magnetisierung der Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 bei gegebenem Feld und Temperatur angleicht. Dieses Angleichen ist mit einem Energieaustausch zwischen dem Spinreservoir und dem Wärmereservoir des Festkörpers verbunden. Da dieser Energieaustausch über unterschiedliche Kopplungsmechanismen vonstatten gehen kann, reicht eine einzige Zeitkonstante oft nicht zur genauen Beschreibung der Relaxation aus, kann aber stets als grober Anhaltspunkt auf der Zeitskala des Prozesses gesehen werden [Abr61].

Polarisiert man statisch, also unter alleiniger Ausnutzung hoher Felder und tiefer Temperaturen, darf T_1 nicht zu groß sein, damit die Aufbauzeit vertretbar bleibt. Die dynamische Polarisation stellt eine Störung des thermischen Gleichgewichtes dar; hier sind große T_1 erforderlich, damit der erreichte Polarisationsgrad über Stunden und Tage nicht wesentlich abfällt.

- d) eine hohe Polarisierbarkeit. Dafür sind kurze Elektronenspin-Relaxationszeiten der paramagnetischen Zentren wichtig, damit diese nach erfolgtem Polarisationsübertrag rasch für weitere Spinumkehr-Prozesse zur Verfügung stehen.

- e) Strahlresistenz.

Die Polarisation sollte von der ionisierenden Strahlung, der das Target im Experiment ausgesetzt ist, möglichst wenig beeinträchtigt werden.

Untersuchungen an HD zeigen, daß dieses für hochenergetische Teilchenstrahlung schwacher bis mittlerer Intensität nur bedingt geeignet ist[MH74].

- f) Handhabbarkeit.

Verglichen mit anderen Materialien sind die Wasserstoffe als leicht entflammbare Gase mit besonderer Aufmerksamkeit zu behandeln. Auch ist die Aufbewahrung eines solchen Targets unter flüssigem Stickstoff wegen des tieferen Verfestigungspunktes nicht möglich.

2 Molekülsymmetrien

Auf der Erde tritt Wasserstoff in den Isotopenformen H und D im Verhältnis 6400:1 auf [Sco67]. Daraus resultiert für den gebundenen Zustand des Wasserstoffmoleküls das Verhältnis $H_2:HD = 3200:1$. Im folgenden sei der Begriff Wasserstoff für H_2 reserviert, während es sich bei HD um Wasserstoffdeuterid oder Deuteriumhydrid handelt. Die Wasserstoffisotope in ihren elementaren Formen sind farb- und geruchlose Gase, die in beinahe jedem Mischungsverhältnis mit Luft brennbar sind (Knallgas!).

Wasserstoff und Deuterium D_2 sind hervorragende Beispiele, wie sich die Einstellungen der Kernspins auf thermodynamische Eigenschaften wie Entropie auswirken können, obschon ihr direkter Einfluß auf die chemische Bindung denkbar gering ist [JL34]. Er liegt in der Größenordnung $\Delta E \approx 10^{-6} k_B K$ und beruht auf der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kerne.

2.1 Das H_2 -Molekül

Das H_2 -Molekül setzt sich aus zwei 2-Fermionensystemen zusammen — Elektronen und Protonen. Der Gleichgewichtsabstand der Protonen beträgt 0.75 \AA .

Die Elektronenspins koppeln zu Null; Wasserstoff weist also keinen elektronischen Paramagnetismus auf.

Für die Protonenspins gibt es zwei mögliche Einstellungen, parallel und antiparallel. Das heißt, sie koppeln zu einem Gesamtkernspin \vec{I} von null oder eins.

Im Bild des "Starren Rotators" — die Molekülrotation wirkt sich nicht auf den Protonenabstand aus — läßt sich die Protonenwellenfunktion für den Grundzustand der Abstandsbewegung, Schwingungen sind nicht angeregt, schreiben als

$$\Psi_P(1, 2) = \Phi_{cm} \Phi_0 Y_{J, m_J} |I m_I \rangle, \quad (9)$$

mit Φ_{cm} = Wellenfunktion der Schwerpunktsbewegung,

Φ_0 = Wellenfunktion der Abstandsbewegung,

Y_{J, m_J} = Kugelflächenfunktion,

J = Drehimpulsquantenzahl des Moleküls mit z-Komponente m_J ,

$|I m_I \rangle =$ die zum Singulett ($I = 0$) oder Triplett ($I = 1$) gekoppelten Kernspinzustände.

Die beiden Protonen 1 und 2 unterliegen als Fermionen dem Pauli-Prinzip; das bedeutet, ihre Wellenfunktion ist antisymmetrisch unter Teilchenaustausch. Anwendung des Permutationsoperators P_{12} auf die Protonenwellenfunktion ergibt

$$P_{12} \Psi_p(1, 2) = P_{12} \Phi_{cm} \Phi_0 Y_{J, m_J} |I m_I \rangle = (-1)^{J+I+1} \Psi_p(1, 2), \quad (10)$$

denn

$$P_{12} Y_{J, m_J} = (-1)^J Y_{J, m_J} \quad (11)$$

$$P_{12}|I m_I \rangle = (-1)^{I+1} |I m_I \rangle^6 \quad (12)$$

für zwei Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen. Zusammen mit der Forderung der Antisymmetrie

$$P_{12}\Psi_p(1, 2) = -\Psi_p(1, 2) \quad (13)$$

liefert das folgende Restriktion an die beiden Quantenzahlen I und J . Ihre Summe $I + J$ muß eine gerade Zahl ergeben.

Für das $I = 0$ -Singulett sind nur die Drehimpulse $J = 0, 2, 4, \dots$ erlaubt. Man spricht von *Para-Wasserstoff* (p-H₂).

Entsprechend sind für das $I = 1$ -Tripletts nur Zustände mit $J = 1, 3, 5, \dots$ möglich, der sogenannte *Ortho-Wasserstoff* (o-H₂).

Vernachlässigt man Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, dann sind die Rotationszustände bei gegebener Temperatur Boltzmann-verteilt mit der Besetzungswahrscheinlichkeit

$$p_J = \text{const.} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2\Theta} \frac{J(J+1)}{k_B T}\right), \quad \text{wobei} \quad \frac{\hbar^2}{2\Theta} \approx 86 k_B K \quad (14)$$

mit Θ dem molekularen Trägheitsmoment. Die Energiekluft zwischen dem para- und dem ortho-Zustand von $2 \cdot 86 k_B K$ entspricht der 208fachen magnetischen Aufspaltung des Protons bei $2.5T$. Während also die direkte Kernspinkopplung von der Größenordnung $10^{-6} k_B K$ vernachlässigbar klein ist, ist ein Wechsel vom para- in den ortho-Zustand durch technische Magnetfelder ausgeschlossen.

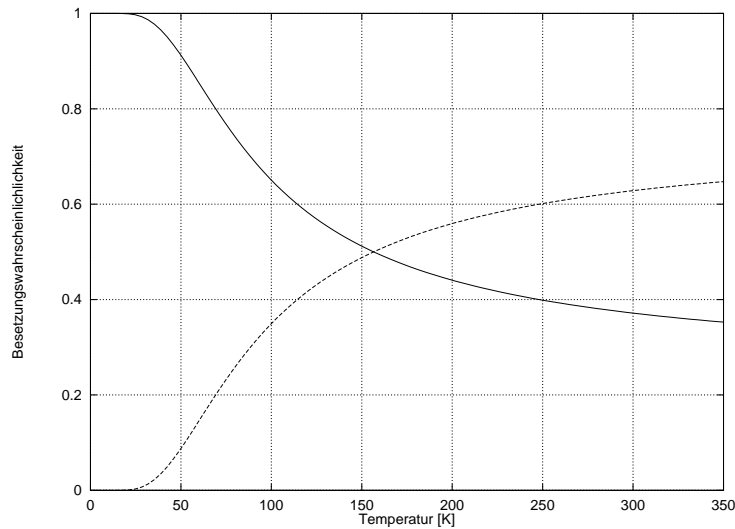


Abb. 1: Verteilung auf die Rotationszustände nach Gl.(14); - - - : $J = 1, I = 1$; — : $J = 0, I = 0$

⁶Diese Eigenschaft ist leicht einzusehen, wenn man den gekoppelten Zustand im Clebsch-Gordon-Formalismus explizit ausschreibt.

Aus der Normierungsbedingung

$$p_0 + 3p_1 = 1 \quad (15)$$

läßt sich die Konstante in Gl.(14) bestimmen. Der Faktor 3 berücksichtigt die $(2I + 1)$ möglichen Einstellungen des Kernspins $I = 1$. Es resultieren die Besetzungswahrscheinlichkeiten

$$p_0(T) = 3[3 + \exp(\frac{172}{T})]^{-1} \quad p_1(T) = [1 + 3 \exp(-\frac{172}{T})]^{-1}, \quad (16)$$

die in Abb.(1) dargestellt sind. Dieses einfache Bild ist qualitativ richtig und stimmt insbesondere bei kleinen Temperaturen. Bei Raumtemperatur sind keine Drehimpulse höher als $J = 1$ angeregt. Die Moleküle verteilen sich entsprechend der Kernspinmultiplizität $(2I + 1)$ von 3:1 zu 75% auf den ortho-Zustand. Dieses Mischungsverhältnis wird als *Normal-Wasserstoff* n-H₂ bezeichnet. Bei Temperaturen im Kelvinbereich liegt Wasserstoff im thermischen Gleichgewicht ausschliesslich in der para-Modifikation vor. Jedoch ist die Einstellung des Gleichgewichtes langsam, so daß der ortho-Anteil von der Vorgeschichte der Probe abhängt.

2.2 Das D₂-Molekül

Für Deuterium lassen sich analoge Überlegungen anstellen, wie für Wasserstoff. Allerdings handelt es sich bei den Deuteronen um Spin 1 Teilchen, also um Bosonen. Daher muß die Nukleonengesamtwellenfunktion hier symmetrisch unter Teilchenaustausch sein. Andererseits ist die Wirkung des Permutationsoperators auf den Gesamtkernspin — die Spins koppeln zu $I = 0, 1$ oder 2 — verschieden von der auf zwei Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen.

$$P_{12}|I m_I \rangle = (-1)^I |I m_I \rangle \quad (17)$$

Insgesamt folgt also wieder, daß Drehimpulsquantenzahl J und Gesamtkernspin I in der Summe eine gerade Zahl ergeben müssen. Dieses Mal wird die gerade-gerade Konfiguration $I = 0, 2$ und $J = 0, 2, 4, \dots$ ortho-D₂ genannt

Aus Gl.(14) unter Berücksichtigung von $\Theta_{D_2} = 2\Theta_{H_2}$ ergibt sich mit der Normierungsbedingung

$$p_0^0 + 3p_1^1 + 5p_0^2 = 1 \quad (18)$$

die Verteilung in Abb.(2). Der obere Index gibt den Gesamt-Kernspin an. Die Abweichungen zur gemessenen Verteilung, s. Abb.(3), sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen berücksichtigt werden. Im Übrigen ist der "Starre Rotator" nur eine Näherungslösung des Moleküls.

Im Temperaturbereich bis etwa 10 K liegt D₂ im Gleichgewicht als reines o-D₂ entsprechend dem Entartungsgrad zu $\frac{5}{6}$ im Zustand $I = 2$, zu $\frac{1}{6}$ in $I = 0$ vor, ist also magnetisch und damit prinzipiell polarisierbar.

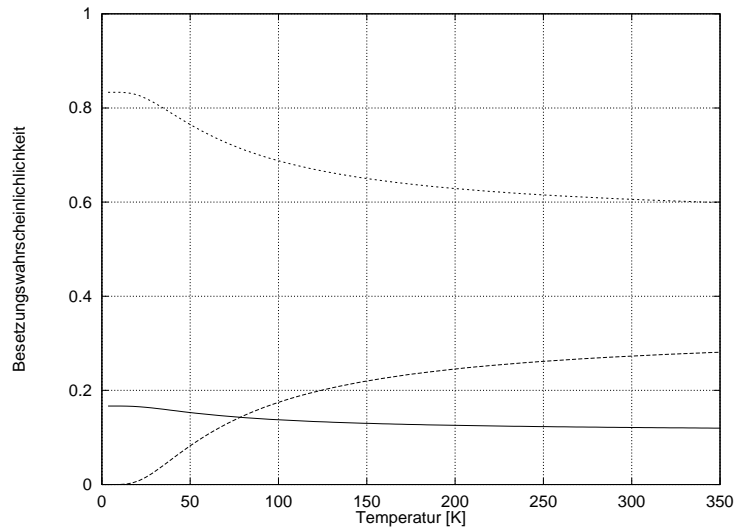


Abb. 2: Verteilung auf die Rotationszustände nach Gl.(14) für D_2 ; - - - : $J = 1, I = 1$;
 ··· : $J = 0, I = 2$; — : $J = 0, I = 0$

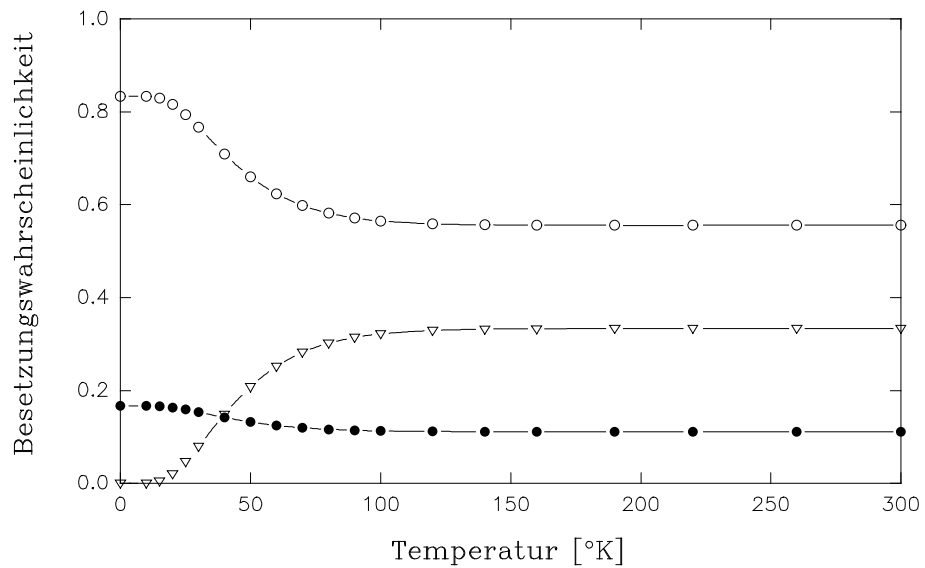


Abb. 3: Gemessene Verteilung nach [JL34]; ∇ : $J = 1, I = 1$; \circ : $J = 0, I = 2$; \bullet : $J = 0, I = 0$

2.3 Das HD-Molekül

Im Falle des Wasserstoffdeuterids gibt es keine verbotenen Kombinationen von Gesamtkernspin und Moleküldrehimpuls, da es sich bei Proton und Deuteron um zwei wohlunterscheidbare Teilchen handelt, die verschiedenen Quantenstatistiken unterliegen. Der Grundzustand des HD-Moleküls ist $I = \frac{1}{2}, J = 0$, in dem es bei tiefen Temperaturen ausschließlich vorliegt.

Da die Kernspinkopplung unabhängig vom Rotationszustand des Moleküls ist, sind p_0 und p_1 gleich stark gewichtet. Mit $\Theta_{HD} = \frac{4}{3} \Theta_{H_2}$ ergibt sich die Verteilung aus Abb.(4). Höhere J sind erst bei vierstelligen Temperaturen angeregt.

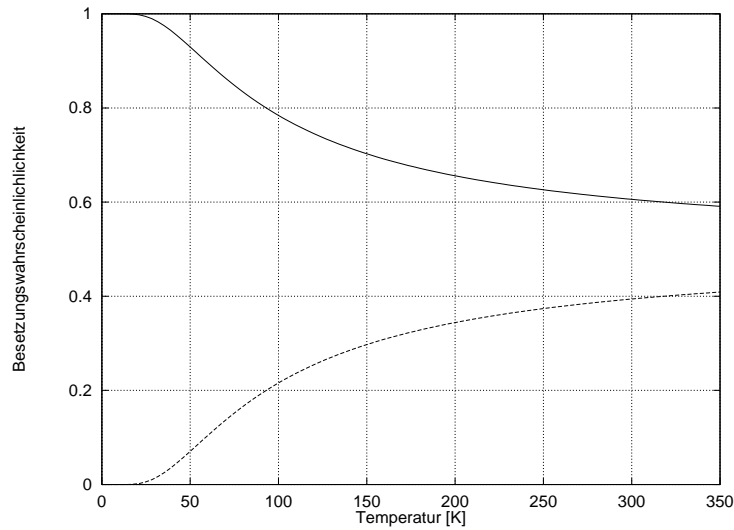


Abb. 4: Nach der Boltzmann–Statistik erwartete Drehimpulsverteilung im HD; — : $J = 0$; - - - : $J = 1$]

2.4 Intramolekulare Wechselwirkungen

Um 1940 befassten sich Kellog et.al. im Rahmen von Molekularstrahlexperimenten mit den Wasserstoffisotopen [Ke⁺40]. Die wesentliche Erkenntnis war der Nachweis und die Bestimmung des Deuteron–Quadrupolmomentes, aber auch die intramolekularen Wechselwirkungen konnten quantitativ angegeben werden.

Der prinzipielle Aufbau eines solchen Experimentes besteht darin, daß der Molekularstrahl zunächst in einem inhomogenen Magnetfeld bzgl. m_I und m_J aufgespalten wird, dann ein homogenes Feld H_0 variabler Stärke durchläuft, um erneut in einem inhomogenen Feld refokussiert zu werden. Auf der Strecke des homogenen Feldes wird senkrecht zu diesem ein oszillierendes Magnetfeld der Frequenz ν_0 erzeugt. Findet im Molekül ein Übergang zwischen magnetischen Niveaus statt, erfüllt es nun nicht mehr die Bedingungen refokussiert zu werden und der Strahl verliert an Intensität. Dabei ist es unerheblich, ob es sich bei dem Übergang um Resonanzabsorption oder induzierte Emission handelt. Durchfährt man H_0 in einem geeigneten Intervall, so erhält man das Radiofrequenzspektrum des Moleküls als Strahlintensität in Abhängigkeit von H_0 , wobei die Minima also magnetischen Übergängen entsprechen und Rückschlüsse auf die energetischen Niveaus zulassen.

Als Quelle für den Strahl dient ein abgeschlossenes Volumen mit einer kleinen Öffnung und einem geeigneten Blendenaufbau, das auf der Temperatur flüssigen Stickstoffes gehalten wird. Im Falle des o-H₂ erwartet man neun Unterniveaus. Der Moleküldrehimpuls $J = 1$ hat drei Möglichkeiten sich auszurichten und in jeder dieser Einstellungen spaltet auch der Gesamtkernspin $I = 1$ in drei Niveaus auf. Variiert man nun H_0 in dem Bereich um $H_0 = \frac{h\nu_0}{2\mu_p}$ (μ_p = magnetisches Moment des Protons), wo ν_0 die Protonlarmorfrequenz ist, beobachtet man aufgrund der Auswahlregel $\Delta m_I = \pm 1$ sechs Übergänge, s. Abb.(5):

$$\begin{array}{cccccc}
 m_J & 1 & 1 & 0 & 0 & -1 & -1 \\
 m_I & 0 \leftrightarrow 1 & -1 \leftrightarrow 0 & 0 \leftrightarrow 1 & -1 \leftrightarrow 0 & 0 \leftrightarrow 1 & -1 \leftrightarrow 0
 \end{array}$$

Aufgrund der intramolekularen Wechselwirkungen kommt es zu Verschiebungen der Niveaus von der reinen Zeemanaufspaltung im homogenen Feld. Dabei handelt es sich um die magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung, der ein Proton im magnetischen Dipolfeld des anderen ausgesetzt ist und um die Spin–Rotationswechselwirkung. Für Molekülrotationszustände $J \neq 0$ erzeugt die Ladungsverteilung ein Magnetfeld H' am Ort der Protonen. Die Dipol–Dipol–Wechselwirkung wird charakterisiert durch die Größe $H'' = \langle \frac{\mu_p}{r^3} \rangle$, $r =$ Protonenabstand.

Unter der Annahme vollständiger Entkopplung von \vec{I} und \vec{J} lassen sich die Energieniveaus aus dem Hamiltonoperator Gl.(20) für H_2 in nullter Näherung berechnen zu

$$E(m_I, m_J) = -2\mu_p m_I H_0 - \mu_r m_J H_0 - 2\mu_p H' m_I m_J + \frac{2}{5} \mu_p H'' (3m_I^2 - I(I+1))(3m_J^2 - J(J+1)).$$

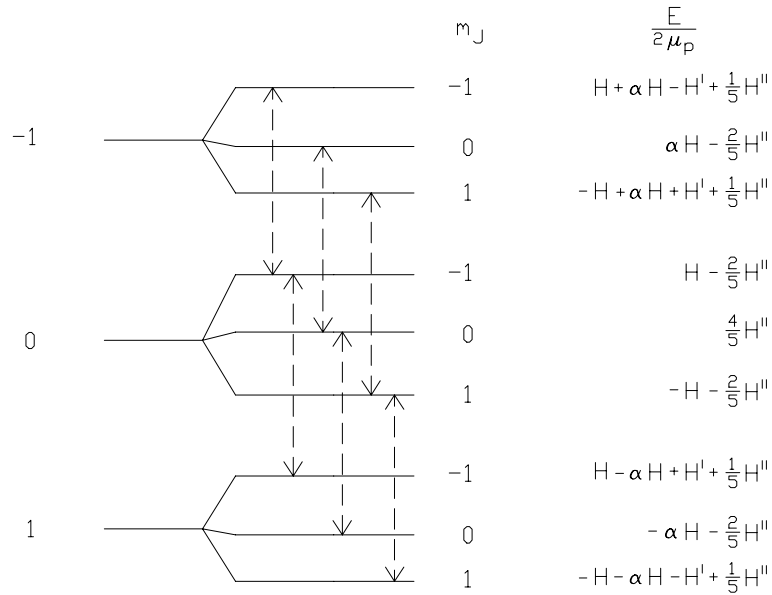


Abb. 5: Magnetische Niveaus des H_2 –Moleküls in der Hochfeldnäherung; $\alpha \equiv \frac{\mu_r}{2\mu_p}$

Diese Situation zeigt Abb.(5), wobei die Kernspinübergänge durch Pfeile angedeutet sind. Im Spektrum liegen die diesen Übergängen entsprechenden Minima symmetrisch um H_0 angeordnet bei

$$H_0 \pm \left(\frac{3}{5} H'' + H' \right) \quad H_0 \pm \left(\frac{3}{5} H'' - H' \right) \quad H_0 \pm \frac{6}{5} H''$$

Der Vergleich mit dem Spektrum liefert die Zahlenwerte $H' = 27.2$ Gauß, $H'' = 34$ Gauß.

Es sei noch erwähnt, daß man auch Übergänge der m_J Quantenzahl induzieren kann — $\Delta m_J = \pm 1$ $\Delta m_I = 0$ — und damit ein ebenfalls sechsliniges Spektrum in einem tieferen Energiebereich erhält, das um $H_0 = \frac{h\nu_0}{\mu_r}$, $\mu_r =$ magnetisches Moment des Moleküls, angeordnet ist.

Die Situation beim p-D₂, $J = 1$ $I = 1$, ist ähnlich. Es hat dieselben neun Energieniveaus und man beobachtet ebenfalls sechs Übergänge, die m_J unbeeinflusst lassen. Jedoch sind die sechs Linien asymmetrisch um $H_0 = \frac{h\nu_0}{\mu_d}$, μ_d = magnetisches Moment des Deuterons, angeordnet und nicht ohne weiteres den einzelnen Übergängen zuzuordnen. Der Grund hierfür liegt in der unvollständigen Entkopplung von \vec{I} und \vec{J} ; die im Experiment genutzten Felder $H_0 < 0.5 T$ sind zu schwach. Deshalb müssen störungstheoretische Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden.

Aufgrund des elektrischen Quadrupolmomentes Q des Deuterons kommt beim D₂ eine dritte intramolekulare Wechselwirkung hinzu, nämlich die der Quadrupolmomente mit dem elektrischen Feldgradienten eq , der von der Ladungsverteilung im Molekül am Ort des Deuterons erzeugt wird. e ist die Elementarladung, q berücksichtigt die räumliche Verteilung der Ladungen des Moleküls.

$$q = \left\langle \sum_k \frac{3\cos^2\theta_k - 1}{R_k^3} \right\rangle \quad (19)$$

Die Summation läuft über sämtliche Ladungen des Moleküls, ausgenommen das betrachtete Deuteron, wobei Elektronenbeiträge negativ gezählt werden. R_k ist der Abstand der k -ten Ladung vom Deuteron und θ_k der Winkel zwischen dem Abstandsvektor und der Quantisierungs-(z -)Achse. Der Erwartungswert wird über den Zustand $m_J = 1$ gebildet. Diese Größe ist nur theoretisch zu berechnen.

Das Quadrupolmoment ist definiert als $Q = \langle 3z^2 - r^2 \rangle$, wobei der Erwartungswert für den Zustand mit der größten z -Komponente des Kernspins gebildet wird.

Die Quadrupol- Feldgradientenwechselwirkung findet Eingang im Hamiltonoperator für ein D₂-Molekül im homogenen Magnetfeld H :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \underbrace{-\mu_d(I_z^1 + I_z^2)H}_{\text{I}} \quad \underbrace{-\mu_r J_z H}_{\text{II}} \quad \underbrace{-\mu_d H'(\vec{I}_1 + \vec{I}_2) \cdot \vec{J}}_{\text{III}} \\ & + \underbrace{\frac{\mu_d^2}{r^3} \left[\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - \frac{3(\vec{I}_1 \cdot \vec{r})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right]}_{\text{IV}} \\ & + \underbrace{\frac{e^2 q Q}{2J(2J-1)i(2i-1)} \sum_{\vec{i}=\vec{I}_1, \vec{I}_2} \left[3(\vec{i} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2}(\vec{i} \cdot \vec{J}) - i(i+1)J(J+1) \right]}_{\text{V}} \quad (20) \end{aligned}$$

Führt man bei den ersten vier Summanden die Ersetzung $\mu_d \rightarrow 2\mu_p$ durch und läßt den fünften weg, so erhält man den Hamiltonoperator für ein H₂-Molekül im statischen Magnetfeld. Bei den Termen handelt es sich im Einzelnen um:

- I die Wechselwirkung der beiden einzelnen Nukleonenspins mit dem Magnetfeld
- II die Wechselwirkung des rotations-magnetischen Momentes μ_r des gesamten Moleküls mit dem Feld
- III die zusätzliche Wechselwirkung, die die Nukleonen aufgrund des Feldes erfahren, das die Molekülrotation an den Nukleonorten erzeugt, welche durch die Konstante H' beschrieben wird
- IV die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Nukleonen mit der charakteristischen r^{-3} -Abhängigkeit, welche auch ohne äußeres Feld stets vorhanden ist und nur im Falle des D₂ um
- V die Quadrupolwechselwirkung der Deuteronen mit dem Feldgradienten $eq = \frac{d^2V}{dz^2}$, mit V =elektrostatisches Potential am Nukleonort. Die Summation läuft dabei über die beiden Deuteronen.

Da es sich bei den Deuteronen um identische Teilchen handelt, läßt sich der Dipol-Dipol-Term IV mit Einführung des Gesamtkernspins $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$ umschreiben:

$$\left\{ \frac{I(I+1) + 4I_1(I_1+1)}{(2I-1)(2I+3)(2J-1)(2J+3)} \right\} \left[3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2}(\vec{I} \cdot \vec{J}) - I(I+1)J(J+1) \right] \frac{\mu_d^2}{r^3} \quad (21)$$

Im vorliegenden Fall ist $I = I_1 = J = 1$, so daß die geschweifte Klammer den Faktor $\frac{2}{5}$ ergibt. Für $I = 1$ liefert die Summation in V das negative des Operators in Gl.(21), so daß sich die beiden Terme zusammenfassen lassen. Damit vereinfacht sich der Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\mu_d m_I H - \mu_r m_J H - \mu_d H' \vec{I} \cdot \vec{J} \\ & + \left\{ \frac{2\mu_d^2}{5r^3} - \frac{e^2 q Q}{2} \right\} \left[3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2}(\vec{I} \cdot \vec{J}) - I(I+1)J(J+1) \right] \end{aligned} \quad (22)$$

und läßt die enge Verknüpfung von Dipol- und Quadrupolwechselwirkung erkennen.

Bei starken Feldern H , die \vec{I} und \vec{J} vollständig entkoppeln, ergeben sich damit die Energieniveaus des p-D₂ zu

$$\begin{aligned} E(m_I, m_J) = & -\mu_d m_I H - \mu_r m_J H - \mu_d H' m_I m_J \\ & + \frac{\mu_d}{5} (H'' + H''') (3m_I^2 - I(I+1)) (3m_J^2 - J(J+1)), \end{aligned}$$

wobei $H''' = -\frac{5}{4\mu_d} e^2 q Q$ ist.

Für die Deutung der zitierten Spektren mussten noch Terme bis zweiter Ordnung Störungsrechnung herangezogen werden.

Da die Winkelgeschwindigkeit der Rotation des p-D₂ bei doppeltem Trägheitsmoment halb so groß wie beim o-H₂ ist und der Nukleonabstand so gut wie gleich ist, ist auch die Konstante H' der Spin-Rotationswechselwirkung halb so groß wie beim o-H₂, also 13.6 Gauß.

Auch läßt sich aus der Kenntnis von $\frac{\mu_d}{\mu_p}$ und $\langle \frac{\mu_p}{r^3} \rangle$ die Größe $H'' = \langle \frac{\mu_d}{r^3} \rangle$ zu 10.5 Gauß bestimmen.

Damit ist die eigentliche Meßgröße, die den Spektren entnommen wird das Produkt $q \cdot Q$. q wird theoretisch aus der Molekülwellenfunktion bestimmt. Für das Quadrupolmoment erhält Kellog den Wert $Q = 2.73 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$. Die Methode zur Bestimmung von Quadrupolmomenten, Kernspinübergänge im molekularen D_2 anzuregen ist spektroskopischen Methoden an atomarem Deuterium überlegen. Im atomaren Grundzustand, Elektron im s-Orbital, ist die Größe q null und das Quadrupolmoment schlägt sich nicht im Spektrum nieder. In angeregten Zuständen äußert es sich in der Hyperfeinstruktur — dieser Effekt ist klein, gerade beim Deuterium kleiner als die natürliche Linienbreite — und ist der starken magnetischen Wechselwirkung des Kerndipolmomentes mit dem Magnetfeld, das die Elektronen erzeugen, überlagert. Dieses Feld liegt in der Größenordnung 10^6 Gauß. Im Molekül gibt es dieses starke Feld nicht, weil sich hier die Elektronenspins gegenseitig absättigen. Die Felder am Kernort liegen noch unter 50 Gauß — siehe H' und H'' — und beide Effekte sind von derselben Größenordnung.

Das Ergebnis für Q konnte mit HD verifiziert werden. Da es sich hierbei um ein heteronukleares Molekül handelt und die beiden Kernspins nur schwach koppeln, gibt es die drei magnetischen Quantenzahlen m_p, m_d und m_J für Proton- und Deuteronspin sowie Moleküldrehimpuls und damit ein entsprechend umfangreiches Termschema für den ersten angeregten Rotationszustand. Für m_J gibt es drei Einstellungen, für m_d ebenfalls, und für m_p zwei und damit insgesamt 18 Energieniveaus. Daher sind neun verschiedene Übergänge des Protonspins möglich, die m_J und m_d unbeeinflusst lassen und zwölf Übergänge des Deuteronspins, die m_p und m_J erhalten. Der Hamiltonoperator für das HD-Molekül im H -Feld lautet:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -2\mu_p m_p H - \mu_d m_d H - \mu_r m_J H - 2\mu_p H'_p (\vec{I}_1 \cdot \vec{J}) - \mu_d H'_d (\vec{I}_2 \cdot \vec{J}) \\ & + \frac{2\mu_p \mu_d}{r^3} \left[\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - \frac{3(\vec{I}_1 \cdot \vec{r})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right] \\ & + e^2 q Q (2J(2J-1)I_2(2I_2-1))^{-1} [3(\vec{I}_2 \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2}(I_2 \cdot J) - I_2(I_2+1)J(J+1)]. \end{aligned}$$

Dabei sind \vec{I}_1 und \vec{I}_2 die Spinoperatoren für das Proton bzw. Deuteron und $H'_p = 20.48$ Gauß und $H'_d = 20.07$ Gauß sind die Konstanten der Spin-Orbit-Wechselwirkung, also die Magnetfelder aufgrund der Molekülrotation am Ort des Protons bzw. des Deuterons. Die einzelnen Summanden sind denen des D_2 -Hamiltonoperators äquivalent.

Für starke Felder mit kompletter Entkopplung der Spins ergibt sich für die Energien

$$\begin{aligned} E(m_p, m_d, m_J) = & -2\mu_p m_p H - \mu_d m_d H - \mu_r m_J H - 2\mu_p H'_p m_p \\ & - \mu_d H'_d m_J + \frac{4}{5} \mu_p H'' [3m_J^2 - J(J+1)] \\ & - \frac{1}{5} \mu_d H''' [3m_J^2 - J(J+1)][3m_d^2 - I_2(I_2+1)] \end{aligned} \quad (23)$$

Für Moleküle mit $J = 1$, die im Strahl bei Temperatur flüssigen Stickstoffes zu 63% vorhanden sind resultieren daraus achtzehn Niveaus mit den 9+12 nuklearen und molekularen Übergängen. Im Temperaturbereich von etwa 0.02 K bis 1 K, in dem polarisierte Tagrets betrieben werden, liegt HD jedoch vollständig im Zustand $J = 0$ vor. Das Energieschema

vereinfacht sich enorm, weil sich sowohl die Spin–Orbit–Wechselwirkung als auch die magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung zu null mitteln. Der Term aus Gl.(23) in H''' , der die Quadrupolwechselwirkung enthält, wird mit $J = m_J = 0$ ebenfalls null. Es bleibt für die Energie eines HD–Moleküls im Grundzustand

$$E(m_p, m_d) = -2\mu_p m_p H - \mu_d m_d H \quad (24)$$

Die Nukleonenspins unterliegen keiner direkten oder indirekten Kopplung, wie es bei H_2 und D_2 wegen der Quantenstatistiken der Fall ist. Ein HD–Festkörper kann als System zweier voneinander unabhängiger Spinreservoirs betrachtet werden.

Unterhalb von etwa $7K$ sind diese beiden Spinsysteme ausserdem soweit vom Kristallgitter entkoppelt, daß sie als de facto isoliert zu betrachten sind und tatsächlich nur der direkten Wechselwirkung mit dem äußeren Feld unterliegen. Daraus resultieren unendlich lange Kernspin–Relaxationszeiten. Wie noch ausgeführt werden wird, findet Relaxation effektiv nur über Verunreinigungen, insbesondere durch die $J = 1$ Spezies von H_2 bzw. D_2 statt.

3 Die Wasserstoffe als Festkörper

Der Verflüssigungspunkt von n-H₂ bei Normaldruck liegt bei 20.4 K, bei 13.95 K wird es fest. Bei den anderen Isotopen liegen diese Werte mit zunehmenden Molekulargewicht um jeweils etwa 2 K höher.

Wasserstoff als Festkörper ist ein Beispiel für einen Quanten- oder Van der Waals-Kristall, wie es auch die Edelgase sind. Die bindenden Kräfte zwischen den Molekülen sind Van der Waals-Kräfte, also anziehende Kräfte aufgrund gegenseitig induzierter elektrischer Dipole. Diese Induktion ist eine Folge von Fluktuationen in der Ladungsverteilung. Wichtig bei Van der Waals-Kristallen ist die quantenmechanische Nullpunktsbewegung, also die Auslenkung um den Gitterplatz bei 0 K als Konsequenz der Unschärferelation $\Delta x \Delta p > \hbar$. Je leichter die Atome oder Moleküle, desto kleiner sind ihre Impulse und desto größer ist damit das Raumbereich, in dem sie lokalisiert sind. Daher hat z.B. ²⁰Ne mit 4.4644 Å eine etwa 2 Promille größere Gitterkonstante als ²²Ne. Derselbe Trend ist auch bei den Wasserstoffisotopen — inklusive Tritium [BKL60]⁷ — zu beobachten; mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Gitterkonstante und damit der intermolekulare Abstand ab. Die Van der Waals -Wechselwirkung ist dem Abstand R in sechster Potenz umgekehrt proportional und anziehend. Sie ist insofern ein quantenmechanischer Effekt, als daß sie mit $\hbar \rightarrow 0$ auch gegen Null geht.

Zusammen mit einem repulsiven Anteil proportional R^{-12} , welcher dem Pauli-Prinzip entspringt, wenn bei Annäherung der Moleküle bzw. Atome, die Elektronenorbitale zu überlappen drohen, erhält man das Lennard-Jones-Potential.

$$U(R) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6\right] \quad (25)$$

Dieser Ausdruck gilt für jeweils zwei Moleküle oder Atome, wobei σ und ϵ stoffabhängige Parameter sind. ϵ ist ein Maß für die Stärke der Anziehung, σ gibt sie Ausdehnung des repulsiven Kerns des Potentials an. Beide Größen lassen sich aus Messungen in der Gasphase ermitteln.

Die Nullpunktsenergie des Kristalls wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung reduziert, was letztlich die Bindung ermöglicht. Verglichen mit Ionenkristallen und Metallen ist die Bindungsenergie sehr gering. Daraus resultieren die niedrigen Schmelzpunkte.

Sucht man die Bindungsenergie eines Quantenkristalls, so hat man das Lennard-Jones-Potential über sämtliche Molekülpaare zu U_{tot} aufzusummieren, aus

$$\frac{dU_{tot}}{dR} \stackrel{!}{=} 0 \quad (26)$$

den Gleichgewichtsabstand R_0 zu bestimmen und diesem rück einzusetzen. Man erhält allgemein sowohl für fcc⁸- als auch hcp⁹-Struktur

$$U_{tot}(R_0) = -2.15(4N\epsilon) \quad (27)$$

⁷Bei dieser Quelle ist zu beachten, daß der Autor die Ergebnisse seiner Röntgenstrukturanalyse so interpretiert, als gehörten sie zu raumzentrierten Tetragonalgittern. Acht Jahre später geht [Con68] jedoch von der hcp-Struktur für H₂ und HD aus.[Smi68] erwähnt dieses auch für D₂ .

⁸hexagonal closed packed

⁹face centered cubic

N = Anzahl der Moleküle. Für H_2 ergibt sich mit $\epsilon = 5.0 \cdot 10^{-23} \text{ J}$ ($\sigma = 2.96 \text{ \AA}$) eine Bindungsenergie von 2.590 kJ/mol . Die starke Diskrepanz zum beobachteten Wert von 0.751 kJ/mol ist auf die hohe kinetische Energie der Nullpunktsbewegung zurückzuführen.

Diese führt außerdem zu starken Anharmonizitäten in den hochfrequenten Gitterschwingungen. Daher ist bei Van der Waals–Kristallen die Debyesche Näherung für das Phononenspektrum eine schwache Näherung. Dennoch wird die Debye–Approximation bei der Berechnung der ortho–para–Konversion verwendet.

Im Unterschied zu den Edelgasen besitzt o-H_2 ein molekulares Quadrupolmoment, was eine zusätzliche Wechselwirkung verursacht. Der Hamiltonoperator für die intermolekularen Wechselwirkungen läßt sich schreiben als

$$\mathcal{H}_R = \sum_i \mathcal{H}_i + \sum_{i>k} \mathcal{H}_{ik}. \quad (28)$$

Beide Terme enthalten die bindenden und antibindenden Kräfte des Lennard–Jones–Potentials, der zweite Term trägt zusätzlich die Quadrupol–Quadrupol–Wechselwirkung, die paarweise zwischen den ortho–Molekülen wirkt. [Mor57] gibt \mathcal{H}_R in expliziter Form als fünfdimensionalen irreduziblen Tensoroperator an.

Die intermolekulare Wechselwirkung \mathcal{H}_R ist wesentlich stärker, als die Wechselwirkung \mathcal{H} mit einem externen Magnetfeld. Daher ist die Orientierung eines Moleküls durch das Kristallfeld bestimmt und kann von Gitterplatz zu Gitterplatz unterschiedlich sein.

3.1 Kristallstrukturen

Die drei Wasserstoffisotope ordnen sich beim Erstarren in der hcp–Struktur an. Eine Gitterebene ist aus gleichseitigen Dreiecken der Kantenlänge a zusammengesetzt, in deren Ecken sich die Moleküle befinden. Dabei fällt der Massenmittelpunkt des Moleküls mit dem Gitterpunkt zusammen, wo es im Prinzip frei rotieren kann. Zwei benachbarte Gitterebenen A und B sind derart angeordnet, daß sich ein Molekül von B genau über dem Mittelpunkt eines "Elementardreieckes" von A befindet. Danach kommt wieder eine Schicht, deren Projektion deckungsgleich auf A liegt usw. Der Abstand zwischen zwei Schichten A ist c .

Die Struktur heißt hcp, weil man sie auch als aus ineinander verschachtelten sechseckigen Prismen der Kantenlänge c zusammengesetzt ansehen kann.

In Röntgenbeugungsanalysen bestimmt [MS65] die Gitterkonstanten c zu $(6.105 \pm 0.011) \text{ \AA}$ und a zu $(3.761 \pm 0.007) \text{ \AA}$. Der Quotient $\frac{c}{a}$ beträgt 1.623 und weicht damit nur marginal vom theoretischen Wert $2\sqrt{2/3} = 1.633$ für einen idealen Kristall ab.

Bei ausreichender ortho–Konzentration unterliegt H_2 einem Phasenübergang hin zur fcc–Struktur. Die Moleküle besetzen die Ecken und die Mittelpunkte der Seitenflächen eines Würfels der Kantenlänge b . [MS65] ermittelt für b der Wert $(5.312 \pm 0.01) \text{ \AA}$. Blickt man von einem Eckpunkt des Würfels in Richtung der Raumdiagonalen, offenbart sich die Ähnlichkeit zur hcp–Struktur, s. Abb. 6. Zu den beiden aus Dreiecken aufgebauten Ebenen A, B der hcp–Struktur kommt eine dritte Ebene C derart, daß jeweils ein Molekül die noch freien Dreiecksmittelpunkte überdeckt. Danach wiederholen sich die Ebenen. So hat in beiden Fällen jedes Molekül zwölf nächste Nachbarn im Abstand $a = \frac{1}{2}\sqrt{2}b$.

Beide Kristalle weisen größtmögliche Packungsdichte auf. Wären die Moleküle harte Kugeln, die aneinander stoßen, betrüge die Raumauffüllung jeweils 74 %. Folglich erhält [MS65] in beiden Fällen beinahe identische Werte für das Molvolumen von n-H_2 bei 1.3 K :

Strukturumwanlung von H2

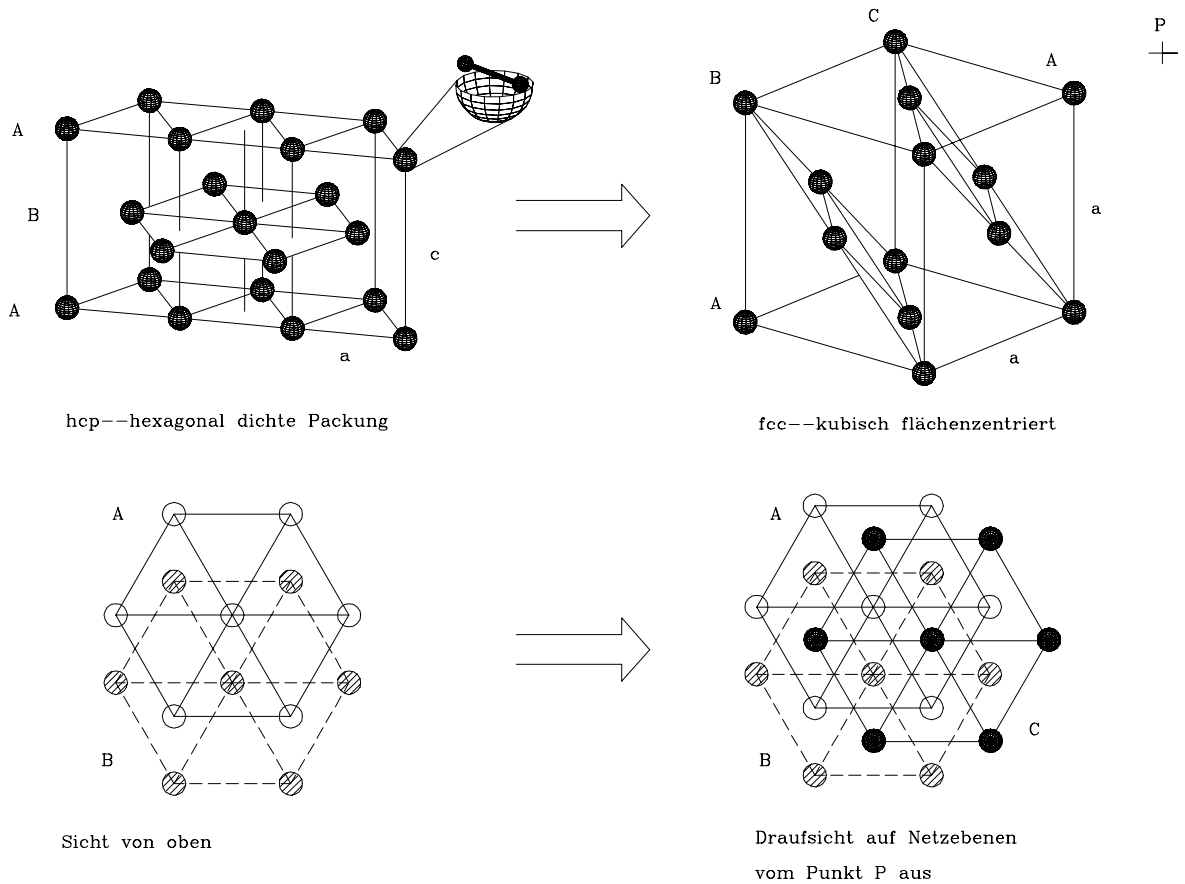


Abb. 6: Gitterstruktur von H₂ ober- und unterhalb des λ-Punktes

$$\text{hcp: } 22.52 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad \text{fcc: } 22.57 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Der Phasenübergang im Wasserstoff tritt auf bei o-H₂ -Konzentrationen (c_{oH_2}) größer 0.63. Die Übergangstemperatur T_λ wächst mit zunehmender Konzentration von 1.3 K bis etwa 3 K.

Der Übergang äußert sich auf verschiedene Weise. Zum einen weist die spezifische Wärmekapazität im c_p gegen T -Diagramm in der Nähe der Übergangstemperatur einen λ-förmigen Peak auf; daher der Name λ-Punkt, s. Abb. 7. Zum anderen läßt er sich mit den direkten Methoden der Festkörperphysik, wie Röntgenstrukturanalyse oder Infrarotspektroskopie beobachten. Aber auch das NMR-Signal ändert sich markant, weil das Kristallfeld die Orientierung der ortho-Moleküle festlegt. Da ihrerseits die Orientierung der o-H₂ -Moleküle das Kristallfeld beeinflusst, handelt es sich hier um ein kooperatives Phänomen. Sowohl in der spezifischen Wärmekapazität, als auch beim NMR-Signal kann man eine Hysterese feststellen. Beim Abkühlen der Probe liegt T_λ stets etwas tiefer, als bei der umgekehrten Prozedur, wenn die Temperatur der Probe langsam erhöht wird (s. Abb. 8).

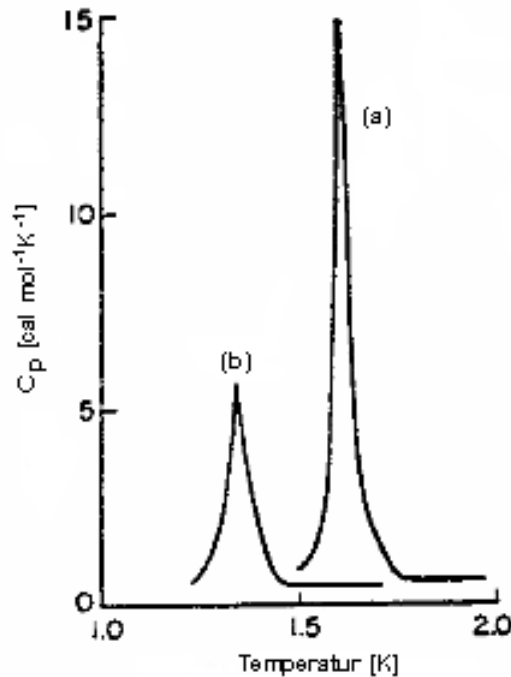


Abb. 7: Wärmekapazität für (a) 74% , (b) 66% o-H₂ [Sco67]

3.2 Das Quenching des Rotationszustandes

Jedes einzelne H₂-Molekül im Festkörper ist dem elektrischen Feld der es umgebenden anderen Moleküle, dem kristallelektrischen Feld oder kurz Kristallfeld, ausgesetzt. Ohne dieses Feld weisen die Moleküle sowohl im $J = 0$ als auch im $J = 1$ Zustand Rotationssymmetrie auf. Die para-Moleküle besitzen von vornherein kugelsymmetrische Ladungsverteilung und sind für die nachfolgenden Betrachtungen zweitrangig. Die ortho-Moleküle besitzen zwar ein magnetisches Dipolmoment sowie eine elektrisches Quadrupolmoment, zeigen aber aufgrund der Entartung der m_J -Quantenzahl effektiv ebenfalls Kugelsymmetrie.

In der klassischen Physik sind bei einem gebundenen Zustand in einem Zentralpotential der Drehimpuls \vec{L} und jede seiner drei Komponenten Konstanten der Bewegung. In quantenmechanischen Systemen, z.B. ein Elektron im Atom, sind entsprechend der Drehimpuls \vec{L} und eine seiner Komponenten, üblicherweise wählt man L_z , Erhaltungsgrößen, also gute Quantenzahlen. Nun stellt ein äußeres Feld, das Kristallfeld, eine Störung der Symmetrie dar. Oberhalb von T_λ mittelt sich diese Störung heraus, ein ortho-Molekül fluktuiert permanent zwischen seinen drei magnetischen Unterzuständen. Dadurch ist seine Ladungsverteilung im zeitlichen Mittel kugelsymmetrisch. Unterhalb von T_λ wird jedoch die Kristallfeldaufspaltung wirksam. Damit einher geht das sogenannte *Quenching*, also die Auslöschung des molekularen Bahndrehimpulses. Im inhomogenen Kristallfeld ist ein o-H₂ gezwungen, sich auszurichten. Das bedeutet gleichzeitig die Aufhebung der m_J -Entartung. Aus der Aufhebung dieser Entartung folgt aber das Quenching des Bahndrehimpulses.

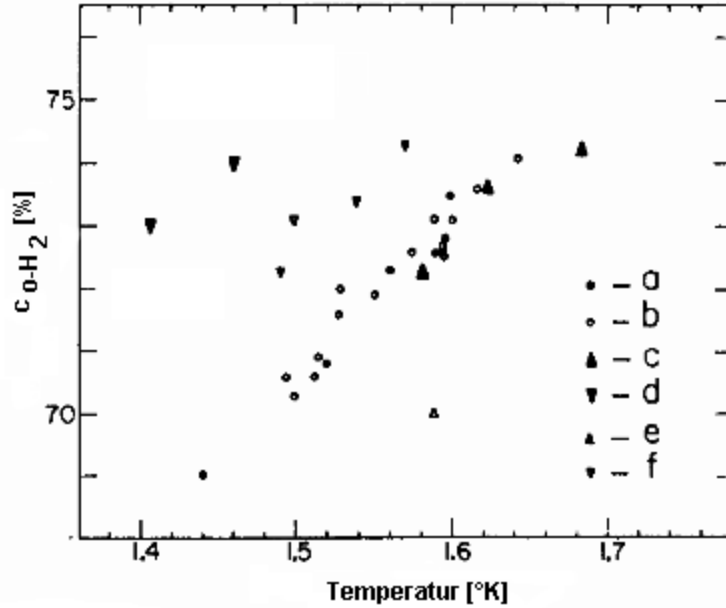


Abb. 8: Temperaturen des λ -Überganges für verschiedene ortho-Konzentrationen. a, b aus spez. Wärmekapazität; c aus Infrarotabsorbtion, T steigend; d aus Infrarotabsorbtion, T fallend; e Änderung des NMR-Signals, T steigend; f Änderung des NMR-Signals, T fallend [CG65]

Denn:

Im nicht-entarteten Zustand ist die Wellenfunktion ψ rein reell oder rein imaginär. Ansonsten wären sowohl Real- als auch Imaginärteil separate Lösungen zum Hamiltonoperator, was der Annahme der Nichtentartung widerspräche. Der Erwartungswert

$$\langle \psi | J_z | \psi \rangle = i \langle \psi | x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} | \psi \rangle \quad (29)$$

ist damit imaginär.

Andererseits muß er als Erwartungswert eines hermiteschen Operators auch reel sein. Also ist er Null, der Bahndrehimpuls ist gequantelt, m_J ist keine brauchbare Quantenzahl mehr [Abr61]. Es ist jedoch möglich neue Quantenzahlen m'_J einzuführen, die den Zuständen, die das ortho-Molekül im Rahmen der Kristallfeldaufspaltung einnimmt, zugehörig sind. Diese Unterzustände $\varphi_J^{m'_J}$ lassen sich als Linearkombinationen der ursprünglichen magnetischen Unterzustände $\psi_J^{m_J}$, die durch die m_J charakterisiert wurden, schreiben.

$$\varphi_J^{m'_J} = \sum c_{m_J}^{m'_J} \psi_J^{m_J} \quad (30)$$

[RP53] gelingt dies im Zuge der Interpretation des NMR-Signals mit einfachen Annahmen über das Kristallfeld. Daß die Ausrichtung der o-H₂ ihrerseits wegen des vorhandenen Quadrupolmomentes das Kristallfeld modifiziert, und zwar derart, daß es inhomogener wird, ist einsichtig. Letztendlich führt dieses Wechselspiel bei ausreichender ortho-Konzentration zum Phasenübergang.

Das Quenching tritt auch bei geringen ortho-Konzentrationen auf und die Energielücke zwischen den Unterzuständen erweist sich bei Konzentrationen von etwa 5 % o-H₂ als konzentrationsunabhängig. Sie liegt bei etwa $10 k_B mK$ [GHK68]. Die Wechselwirkung zwischen den ortho-Molekülen ist gekennzeichnet durch die Kopplungskonstante $\Gamma = \frac{6e^2 Q^2}{25a^2} = 0.69 \text{ cm}^{-1}$. [Har68] zeigt, daß es tatsächlich diese Kopplung ist, die für die Orientierung verantwortlich ist. Zwar wird Γ durch dielektrische Abschirmung, zurückzuführen auf Dreikörper-Wechselwirkungen, um den Faktor 0.98 und durch den Einfluß von Phononen um etwa 10 % reduziert, aber die Kopplung zwischen Phononen und der Molekülrotation ist extrem schwach und beeinflusst die Molekülorientierung nicht direkt.

Wie in einer p-H₂ Umgebung unterliegen o-H₂-Moleküle auch in einer HD Umgebung dem Quenching. Das äußert sich schon bei geringen Konzentrationen als Anomalie in der spezifischen Wärmekapazität, s. Abb.9.

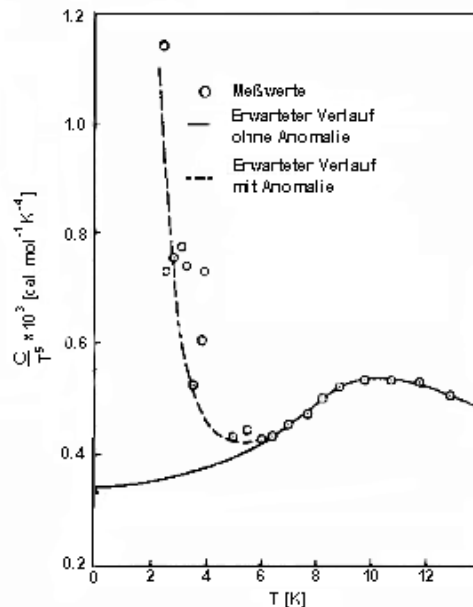


Abb. 9: Anomalie in der Wärmekapazität von HD aufgrund 0.01% o-H₂-Verunreinigung [GW64]

Auch im Deuteriumkristall gibt es das Quenching der $J = 1$ Spezies. Der theoretische Wert für die Kopplungskonstante beträgt $\Gamma = 0.82 \text{ cm}^{-1}$. Bei über 60 % p-D₂ wurde auch ein Phasenübergang von der hcp- zu einer kubischen Struktur beobachtet.

Es ist noch anzumerken, daß die Störung der Symmetrie durch das Kristallfeld zwar die Ablösung der Quantenzahl m_J durch m'_J erforderlich macht, daß diese Störung jedoch nicht weitreichend genug ist, J selbst zu beeinträchtigen. J bleibt eine gute Quantenzahl, das einzelne Molekül behält durchaus seine Identität als ortho-Molekül. Wäre die Störung stärker, müßten zur Beschreibung des Zustandes Wellenfunktionen höherer Drehimpulse berücksichtigt werden. Im Grenzfall einer Störung, die so stark ist, daß das Molekül vollständig ausge richtet, also die Protonenverbindungsachse starr fixiert ist, tritt die etwas paradoxe Situation

ein, daß der Rotationszustand völlig unbestimmt ist, weil Orientierung und Drehimpuls quantenmechanisch konjugierte Größen sind. Die Wellenfunktion, Gl.30 enthält dann Beiträge vergleichbarer Größenordnung unendlich vieler J [Abr61].

3.3 Das NMR-Signal von H_2

Im einfachsten Fall besteht ein NMR-Experiment aus einem starken homogenen Magnetfeld H_0 , dem die Probe ausgesetzt ist. Dieses ist die Situation der statischen Polarisation. Die Kernniveaus sind aufgespalten und gemäß der Boltzmann-Verteilung ungleich besetzt. Aufgrund dieser ungleichen Besetzung ist Resonanzabsorption von Radiowellen in der Nähe der Kern-Larmorfrequenz möglich. Die Radiowellen werden mittels einer Spule, die Bestandteil eines Schwingkreises ist, derart eingestrahlt, daß das oszillierende Magnetfeld senkrecht zum statischen steht. Findet Absorption statt, wird dem Schwingkreis Energie entzogen; man erhält letztlich als Signal die Intensität der Absorption in Abhängigkeit von der eingestrahlten Frequenz.

Die Struktur des Signals und die Verschiebung der Larmorfrequenz läßt Schlüsse auf die Umgebung der Nukleonen im Festkörper zu.

Das NMR-Signal von Wasserstoff zeigt bei zwei Temperaturen prägnante Veränderungen. Zunächst liegt eine einfache Protonresonanzlinie vor, die sich unterhalb von etwa 10 K verbreitert. Beim λ -Punkt, 1.6 K für $n\text{-H}_2$, fängt sie an aufzuspalten und weist eine Feinstruktur auf. Da $p\text{-H}_2$ mit $I = 0$ unmagnetisch ist, tragen ausschliesslich ortho-Moleküle zum Signal bei.

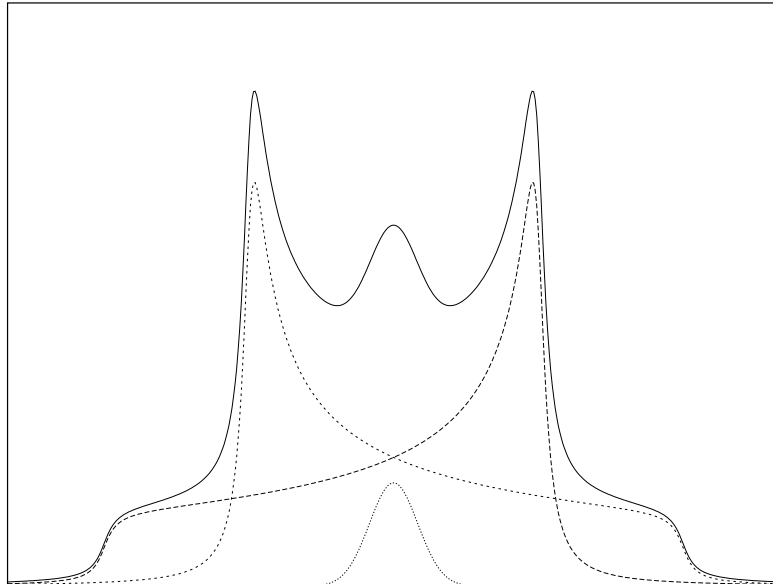


Abb. 10: NMR-Signal, schematisch

Der 10 K -Übergang ist darauf zurückzuführen, daß unterhalb dieser Temperatur die Selbstdiffusion, also der spontane Wechsel des Gitterplatzes nicht mehr möglich ist.

Der zweite Übergang erfolgt wegen der Ausrichtung der ortho-Moleküle im Kristallfeld. Aus der einzelnen Linie wird ein symmetrischer Doppelpack mit seitlichem Plateaus. Die ursprüngliche Linie bleibt rudimentär als zentrales Maximum erhalten.

[RP53] haben diesen Übergang untersucht und gedeutet. Dabei gehen sie davon aus, daß der richtungsabhängige Anteil des Kristallpotentials $V(\theta, \varphi)$ klein ist gegen die Bindungsenergie im Festkörper und erst recht klein gegen die Anregungsenergie höherer Moleküldrehimpulse $E_J = BJ(J+1)$, $B = 86k_B K$ und damit als kleine Störung der freien Rotation behandelt werden kann. Der allgemeinste Ansatz für V ist die Entwicklung nach Kugelfunktionen $Y_J^{m_J}(\theta, \varphi)$.

$$V(\theta, \varphi) = \sum_{J \text{ gerade}, m_J} c_J^{m_J} Y_J^{m_J}(\theta, \varphi) \quad (31)$$

Der Ausschluß ungerader J ist gerechtfertigt, weil V wegen der Symmetrie des Moleküls punktsymmetrisch zum Ursprung sein muß.

Der Term in $J = 0$ ist konstant und hier nicht von Belang. In der Störungsrechnung erster Ordnung genügt die Beschränkung auf $J = 2$ zur Bestimmung der Energieniveaus der ortho-Moleküle. V läßt sich dann schreiben als quadratische Form der $J = 1$ Kugelfunktionen λ_i , $i = \xi, \eta, \zeta$.

$$\lambda_\xi = \sin \theta \cos \varphi \quad \lambda_\eta = \sin \theta \sin \varphi \quad \lambda_\zeta = \cos \theta \quad (32)$$

Diese quadratische Form ist stets diagonalisierbar.

$$V(\theta, \varphi) = A_\xi \lambda_\xi^2 + A_\eta \lambda_\eta^2 + A_\zeta \lambda_\zeta^2 \quad (33)$$

In diesem Koordinatensystem ξ, η, ζ sind die λ_i die Richtungskosinusse der Proton-Proton Achse. Die Eigenfunktionen, die V diagonalisieren sind die $\varphi_J^{m'_J}$, also die Unterzustände, in die V den $J = 1$ Zustand aufspaltet:

$$\varphi_\xi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \lambda_\xi \quad \varphi_\eta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \lambda_\eta \quad \varphi_\zeta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \lambda_\zeta \quad (34)$$

Die zugehörigen Energien sind

$$E_\zeta = \langle \varphi_\zeta | V | \varphi_\zeta \rangle = \frac{1}{5} (A_\xi + A_\eta + 3A_\zeta). \quad (35)$$

E_η und E_ξ erhält man durch zyklische Permutation der Indices. Da die φ_i reelle Funktionen sind verschwinden die zugehörigen Erwartungswerte von J , die molekulare Rotation ist im oben beschriebenen Sinne gequenchet. Deshalb vereinfacht sich auch der Hamiltonoperator eines H_2 -Moleküls im starken Magnetfeld.

$$\mathcal{H} = -aI_z - bJ_z - c\vec{I} \cdot \vec{J} - 5d[3(\vec{I}^1 \cdot \frac{\vec{r}}{r})(\vec{I}^2 \cdot \frac{\vec{r}}{r}) - \vec{I}^1 \cdot \vec{I}^2] \quad (36)$$

$$\begin{aligned} a &= 2\mu_p H_0 = 4.258 H_0 [\text{Gauß}] \text{ kHz} & b &= \mu_J J H_0 = 0.6717 H_0 [\text{Gauß}] \text{ kHz} \\ c &= 2\mu_p H' = 113.8 \text{ kHz} & d &= \frac{4}{5} \mu_p^2 \langle r^{-3} \rangle = 57.68 \text{ kHz} \end{aligned}$$

Die Terme in J fallen heraus und es bleibt die direkte Wechselwirkung des Gesamtkernspins mit dem Feld und die Dipol–Dipol–Wechselwirkung der Protonen miteinander. Dabei ist erstere bei starken Feldern groß gegen letztere und die Niveaus E_i spalten auf gemäß

$$\begin{aligned} h^{-1}E_i &= -am_I - 5d \langle m_I \varphi_I | \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Theta - 1) \cdot (3I_z^1 I_z^2 - \vec{I}^1 \cdot \vec{I}^2) | m_I \varphi_I \rangle \\ &= -am_I - \frac{5}{2} d \left(\frac{3}{2} m_I^2 - 1 \right) \int (3 \cos^2 \Theta - 1) |\varphi_I|^2 d\Omega \end{aligned} \quad (37)$$

Θ ist der Winkel zwischen Protonachse und H_0 . Abb.(11) veranschaulicht die Geometrie.

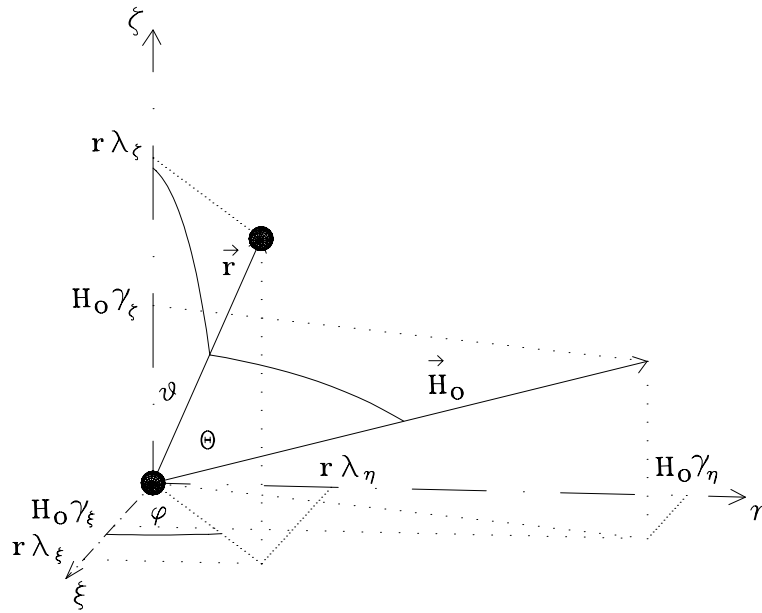


Abb. 11: Die Proton–Proton– Verbindungsachse schließt mit dem Magnetfeld den Winkel Θ ein

Führt man die Richtungskosinusse γ_i von H_0 bzgl. der Achsen ξ, η, ζ ein, findet sich die Ersetzung

$$\cos \Theta = \gamma_\xi \lambda_\xi + \gamma_\eta \lambda_\eta + \gamma_\zeta \lambda_\zeta \quad (38)$$

Das vereinfacht die Berechnung des Integrals in Gl.(37).

$$h^{-1}E_i = -am_I + d(3\gamma_i^2 - 1)\left(1 - \frac{3}{2}m_I^2\right) \quad (39)$$

Daß die Energien von γ_i abhängen, verdeutlicht, daß jedes Molekül bzgl. H_0 eine andere Ausrichtung hat. Diese Ausrichtung wird durch das Kristallfeld, das an jedem Molekülort verschieden sein kann, bestimmt — in dieser Ausrichtung finden dann die Kernspinübergänge statt. Mit der Auswahlregel für magnetische Dipolübergänge $\Delta m_I = \pm 1$ sind dieses zwei Übergänge mit den Frequenzen $\nu_i = a \pm \frac{3}{2}d(3\gamma_i^2 - 1)$.

Um die Intensitätsverteilung $p(\nu)$ der NMR-Linie zu erhalten, muß nun über sämtliche möglichen Orientierungen γ_i gemittelt werden.

Man erhält mit $\bar{\nu} = \nu - a$

$$p(\bar{\nu}) \propto \begin{cases} 0 & , \bar{\nu} < -3d \\ (-\bar{\nu} + \frac{3}{2}d)^{-\frac{1}{2}} & , -3d < \bar{\nu} < -\frac{3}{2}d \\ (-\bar{\nu} + \frac{3}{2}d)^{-\frac{1}{2}} + (\bar{\nu} + \frac{3}{2}d)^{-\frac{1}{2}} & , -\frac{3}{2}d < \bar{\nu} < 0 \end{cases} \quad (40)$$

und $p(\bar{\nu}) = p(-\bar{\nu})$. $p(\bar{\nu})$ ist für alle drei E_i identisch.

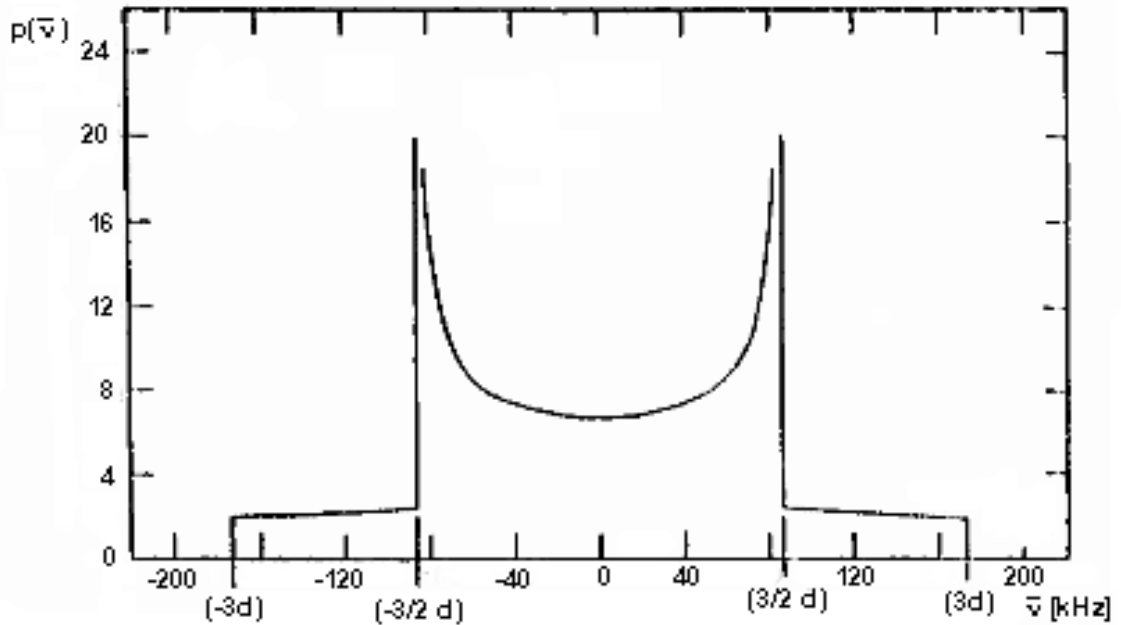


Abb. 12: NMR-Signal, theoretisch[RP53]

Berücksichtigt man noch die Verbreiterungseffekte aufgrund der Nachbarmoleküle, erhält man eine gute Annäherung an das gemessene Signal.

Um die Qualität der Rechnung zu verbessern, müßten noch Terme höherer J als 2 für das Kristallpotential berücksichtigt werden.

Die Existenz des zentralen Maximums wird durch das Vorhandensein zweier Klassen von ortho-Molekülen erklärt. Unterscheidungskriterien ist dabei die Größe der Aufspaltung zwischen den E_i , die das Molekül erfährt. Drückt man diese Aufspaltung als Temperaturaus mit z.B.

$$\Delta E_{\xi\xi} = E_{\xi} - E_{\zeta} = k_B T_{\xi\xi} ,$$

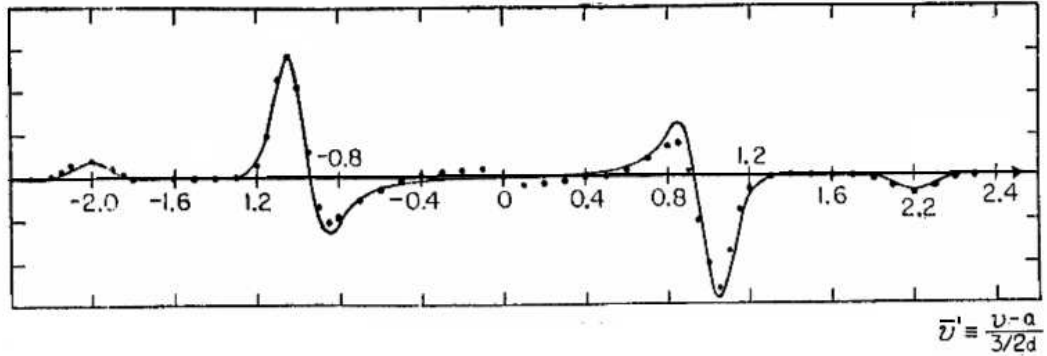


Abb. 13: Differentielles NMR-Signal, theoretisch und gemessen; Dipolverbreiterung durch Gaussfunktion simuliert[RP53]

läßt sich eine grobe Abschätzung für die Übergangswahrscheinlichkeit W zwischen den Zuständen ξ und ζ angeben:

$$W = 10^9 \epsilon^2 T^3 \left(\exp\left(\frac{T_{\xi\zeta}}{T}\right) - 1 \right)^{-1} s^{-1} \quad (41)$$

Die Übergänge werden durch Phononen induziert, daher die Abhängigkeit von der Gittertemperatur. ϵ ist die Exzentrizität des ellipsoiden Moleküls und liegt bei etwa 0.03. Nimmt man für $T_{\xi\zeta}$ Werte im Bereich $1 K$ bis $5 K$ an, so erhält man für Temperaturen $T > 1 K$

$$W > d. \quad (42)$$

d ist die Frequenz, welche die intramolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung charakterisiert. Große Übergangswahrscheinlichkeiten finden darin Berücksichtigung, daß bei dem Dipol-Integral in Gl.(37) über alle Zustände $\varphi_\xi, \varphi_\eta, \varphi_\zeta$, gewichtet mit den zugehörigen Boltzmannfaktoren, gemittelt werden muß und nicht nur über jeweils einen. Daraus resultieren komplizierte Änderungen in der NMR-Linie, vor allen Dingen auch eine Verengung um den Faktor

$$\rho = \frac{1}{2} \left[3 \left(\exp\left(\frac{T_{\xi\zeta}}{T}\right) + \exp\left(\frac{-T_{\eta\zeta}}{T}\right) \right)^{-1} - 1 \right] \quad (43)$$

Hier wird angenommen, daß ζ der energetisch niedrigste Zustand ist. Bei Temperaturen um $4 K$ sieht man wegen der Verengung nur eine Linie. Bei Temperaturen kleiner als $2 K$ gibt es, aufgrund unterschiedlicher lokaler Umgebungen, Moleküle für die $T_{\xi\zeta} \ll T$ gilt, welche eine einfache Linie aufweisen und im Gesamtspektrum das zentrale Maximum verursachen und Moleküle mit $T_{\xi\zeta} \gg T$, welche Dipol-Feinstruktur zeigen. Eine geringe Aufspaltung $T_{\xi\zeta}$ bedeutet also eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit und damit eine rasche Fluktuation zwischen den Orientierungen. Überschreitet die Frequenz der Fluktuation die Frequenzbreite des Kernspinüberganges von $3d$, innerhalb derer Feinstruktur aufzulösen ist, mittelt sich die Dipol-Wechselwirkung zu null heraus und man sieht nur eine Linie.

Einen Spezialfall in der Wasserstoff-NMR stellen Kristalle dar, die ausschliesslich aus ortho-Molekülen aufgebaut sind. Dann ist das Potential $V(\theta, \varphi)$ ein symmetrisches; zwei der Koeffizienten A_i aus Gl.(33) sind gleich und das Potential läßt sich schreiben als

$$V_S = V_0 \sin^2 \theta \quad (44)$$

Die Symmetrieachse ist die Quantisierungsachse für den Drehimpuls J . Es gibt wieder drei Zustände, die das Molekül einnehmen kann, wobei jedoch zwei entartet sind.

$$\begin{array}{lll} m'_J = 0 & \varphi_0 \propto \cos \theta & E_0 = \frac{2}{5} V_0 \\ m'_J = \pm 1 & \varphi_{\pm 1} \propto \sin \theta \exp(\pm i\varphi) & E_{\pm 1} = \frac{4}{5} V_0 \end{array}$$

Die Orientierung φ_0 verursacht dieselbe NMR-Linie wie im allgemeinen Fall; die Linie von $\varphi_{\pm 1}$ zeigt Abb.(14).

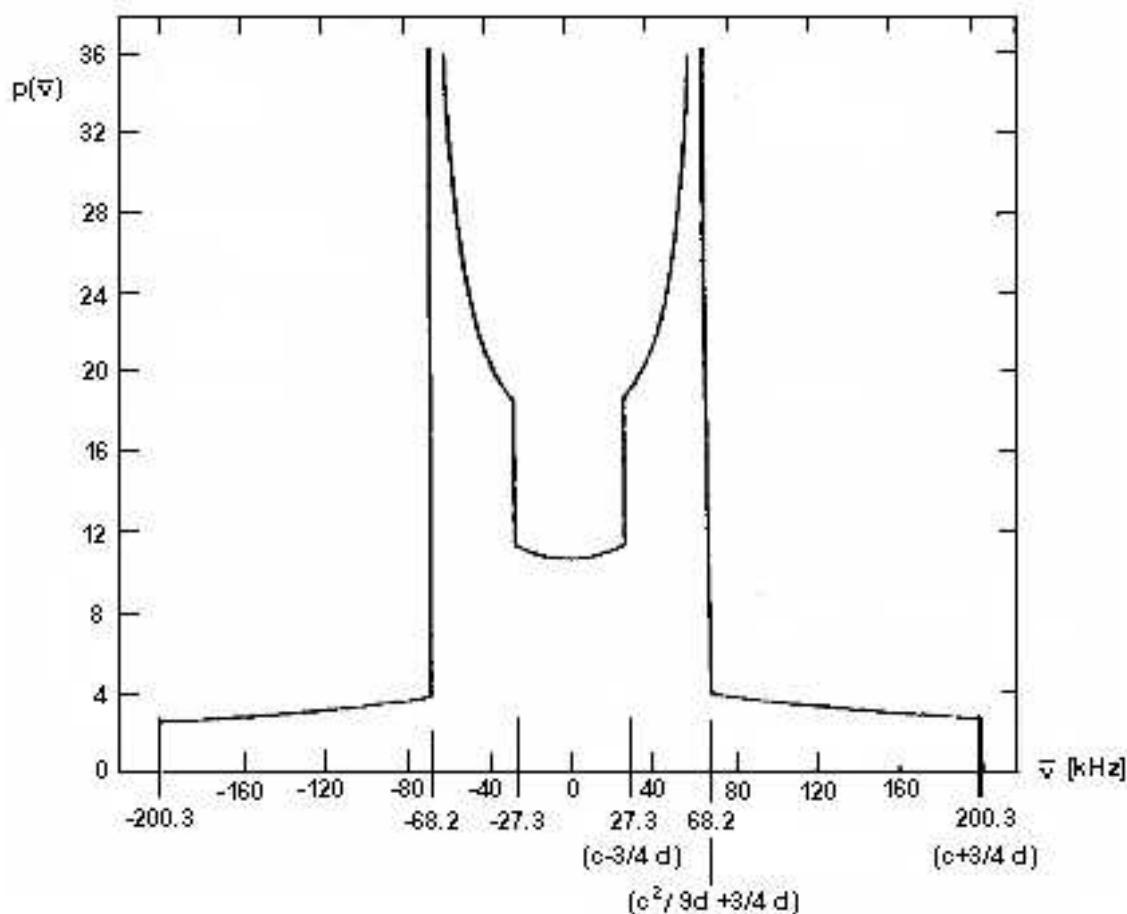


Abb. 14: NMR-Signal, theoretisch für symmetrisches Kristallpotential[RP53]

3.4 Nullfeldmessungen

Aus zwei Gründen ist Wasserstoff geeignet für NMR-Experimente ohne äußeres Feld H_0 . Zunächst ist der intramolekulare Protonenabstand klein, was eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu Folge hat. Daneben bleibt die Linienverbreiterung durch benachbarte Moleküle wegen der großen intermolekularen Abstände im Rahmen. Weil bei tiefsten Temperaturen gearbeitet wird, ist damit ein erträgliches Signal-zu-Rausch Verhältnis gesichert.

Der zweite Grund liegt im Quenching. Befindet sich ein Molekül z.B. im Zustand φ_ζ , dann stellt die ζ -Achse eine geeignete Quantisierungsachse für den Kernspin dar, bezüglich der resonante Übergänge möglich sind.

Vom Hamiltonoperator bleibt im gequenchten Zustand ohne Feld nur der Term der Dipol-Dipol-Wechselwirkung übrig. Daraus resultieren die Energien

$$h^{-1}E_\zeta = 2d\left(1 - \frac{3}{2}m_I^2\right) \quad (45)$$

für die verschiedenen Kernspineinstellungen und letztlich eine einzelne Resonanzlinie bei der Frequenz $3d \approx 170 \text{ kHz}$.

3.5 D₂ und HD

Beim Deuterium tragen sowohl die para-Moleküle, $I = 1$ und $J = 1$ als auch $\frac{5}{6}$ der ortho-Moleküle, jene mit $I = 2$, zum NMR-Signal bei. Letztere liefern ein zentrales Maximum ohne Feinstruktur bei der Deuteron-Larmorfrequenz. Da der $J = 0$ -Zustand sphärische Symmetrie aufweist, ergibt die entsprechende Integration in Gl.(37) null, es bleiben die reinen Zeemanübergänge der I_z -Komponente.

Für die para-Moleküle erwartet man dasselbe Signal wie bei o-H₂ aus Abb.12, da die Hamiltonoperatoren bis auf die zusätzlichen Quadrupolmomente der Deuteronen übereinstimmen. Diese äußern sich in einer Modifikation der Konstanten d . Nach den bereits zitierten Molekularstrahlexperimenten ist d für ein freies Molekül 25.24 kHz . Dann liegt die Dipolaufspaltung von $3d$ bei etwa 76 kHz .¹⁰ Reif und Purcell gelang es wegen der Schwäche des Signals jedoch nicht eine Feinstruktur aufzulösen.

Bei höheren Temperaturen fallen die Linien von o-D₂ und p-D₂ wegen der dann effektiv vorhandenen Kugelsymmetrie des p-D₂ zusammen. [SW68] gelang es bei Proben mit über 60% para Anteil die Feinstruktur zu messen. Sie beobachten Verbreiterung und Asymmetrie der Linien unterhalb T_λ und führen das auf lange Relaxationszeiten T_1 zurück.

Auch bei Wasserstoffdeuterid im Grundzustand $J = 0$ mittelt sich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Nukleonen (Gl.(37)) zu null heraus. Es resultieren je eine einfache Proton- und Deuteron-Resonanzlinie. Eine Quadrupolaufspaltung der Deuteronlinie ist nicht zu erwarten, weil die kugelsymmetrische Ladungsverteilung im Molekül keinen Feldgradienten erzeugt.

¹⁰[Abr61] vertritt die Ansicht, daß die Quadrupolwechselwirkung mit dem molekularen Feldgradienten der bestimmende Faktor der Feinstruktur ist und die Dipol-Wechselwirkung nur sekundär.

4 Kernspin und Moleküldrehimpuls

Das Wechselspiel zwischen den Nukleonenspins und den Moleküldrehimpulsen verursacht nicht nur eine Feinstruktur im NMR-Signal. Es ist auch der dominierende Aspekt bei der Betrachtung der Relaxationsprozesse. Außerdem trägt der nukleare Magnetismus zur Konversion der $J = 1$ -Moleküle im Festkörper bei.

4.1 Die Konversion der $J = 1$ -Moleküle

Zu jeder Temperatur gehört eine Gleichgewichtsverteilung der ortho- und para-Modifikationen von H_2 und D_2 . Lagert man das Gas einige Wochen bei Raumtemperatur, so kann man davon ausgehen, daß es im Normal-Mischungsverhältnis vorliegt. Friert man es dann ein und bringt es auf Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt werden die $J = 1$ -Moleküle nach und nach zum $J = 0$ -Zustand konvertieren. Dieser Prozeß ist für den Betreiber eines PT deshalb interessant, weil dabei Energie frei wird, die als zusätzliche Wärmequelle beachtet werden muß, wenn im $^3He/^4He$ -Dilutionbetrieb gearbeitet wird. Auf der Konversion basierend wurde ausserdem ein Prinzip entwickelt, statisch HD zu polarisieren[Ho⁺95]. Dabei ist von entscheidender Bedeutung, daß Spin-Relaxation über $J = 1$ -Fremdmoleküle abläuft. Der experimentelle Befund zur ortho-para-Konversion in festem Wasserstoff besagt, daß die Abnahme der ortho-Konzentration c dem Quadrat der Konzentration proportional ist:

$$\frac{dc}{dt} = -k c^2 \quad (46)$$

Die Konversionsrate k ist als temperaturunabhängig zu betrachten und liegt bei $1.75 \%h^{-1}$. [MN56] konnte diesen Wert theoretisch unter der Annahme nachvollziehen, daß zwei intermolekulare Wechselwirkungen für die Konversion ursächlich sind und es sich um einen bimolekularen Prozeß handelt.

Betrachtet man zwei benachbarte Moleküle a und b, dann wechselwirken

1. die Spins der Protonen eines Moleküls mit den Spins der beiden anderen Protonen, beschrieben durch einen Hamiltonoperator \mathcal{H}_{SS} , der Spin-Spin-Wechselwirkung und
2. das magnetische Moment eines Moleküls mit den beiden Protonenspins des anderen, beschrieben durch einen Hamiltonoperatot \mathcal{H}_{RS} , der Spin-Rotations-Wechselwirkung.

Sei nun b das konvertierende Molekül. Befindet sich a im para-Zustand, mitteln sich die Wechselwirkungen zu null, d.h. nur ein ortho-Molekül kann eine Konversion verursachen. Daraus resultiert die Proportionalität zu c^2 in der Ratengleichung.

Beschreibt man den Anfangszustand durch einen Satz von Quantenzahlen

$$I^a m_I^a J^a m_J^a I^b m_I^b J^b m_J^b \quad (47)$$

für Rotations- und Spinzustand der beiden Moleküle sowie ψ_L für den Vibrationszustand des Festkörpers und den Endzustand durch die entsprechenden gestrichenen Größen, dann ist die Übergangswahrscheinlichkeit W proportional zu

$$\sum | \langle 1 m_I^a 1 m_J^a 1 m_I^b 1 m_J^b \psi_L | \mathcal{H}_{RS} + \mathcal{H}_{SS} | 1 m_I^{a'} 1 m_J^{a'} 0 0 0 \psi_L' \rangle |^2, \quad (48)$$

wobei die Summation über sämtliche magnetischen Quantenzahlen des Anfangs- und des Endzustandes läuft.

ψ_L verändert sich, weil die Rotationsenergie $\frac{\hbar^2}{2\Theta}J(J+1) = 172k_B K$ des Moleküls b in Form von Phononen an das Gitter abgegeben wird. \mathcal{H}_{RS} und \mathcal{H}_{SS} enthalten Anteile, die von den Relativkoordinaten der beiden Moleküle abhängen. Diese Anteile lassen sich in Potenzen der Auslenkung aus der Ruhelage entwickeln. Nimmt man nun für diese Auslenkung die Debyesche Näherung¹¹ des Phononespektrums an, ergeben sich als wahrscheinlichste Prozesse die Emission von zwei Phononen und von drei Phononen mit

$$\begin{array}{l} 12W(2) = 1.74 \cdot 10^{-2} h^{-1} \\ \text{und } 12W(3) = 0.20 \cdot 10^{-2} h^{-1} \\ \hline \text{total } k = 1.94 \cdot 10^{-2} h^{-1} \end{array}$$

Der Faktor $12c$ berücksichtigt, daß jedes Molekül zwölf nächste Nachbarn hat, von denen nur die ortho-Moleküle beitragen. c ist bereits in der Ratengleichung Gl.(46) assimiliert.

Andere Prozesse, wie die Absorption eines Phonons mit Emission zweier Phononen usw., sind auch möglich, aber nicht wahrscheinlich. Die Emission nur eines Phonons ist nicht möglich. Die Debyetemperatur Θ_D von Wasserstoff beträgt $91 K$. D.h., daß sich Phononen mit einer Maximalenergie von $91k_B K$ ausbreiten können. Das ist weit weniger als die Energie, die bei der Konversion eines Moleküls frei wird.

Die Gl.(46) gilt nicht mehr für kleine c . Ein ortho-Molekül, das sich in einer reinen para-Umgebung befindet, kann nicht mehr konvertieren (es sei denn durch Selbstdiffusion). Dieser Effekt wird nach etwa 60 Stunden bemerkbar, wenn man von n-H₂ ausgeht.

In festem Deuterium gibt es das analoge Phänomen der para-ortho-Konversion. Hier beträgt die Energiedifferenz zwischen dem $J = 1$ - und dem $J = 0$ -Zustand wegen dem doppelt so großen Trägheitsmoment des D₂ genau die Hälfte, also $86k_B K$. Bei einer Debyetemperatur von $105 K$ sind damit auch Prozesse möglich, die ein Phonon emittieren. Diese sind etwa zehnmals häufiger als solche, die zwei Phononen freisetzen. Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten verläuft ähnlich wie bei H₂. Es müssen allerdings zusätzliche Einflüsse berücksichtigt werden.

Betrachtet man zwei benachbarte para-Moleküle a und b, wobei b konvertieren soll, gibt es neben der Spin-Spin- und der Spin-Rotations-Wechselwirkung auch noch die elektrische Quadrupol-Wechselwirkung der Quadrupol-Momente der Nukleonen des Moleküls b mit den Feldgradienten, den das Molekül a aufgrund seines molekularen Quadrupol-Momentes erzeugt.

Außerdem können auch $\frac{5}{6}$ der ortho-Moleküle, jene mit $I = 2$, über Spin-Spin-Wechselwirkungen zur Konversion beitragen. Das äußert sich in der Ratengleichung in einer zweiten Konstanten k' .

$$\frac{dc}{dt} = -kc^2 - k'c(1-c) = -k'c + (k' - k)c^2 \quad (49)$$

c ist die para-Konzentration. Für Ein-Phonon Prozesse ergibt sich k zu $1.27 \cdot 10^{-3} h^{-1}$ und k' zu $1.78 \cdot 10^{-3} h^{-1}$. Da $k \approx k' \approx 1.5 \cdot 10^{-3} h^{-1}$, stellt

$$\frac{dc}{dt} = -k'c$$

¹¹Die Debyesche Näherung ist für die Wasserstoffkristalle wegen der starken Nullpunktbewegung eine schwache. Das zeigen die Messungen von [Ahl63], der die Konversionskonstante k für H₂ unter Druck bestimmt hat. Der Druck, ausgedrückt als Molvolumen, bewirkt einen Anstieg der Debyetempertur. Bei Nulldruck beträgt das Molvolumen etwa $21.6 \text{ cm}^3/\text{Mol}$. Unter $19 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ist Θ_D so groß, daß auch Ein-Phonon Emission möglich sein und k um eine Größenordnung ansteigen sollte. Dieser Anstieg wurde bis $16 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ nicht beobachtet.

eine vertretbare Näherung der Gl.(49) dar. Experimentell wurde k' bei n-D₂ zu $(1.10 \pm 0.05) \cdot 10^{-3} h^{-1}$ bestimmt. Die Ratenkonstante liegt damit eine Größenordnung niedriger als bei H₂, obwohl zusätzliche Konversionsmechanismen vorhanden sind und nur ein Bruchteil der Moleküle dabei inaktiv ist. Dieser scheinbare Widerspruch ist auf das dreimal kleinere magnetische Moment des Deuterons zurückzuführen. Dieses Verhältnis macht sich in den magnetischen Wechselwirkungen in zweiter Potenz bemerkbar und bei den zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten in vierter.

Eine grobe Abschätzung ergibt für n-H₂ ($c = 0.75$) innerhalb einer Stunde ein Absinken von c auf 0.739. Das entspricht pro cm^3 einer Wärmemenge von $\sim 70 mJ$ oder einer Leistung von $\sim 20 \mu W$. n-D₂ setzt in der ersten Stunde etwa $3.3 \mu W$ je cm^3 frei.

4.2 Konversion bei O₂-Zusatz

Das Sauerstoff-Molekül besitzt im bindenden π -Orbital zwei Elektronen mit parallelem Spin und damit ein permanentes magnetisches Moment von zwei Bohrschen Magnetonen. Deshalb wirken sich schon Beigaben im Promille-Bereich enorm auf die Konversion aus. Die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{O_2}(2)$ für ein o-H₂ zum p-H₂ aufgrund eines benachbarten O₂-Moleküls unter Emission zweier Phononen zeigt eine starke Abhängigkeit vom Abstand R der beiden Moleküle:

$$k_{O_2} \equiv W_{O_2}(2) = 250 \left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} h^{-1} \quad (50)$$

$R_0 =$ Gitterkonstante $= 3.75 \text{ \AA}$.

Im Abstand $R = 2.7 R_0$ ist $k_{O_2} = k_{\text{reines H}_2}$ und damit der Einfluß eines O₂- auf den eines o-H₂-Moleküls abgeklungen. Die R^{-12} -Abhängigkeit hat zur Folge, daß sich zunächst schnell, in etwa 10min bis 15min, eine kleine Kugelumgebung von p-H₂ um ein O₂ ausbildet, die dann langsam anwächst, s. Abb.(15).

Abb.(16) zeigt die Zunahme der para-Konzentration, beginnend mit 100%, 75% bzw. 50% ortho-Konzentration für unterschiedliche Sauerstoffanteile.

Sauerstoff kann als Spezialfall für "induzierte" Konversion betrachtet werden. Ähnliche Ergebnisse sind auch für andere paramagnetische Verunreinigungen zu erwarten, also insbesondere solche, die man dem H₂ zuführt, um dynamisch zu polarisieren. Das Hauptproblem liegt dabei nicht in der Konversion als solcher, die dem Sample polarisierbare $I = 1$ -Moleküle entzieht, sondern in der Tatsache, daß sich binnen kurzer Zeit eine p-H₂-Wolke bildet, die die paramagnetischen Zentren abschirmt. Eine Übertragung der Elektronenpolarisation auf das Kernspinreservoir ist dann nicht mehr möglich.

4.3 o-H₂ und p-H₂ in einer HD-Matrix

Zur Steuerung der Relaxationszeiten ist bei der statischen Protonenpolarisation in HD der Zusatz geringer Mengen o-H₂ erforderlich [Ho⁺95]. Auch diese Beimengungen unterliegen der Konversion. Für Lösungen von H₂ oder D₂ in Wasserstoffdeuterid, die so verdünnt sind,

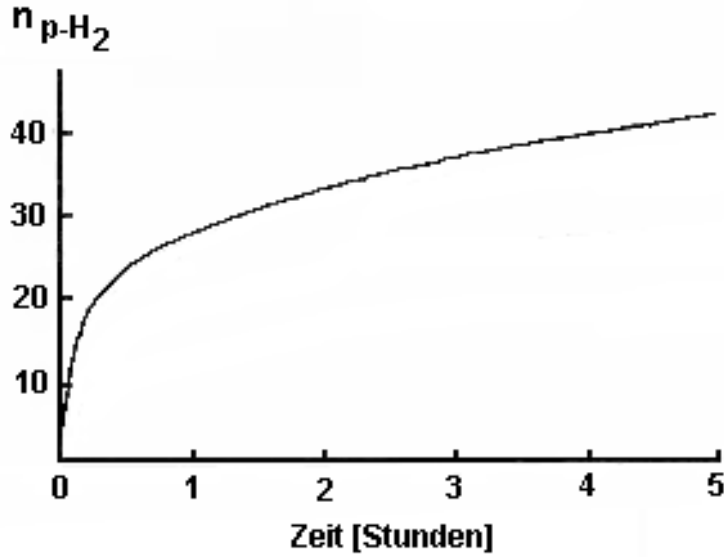


Abb. 15: Zunahme der Anzahl n der para-Moleküle in der Umgebung eines O_2 aufgrund dessen magnetischen Momentes. Ausgehend von 100 % o- H_2 und einer Sauerstoffkonzentration, die so gering ist, daß Interferenzterme von O_2 -Molekülen bei der Konversion nicht auftreten.[MN56]

daß jedes Fremdmolekül in einer reinen HD-Umgebung eingebettet ist, tragen nur Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen den Nucleonen der Fremdmoleküle und denen der HD-Moleküle zur Konversion bei. Da das HD im Grundzustand $J = 0$ vorliegt, gibt es weder Spin-Rotations- noch elektrische Quadrupol-Wechselwirkungen.

In der Debyenäherung des Phononespektrums erweisen sich folgende Prozesse als dominant:

bei H_2 die Anregung eines benachbarten HD-Moleküls in den $J = 1$ -Rotationszustand ($\Delta E = 128k_B K$) plus Emission eines Phonons, sowie die Emission von zwei Phononen, wobei die Rotationszustände der umliegenden HD-Moleküle unverändert bleiben. Da $\Theta_D(\text{HD}) \approx 100 K$ ist, ist die Ein-Phonon-Emission ausgeschlossen.

bei D_2 kann die freiwerdende Rotationsenergie in Form eines Phonons an den Kristall abgegeben werden.

Als Konversionskonstanten ergeben sich $0.893 \%h^{-1}$ für H_2 und $0.482 \%h^{-1}$ für D_2 . Da nur HD-Moleküle die Konversion verursachen, ist die Abnahme der $J = 1$ -Konzentration c proportional zu c :

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (51)$$

Für eine o- H_2 -Ausgangskonzentration von 10^{-4} , das ist die Größenordnung, die Honig für seine Targets verwendet, verursacht die Konversion in der ersten Stunde einen Wärmeinput von $\sim 5.7 \cdot 10^{-5} J$, das entspricht $1.6 \cdot 10^{-8} W$ pro cm^3 Sample. Für Deuteriumzusatz liegen diese Werte um einen Faktor 36 niedriger.

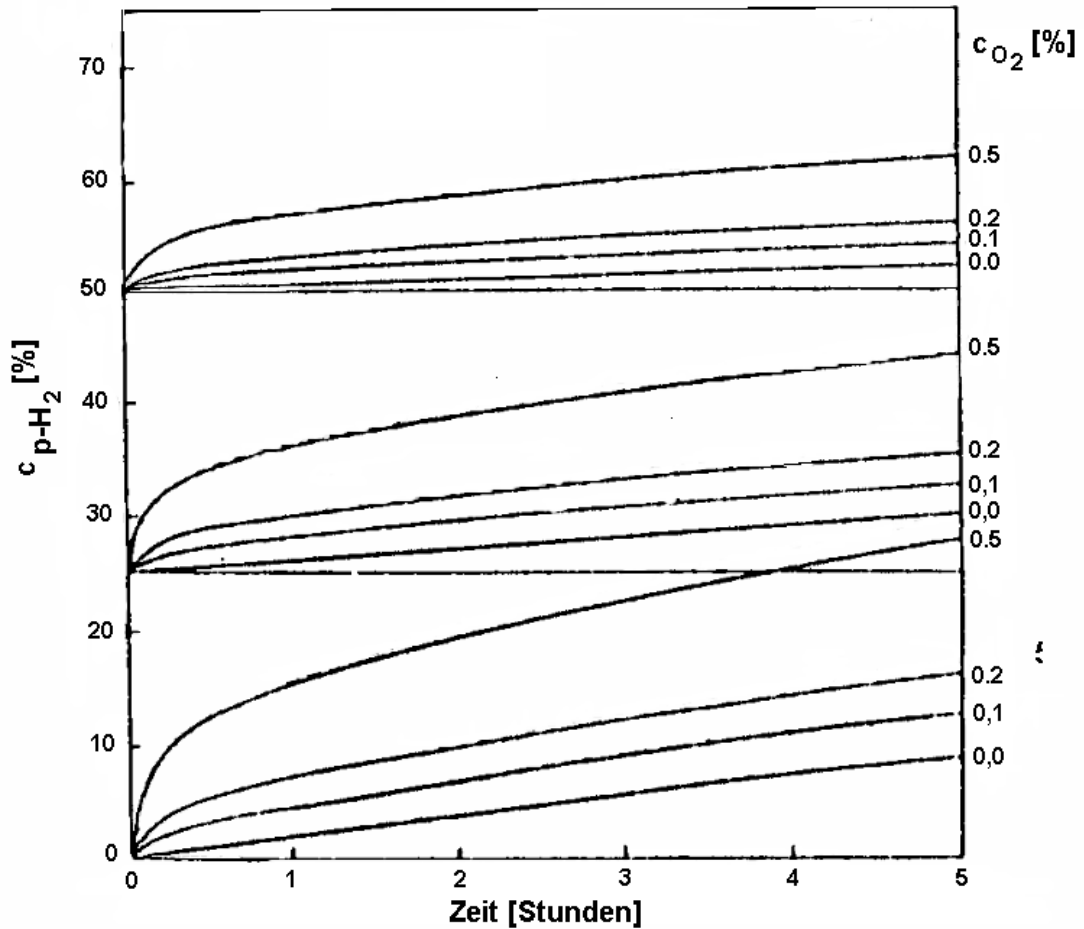


Abb. 16: Zunahme des para-Anteils für verschiedene Konzentrationen von o-H₂ und O₂ unter zusätzlicher Berücksichtigung der Konversion durch benachbarte ortho-Moleküle.[MN56]

4.4 Relaxation

Longitudinale Kernspinrelaxation in H₂ und in D₂ ist für zwei Temperaturbereiche getrennt zu betrachten: unterhalb und oberhalb von T_λ .

[Mor57] berechnet für Temperaturen deutlich über T_λ die Relaxationzeiten T_1 in Abhängigkeit von der $J = 1$ -Konzentration c und findet T_1 als temperaturunabhängig:

$$T_1^{\text{H}_2}(c) = 0.361\sqrt{c} s \quad (52)$$

Die Relaxation in Wasserstoff wird ermöglicht durch die permanente gegenseitige Orientierung der ortho-Moleküle aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen, insbesondere der Quadrupol-Wechselwirkungen. Wegen der Spin-Spin- und der Spin-Rotationskopplung sind die Spins im Zuge der Reorientierung Wechselfeldern ausgesetzt und besitzen endliche Umklappwahrscheinlichkeit. Diese kann von Gitterplatz zu Gitterplatz variieren. Jedoch sorgt die intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung für eine einheitliche Spintemperatur über den ganzen Kristall solange die Spin-Spin-Relaxation schnell ist. Das ist für $T > T_\lambda$ der Fall und die gesamte Probe weist einheitliche Relaxationzeit auf. Bei tiefen Temperaturen wurde eine räumliche Verteilung der T_1 beobachtet[Mor57].

Die Relaxation läuft für p-D₂ -Moleküle ähnlich ab. Nur ist hier die dominierende intramolekulare Wechselwirkung die nukleare Quadrupol-Wechselwirkung, welche dann durch die intermolekulare Reorientierung moduliert wird. Als Relaxationszeit für para-Moleküle ergibt sich

$$T_1' = 2.38\sqrt{c} s . \quad (53)$$

Zusätzlich können auch die ortho-Moleküle mit $I = 2$ relaxieren. Da es hier keine intramolekularen Wechselwirkungen gibt, geschieht dies über magnetische Wechselwirkungen der Nukleonen mit den Nukleonen benachbarter ortho-Moleküle oder dem rotationsmagnetischen Moment benachbarter para-Moleküle ($J = 1$) sowie Wechselwirkungen des Deuteron-Quadrupolmomentes mit dem Feldgradienten, den benachbarte Moleküle erzeugen. Daraus resultieren Relaxationszeiten in der Größenordnung von $10^6 s$. Über die Dipolmomente der Nukleonen stehen die beiden Spinsysteme von o-D₂ und p-D₂ in thermischem Kontakt. Das ermöglicht einen Ausgleich zwischen den Relaxationszeiten. Für n-D₂ erhält [Mor57] ein einheitliches T_1 von etwa $8 s$. [Smi68] gibt den Zusammenhang zwischen T_1' und T_1

$$T_1' = \frac{2c}{5 - 3c} T_1 \quad (54)$$

an und mißt für 87% p-D₂ $T_1 = 2.15 s$.

Unterhalb T_λ macht T_1' einen Sprung um etwa zwei Größenordnungen ($130 \pm 10 s$) nach oben. Vermutlich läuft die Relaxation hier über inelastische Streuung von Drehimpulswellen¹² an den Nukleonen ab. Ähnliches erwartet man für Wasserstoff.

Das o-D₂ -Spinsystem relaxiert unterhalb T_λ mit einer eigenen Relaxationskonstanten, weil die Spin-Spin-Relaxation jetzt langsam und der Ausgleich zwischen beiden Spinsystemen dadurch gehemmt ist. Für $c = 0.87$ und $T = 1.5 K$ beträgt $T_1(I = 2)$ etwa $35 s$. Der Mechanismus ist nicht genau bekannt.

Die Selbstdiffusion oberhalb $13 K$ bzw. $10 K$ bei H₂ wirkt sich auf T_1 kaum aus. Sie ermöglicht nur eine verbesserte Spin-Spin-Relaxation, also kleinere T_2 wie in Kapitel 3 erklärt. Die Wechselwirkung der Spins mit Phononen, etwa über Raman-Streuung, spielt über den gesamten Temperaturbereich keine wesentliche Rolle.

4.5 Protonspinrelaxation in HD mit H₂ Verunreinigungen

Grundlegende Messungen über die Protonspinrelaxation in HD haben [Blo57], [HG66] sowie [RFH67] betrieben. [Sun67,68] versucht die theoretische Analyse.

Oberhalb $8 K$ kann der Protonspin aufgrund der Selbstdiffusion direkt relaxieren. Dieser Prozeß wird beschrieben durch die sogenannte intrinsische Relaxationszeit $T_1^i(\text{HD})$. Für diese gilt

$$[T_1^i(\text{HD})]^{-1} \approx 50 \frac{\gamma^4 \hbar^2 N}{\omega_p^2 a^5} D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{HD}}}{T}\right) \quad (55)$$

¹²[Mer68] erklärt die Ausbreitung von Drehimpulswellen in H₂ unterhalb des λ -Punktes. Sie sind Spinwellen in Ferro- und Antiferromagneten vergleichbar.

mit γ gyromagnetisches Verhältnis, N Molekülzahl pro cm^3 , ω_p Protonlarmorfrequenz, a größte Annäherung zwischen Protonen, $D_0 \exp(-\frac{E_{HD}}{T})$ Koeffizient der Selbstdiffusion, $E_{HD} \approx 190k_B K$ Aktivierungsenergie und $D_0 \approx 3 \cdot 10^{-4}$.

Unterhalb 8 K, wenn Selbstdiffusion nicht mehr stattfindet, kann HD nur noch über Verunreinigungen, insbesondere o-H₂, relaxieren. T_1 (HD) unterliegt dabei komplizierten Temperatur-, Magnetfeld- und o-H₂-Konzentrationsabhängigkeiten (c_o). Merkliche p-H₂ Beimengungen können die Relaxation hemmen.

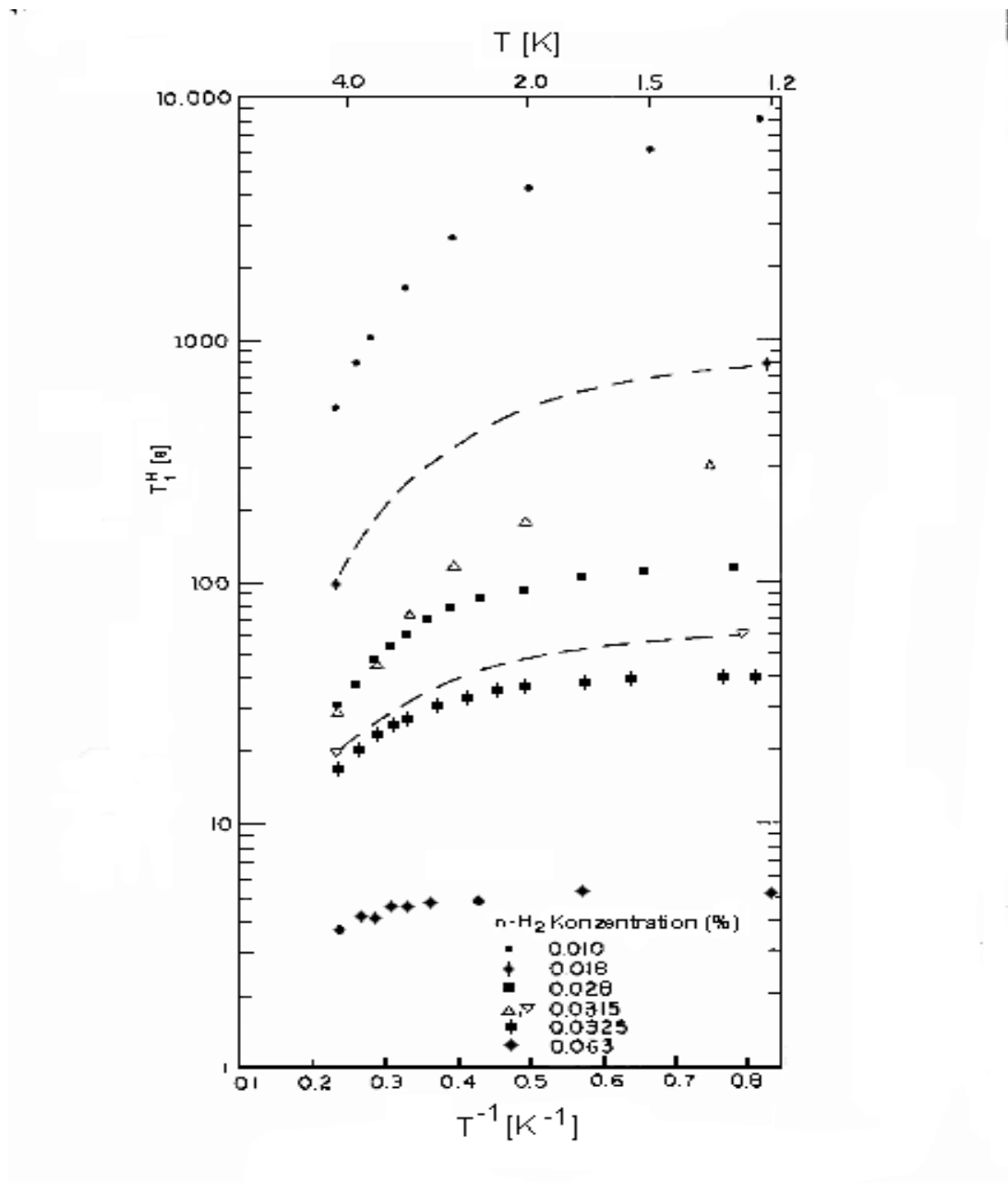


Abb. 17: Protonspinrelaxationszeiten in HD mit n-H₂-Verunreinigungen bei 1.1 T. [RFH67] korrigiert die Konzentrationen um 0.0085% nach unten [HG66].

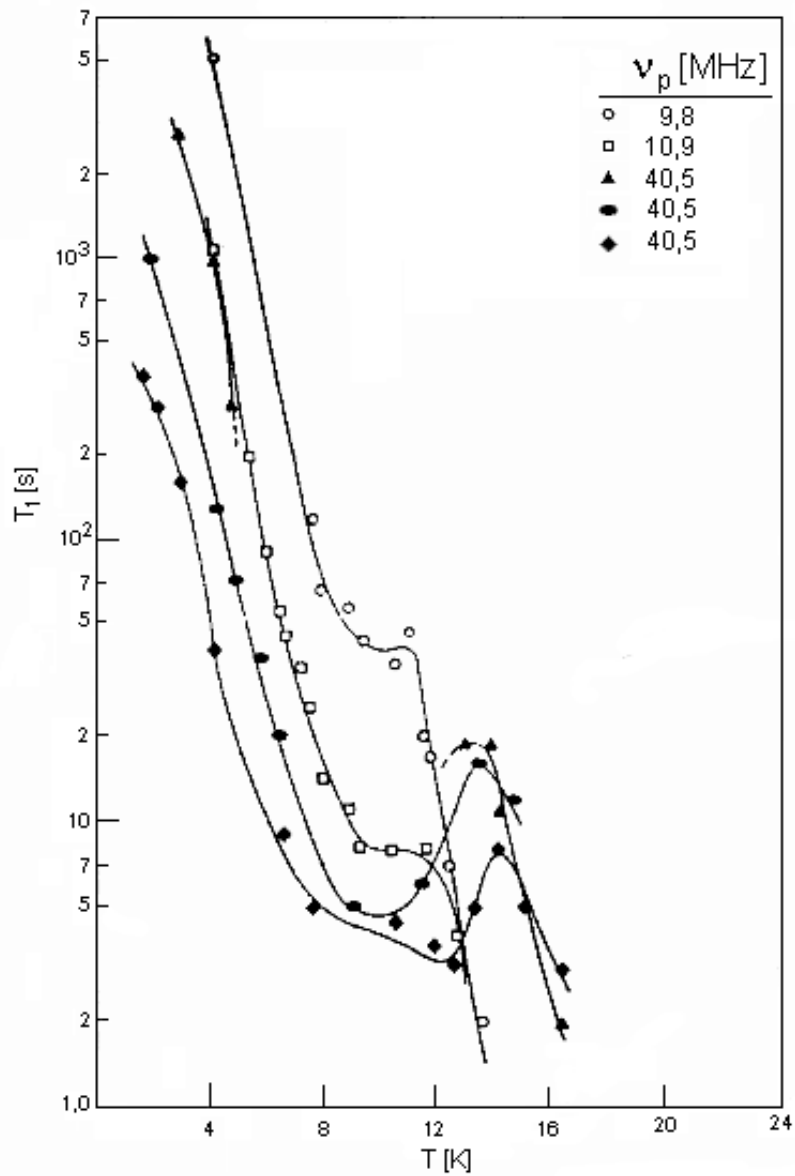


Abb. 18: Protonspinrelaxationszeiten in HD bei verschiedenen Frequenzen und Konzentrationen [RFH67]

Abbildung (18) zeigt die Relaxationszeiten für eine Probe, die etwa 3 % p-H₂ und 10⁻² % D₂ enthält. Offensichtlich steigt T_1 (HD) mit sinkender o-H₂ Konzentration. Auffällig ist die starke T -Abhängigkeit unterhalb von 8 K. Abbildung (17) zeigt ebenfalls wie T_1 (HD) mit sinkender o-H₂ Konzentration anwächst. Gleichzeitig sieht man, daß die Temperaturabhängigkeit mit steigendem c_{o-H_2} sinkt und schon bei $4.1 \cdot 10^{-4}$ (\blacklozenge) kaum noch vorhanden ist. Die mit \blacktriangle bezeichnete Probe ist die mit ∇ bezeichnete nach Zusatz von 6 % Neon. Die

Relaxationszeit und die Temperaturabhängigkeit steigen an. Zusatz von nur 0.6 % Neon zeigt ähnliche Ergebnisse.

Laut Bloom gilt für die Relaxation bei kleinen o-H₂ Konzentrationen, $c_{\text{oH}_2} \ll 1$, allgemein

$$\frac{1}{T_1(\text{HD})} = \frac{1}{T_1^i(\text{HD})} + f \left\{ T_x + T_1(\text{oH}_2) \left[1 - \frac{T_x}{T_1^i(\text{HD})} \right] \right\}^{-1}, \quad f = \frac{8}{3} c_{\text{oH}_2} \quad (56)$$

Hier ist $T_1(\text{oH}_2)$ die Spin-Gitter-Relaxationszeit der o-H₂ Beimengung, $T_1^i(\text{HD})$ die intrinsische Relaxationszeit aus Gl.(55) und T_x die Spin-Spin-Relaxationszeit zwischen den Protonen des HD und denen des o-H₂. Da die Larmorfrequenzen der Protonen der beiden Isotope so gut wie identisch sind, sind wechselseitige Spin-Flip-Flops wahrscheinlich. Die Kopplung zwischen beiden Spinsystemen ist gut, T_x ist klein, beide Systeme haben annähernd gleiche Spintemperatur. Das ist wesentlich für die Relaxation. Die Zeeman-Energie der HD-Protonen fließt über den Umweg der o-H₂ Verunreinigungen an das Gitter ab.

In der Tieftemperaturnäherung, wenn die intrinsische Relaxation über Selbstdiffusion keine Rolle mehr spielt, gilt

$$T_1^i(\text{HD}) \gg T_1(\text{oH}_2) \gg T_x. \quad (57)$$

Damit wird Gl.(56) zu

$$\frac{1}{T_1(\text{HD})} = \frac{f}{T_1(\text{oH}_2)} \quad (58)$$

Die Meßergebnisse in den Abbildungen (17) und (18) lassen sich deuten, wenn man $T_1(\text{oH}_2)$ als aus einem temperaturabhängigen Anteil $T_1^i(\text{oH}_2)$ und einem temperaturunabhängigen Anteil $T_1^{qq}(\text{oH}_2)$ zusammengesetzt interpretiert.

$$\frac{1}{T_1(\text{oH}_2)} = \frac{1}{T_1^{qq}(\text{oH}_2)} + \frac{1}{T_1^i(\text{oH}_2)} \quad (59)$$

T_1^{qq} repräsentiert die Relaxation aufgrund der gegenseitigen Reorientierung der o-H₂ Moleküle über ihre Quadrupolmomente, wie sie auch in reinem H₂ stattfindet. Die fehlende Temperaturabhängigkeit bei der Probe (\diamond) aus Abbildung (18) zeigt, daß dieses noch bei Konzentrationen bis hinab zu $4 \cdot 10^{-4}$ der dominierende Prozeß ist. Die Tatsache, daß diese Temperaturunabhängigkeit mindestens bis hinab zu 1.2 K besteht, läßt den Schluß zu, daß die Aufspaltung des $J = 1$ Niveaus eines H₂ Moleküls in einer HD-Umgebung deutlich unter $1k_B K$ liegt, da sonst ein Wechsel der Unterniveaus kaum mehr möglich wäre.

Bei weiterer Verminderung des o-H₂ Anteils verliert dieser Relaxationskanal an Bedeutung. Es bleibt die durch $T_1^i(\text{oH}_2)$ gekennzeichnete konzentrationsunabhängige, intrinsische Relaxation, deren relativ zunehmender Einfluß sich in Abbildung (18) in der steigenden Temperaturabhängigkeit von $T_1(\text{HD})$ manifestiert. Worauf die intrinsische Relaxation zurückzuführen ist, ist nicht genau bekannt. [RFH67] vermutet einen anharmonischen Ramanprozeß.

In Abbildung (17) weisen im unteren Temperaturbereich alle Kurven eine starke T -Abhängigkeit, auch die (\diamond) mit $c_{\text{oH}_2} = 7 \cdot 10^{-4}$, auf. Das wird darauf zurückgeführt, daß die Relaxation über die Quadrupol-Wechselwirkung gehemmt ist. Die Probe enthält 3 % p-H₂. Dieses quenchet die Rotation der $J = 1$ Spezies, die damit nicht mehr für die Relaxation per Reorientierung zur Verfügung steht. Dasselbe Phänomen zeigen die Kurven ∇ und Δ . Nach Neonzusatz, der die Molekülrotation einschränkt, steigt sowohl die Temperaturabhängigkeit

als auch die Relaxationszeit selbst. Einen Beleg für diese These und eine Rechtfertigung für die Zerlegung von $T_1(\text{oH}_2)$ in zwei Anteile erhält man, wenn man die Werte, die Abbildung (18) zugrunde liegen, um den Quadrupolterm bereinigt. Da die Kurven Sättigung anstreben, geht man davon aus, daß bei der tiefsten gemessenen Temperatur, 1.2 K , die intrinsische Relaxation soweit abgenommen hat, daß nur noch der temperaturunabhängige Anteil beiträgt: $T_1(\text{HD}, 1.2\text{ K}) = T_1^{qq}(\text{oH}_2)$. Zieht man diesen von den Werten bei höheren Temperaturen ab, erhält man mit Gl.(58) und Gl.(59) die bereinigte Relaxationszeit $T_1'(\text{HD})$.

$$\frac{1}{T_1'(\text{HD})} = \frac{1}{T_1(\text{HD})} - \frac{1}{T_1(\text{HD}, 1.2\text{ K})} = \frac{f}{T_1^i(\text{oH}_2)} \quad (60)$$

Abbildung (19) zeigt die bereinigten Werte gegen T . Es ist eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit ersichtlich wie in Abbildung (17). Die Tieftemperaturwerte sind mit starken Fehlern behaftet.

Gl.(60) ist nun ein geeignetes Mittel, um bei Kenntnis der intrinsischen Relaxationszeiten bei gegebenen Magnetfeldern aus der Messung von $T_1'(\text{HD})$ auf c_{oH_2} zu schließen. Für Feldmans Messungen unter 2 K und bei 4.2 K ist $T_1(\text{HD})$ als proportional zu H^α anzusetzen, wobei α je nach Temperatur und Feldbereich zwischen 0.3 und 1 liegt. Zwischen 0.05 T und 0.25 T bei 4.2 K ist $\alpha = 1$. Für die intrinsische Relaxationszeit $T_1^i(\text{oh}_2)$ folgert Rubins einen Wert von $\sim 16\text{ ms}$ bei 4.2 K .

Bei den Bedingungen in den Abbildungen (17) und (18) liegen die höchsten Relaxationszeiten im Bereich von 10^4 s . Bei kleineren c_{oH_2} und stärkeren Magnetfeldern erhöhen sich diese beträchtlich.

Abbildung (20) zeigt T_1 für einen Sample, der einen Zusatz von $9 \cdot 10^{-4}\text{ n-H}_2$ und $1.8 \cdot 10^{-3}\text{ n-D}_2$ enthält. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist c_{oH_2} durch Konversion auf $3 \cdot 10^{-4}$ und c_{pD_2} auf unter $4 \cdot 10^{-4}$ reduziert worden. Zwischen den Messungen befindet sich die Probe im Heliumbad, so daß die Konversion voranschreiten kann. Nach 70 Tagen liegt T_1 bei 7.5 T bei über sieben Monaten und bei 2 T bei ein bis zwei Wochen. Da die Werte nicht konvergieren, ist für reines HD mit noch höheren Relaxationszeiten zu rechnen. Beide Spinsysteme sind dann vom Gitter entkoppelt. Die Deuteronenspin-Relaxationszeiten T_1^d liegen bei vergleichbaren D_2 Zusatz im allgemeinen ein bis zwei Größenordnungen höher als die entsprechenden Protonenspin-Relaxationszeiten. Im vorliegenden Sample erreichen sie bei 7.5 T nach 70 Tagen 1.1 Jahre.

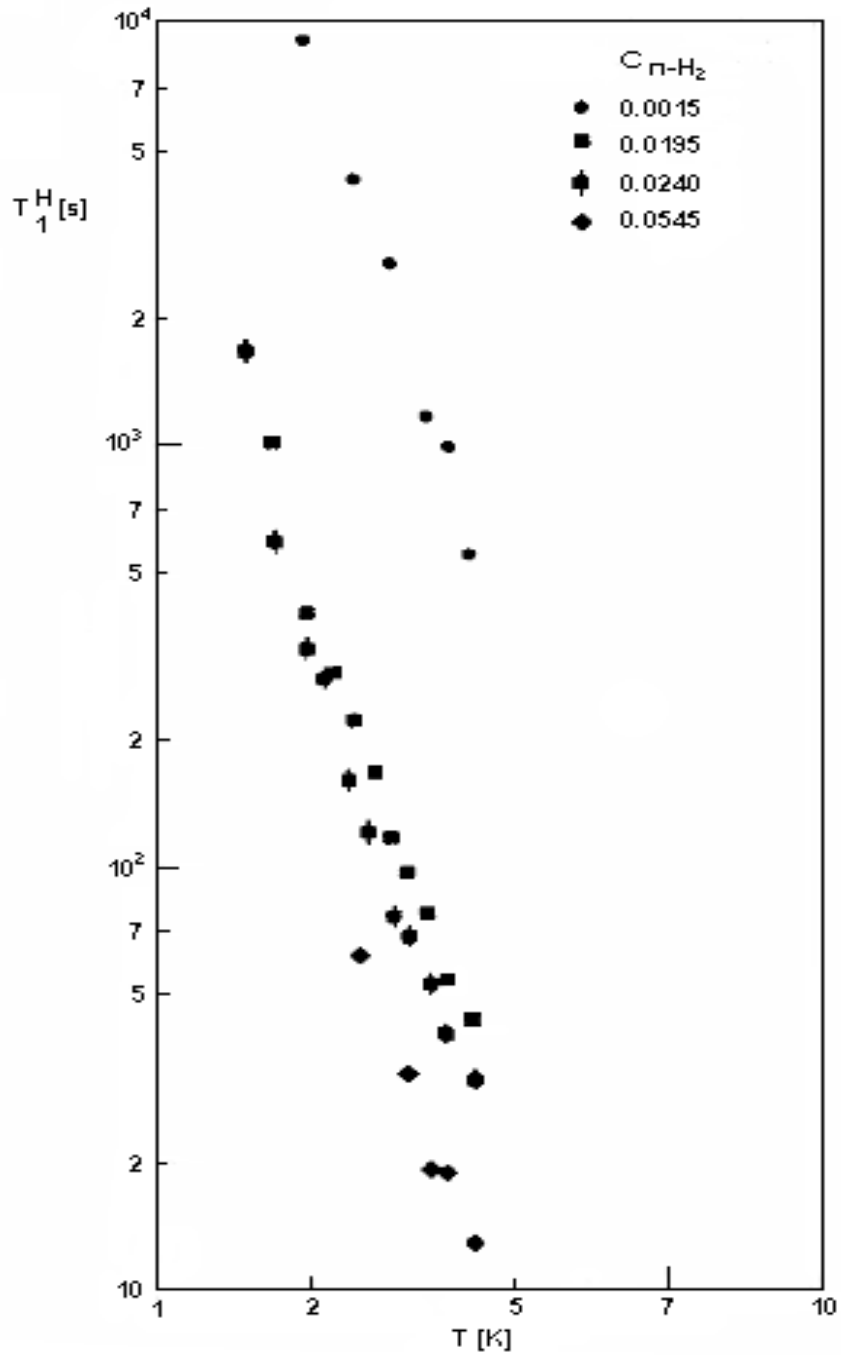


Abb. 19: Um den Quadrupolterm bereinigte Relaxationszeiten

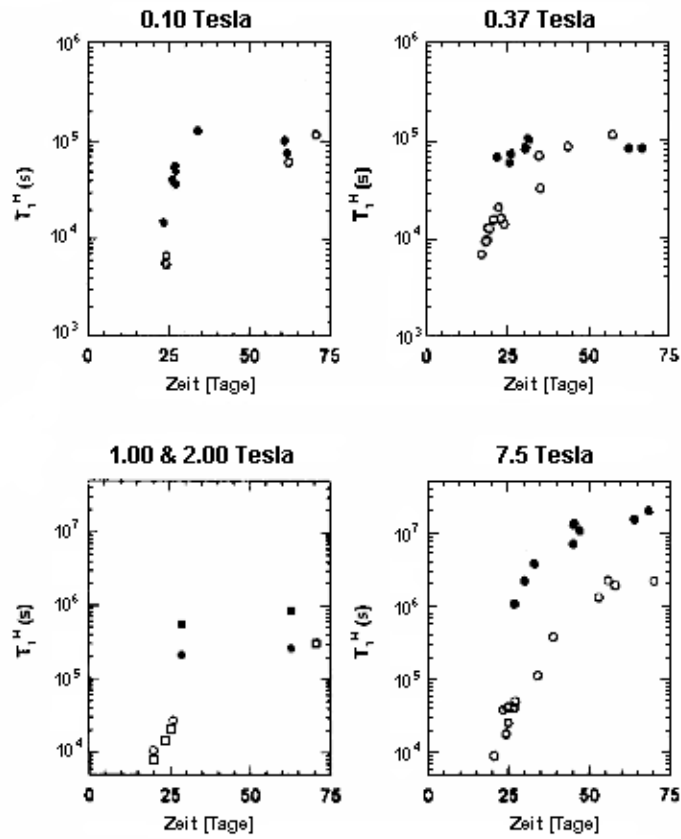


Abb. 20: Ausgefüllte Symbole: 1.5 K leere Symbole: 4.2 K

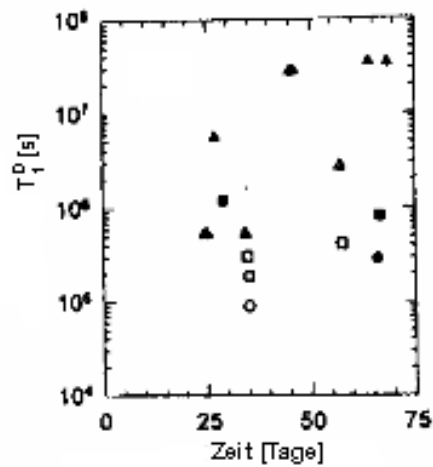


Abb. 21: Symbole wie oben. Kreise: 0.1T Vierecke: 0.37T Dreiecke: 7.5T[Ho⁺95]

5 Polarisation

HD kann sowohl als polarisiertes Protonen- wie auch Deuteronentarget betrieben werden, da beide Kerne unabhängig voneinander, also auch entgegengesetzt, polarisierbar sind. Versuche ein HD-Target zu realisieren sind in zwei Richtungen unternommen worden. Solem et al. haben dynamisch polarisiert. Dazu wird die Probe Bremsstrahlung ausgesetzt, welche Molekülbindungen aufbricht. Die quasifreien Elektronen der H-Atome dienen dann als paramagnetische Zentren.

Die Gruppe um Honig polarisiert nach der *Brute-Force* Methode, d.h. TE-Polarisation unter Verwendung extrem hoher Felder und extrem niedriger Temperaturen. Ihr ist es gelungen, ein Target zu konzipieren, das am BNL¹³ beim LEGS¹⁴-Projekt eingesetzt werden soll [Ho⁺95].

5.1 Proton-Polarisation mit der Brute-Force Methode

Grundlegend für die Anwendbarkeit der Brute-Force Methode ist die Abhängigkeit der H-Relaxationszeit vom o-H₂ Eintrag und dessen ortho-para Konversion. Durch gezielte o-H₂ Dosierung läßt sich T_1^H soweit reduzieren, daß sich das thermische Gleichgewicht in erträglich langer Zeit einstellt. Dieses geschieht bei Feldern und Temperaturen an der Grenze des technisch machbaren, um maximale Polarisation zu erzeugen. Diese extremen Bedingungen müssen solange aufrecht erhalten werden, bis durch ortho-para Konversion die Relaxation so weit eingeschränkt ist, daß die Polarisation auch bei moderaten Feldern und Temperaturen Bestand hat. Das ist es, was Honig den *switch*-Mechanismus nennt.

Für die D-Polarisation ist dieses Verfahren nicht geeignet, weil die Relaxationszeit T_1^D bei entsprechendem p-D₂ -Zusatz wesentlich höher ist und der Aufbau der Polarisation länger dauert. Dieses durch weitere D₂ Zugabe ausgleichen zu wollen, ist nicht sinnvoll, denn dadurch verzögert sich die Ausschaltung der Relaxation durch die para-ortho Konversion, welche sowieso schon länger dauert als in H₂, noch weiter. Aufbauzeit der Polarisation und *switch-off* der Relaxation sind in kein sinnvolles Verhältnis zur Dauer der Verwendbarkeit als Target zu bringen. Einen Ausweg bietet die Methode der *Adiabatic Fast Passage* (AFP), s.5.2, die Polarisationübertrag von den Protonen auf die Deuteronen ermöglicht.

Abbildung (22) zeigt den zeitlichen Verlauf einer Targetpräparation. Die Polarisationwerte sind in sofern hypothetisch als daß den Forschern kein 20 T sondern nur ein 17 T Magnet zur Verfügung stand.

Zu Beginn der Prozedur enthält der Sample einige 10^{-4} Anteile o-H₂ und weniger als $3 \cdot 10^{-4}$ p-D₂. c_{oH_2} (und c_{pD_2}) fällt exponentiell ab. Nach etwa 18 Tagen ist die Wärmezufuhr durch die Konversion soweit abgeklungen, daß der verwendete Kryostat seine Endtemperatur von 10 mK, ausgehend von 20 mK zu Beginn, erreicht. Innerhalb der ersten 2.5 Tage erreicht die Protonpolarisation annähernd ihren Gleichgewichtswert von 80 %. Die Deuteronenpolarisation, die sich aufbaut, wird vernachlässigt. Nun wird das B-Feld auf 0.03 T abgesenkt und es werden HF-Wellen eingestrahlt, um die AFP zu ermöglichen. Als Resultat fällt die Protonpolarisation auf ein Drittel des ursprünglichen Wertes und die Deuteronenpolarisation erreicht 25 %. Theoretisch sind auch höhere Effizienzen möglich. Der ganze Vorgang dauert mindestens zwei Minuten und wird am Tage 6 wiederholt. Das steigert die D-Polarisation auf 50 %. Bemerkenswert ist, daß die Repolarisation der Protonen länger dauert als beim ersten Mal und auch einen etwas geringeren Endwert erreicht. Beides liegt an der länger werdenden

¹³Brookhaven National Laboratory

¹⁴Laser Electron Gamma Source

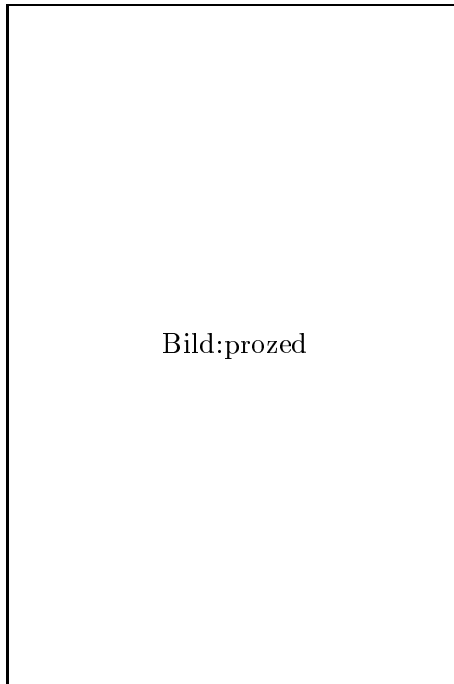


Abb. 22: Verlauf der brute-force-Polarisation [Ho⁺95]

Relaxationszeit T_1^{H} aufgrund der Konversion. Bei zu kleinen c_{oH_2} , wenn die Zeitkonstante, die das Anwachsen von T_1^{H} beschreibt, vergleichbar mit T_1^{H} wird, kann der tatsächliche Gleichgewichtswert der Polarisation nicht annähernd erreicht werden [Ho⁺95]. Deshalb darf das anfängliche c_{oH_2} nicht zu klein sein. Auch sind deshalb mehr als drei Protonpolarisationszyklen kaum sinnvoll. Andererseits darf c_{oH_2} auch nicht zu groß sein. Das führte zu einem höheren Wärmeinput und damit höherer Targettemperatur und würde die Gesamtaufbauzeit weiter verlängern. Außerdem besteht die Gefahr des H-Polarisationsverlustes während der AFP, wenn T_1^{H} bei $0.03T$ zu klein wird. Nach 45 Tagen ist das Target fertig und kann im frozen spin mode betrieben werden. c_{oH_2} ist soweit abgesunken, unter 10^{-7} , daß die Polarisation auch bei Temperaturen zwischen 0.5 K und 1.5 K und Feldern von z.B. $2T$ bestehen bleibt. Im 1 K Bereich weist HD wesentlich höhere Wärmekapazität und -leitfähigkeit auf als im $m\text{K}$ Bereich. Teilchenstrahlinduzierte Wärme kann abgeführt werden.

Im $m\text{K}$ -Bereich führt schon die ortho-para Konversion zu einer Erwärmung der Probe. Honig minimiert dieses Problem, indem er die Targets zur Wärmeabfuhr mit vielen dünnen Aluminiumdrähten durchsetzt. Das geht auf Kosten des Dilutionfaktors. Der Anteil unpolarisierter Fremdnukleonen liegt für $50\ \mu\text{m}$ starke Aluminiumdrähte bei 13 %. Bei der Auswahl der Drähte gilt es das Verhältnis Oberfläche zu Volumen zu maximieren. Die Oberfläche ist groß zu halten, um den Kapitza-Widerstand¹⁵ an der Grenzfläche Sample-Draht gering zu halten. Mit steigendem Volumen steigt auch der Anteil der Fremdnukleonen.

¹⁵Dieser thermische Widerstand tritt aufgrund mangelhafter Ankopplung der Phononen an Grenzflächen zwischen Medien auf

5.2 Polarisationsübertrag per Adiabatic Fast Passage

Aus zwei Gründen ist die TE-Methode nicht geeignet, das Deuteronensystem zu polarisieren. Mit 39% bei $20T$ und $10mK$ ist Gleichgewichtspolarisation nur knapp halb so groß wie die der Protonen. Da außerdem T_1^D zu groß ist, um die Gleichgewichtspolarisation $P_0^D(T)$ abzuwarten, kann man versuchen die Protonenpolarisation auf das Deuteronensystem zu übertragen. Grundlegend dafür ist die dipolare Kopplung zwischen Proton und Deuteron benachbarter HD-Moleküle. Abbildung (23) stellt die Energieniveaus für zwei solcher Terme im homogenen Feld H_0 dar. Dabei handelt es sich insofern um eine Idealisierung, als daß die Einflüsse weiterer Nachbarn nicht berücksichtigt werden.

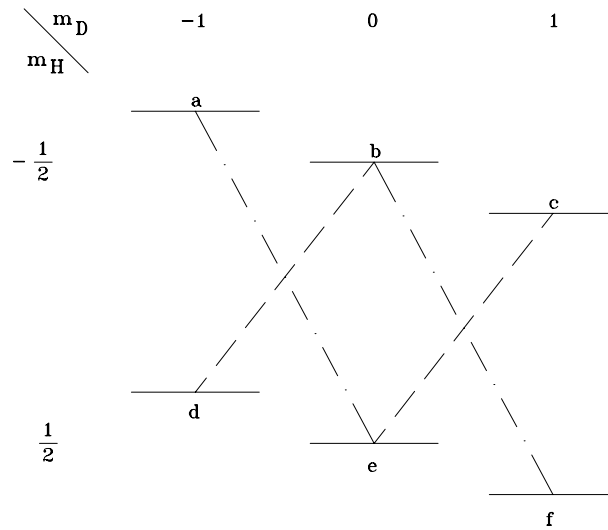


Abb. 23: Termschema Proton und Deuteron eines Nachbarmoleküls im Magnetfeld

In der Hochfeldnäherung lassen sich die Niveaus (a) bis (f) durch die Quantenzahlen $|m_H m_D\rangle$ beschreiben. Aufgrund der Kopplung müssen Mischterme $\alpha|m_H m_d \pm 1\rangle$ mit

$$\alpha = \frac{\gamma_p \hbar}{r^3} \cdot \frac{-\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}}{2H_0}$$

addiert werden.

r ist der Abstand zwischen den betrachteten Kernen, φ und θ sind der Azimutal- bzw. Polarwinkel der Verbindungsachse bzgl. des Feldes. Die Beimischungen ermöglichen die ansonsten verbotenen Übergänge $(a) \longleftrightarrow (e)$ und $(b) \longleftrightarrow (f)$ sowie $(d) \longleftrightarrow (b)$ und $(e) \longleftrightarrow (c)$ bei Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes H_1 . Erstgenannte Übergänge sind etwas höher frequent und resultieren in einer Polarisation entgegen H_0 . [Hon76] stellt vier Möglichkeiten des Polarisationsübertrages vor. Dabei handelt es sich um

- das low field spin mixing.

Hier wird das statische Feld H_0 soweit abgesenkt, daß es in der Größenordnung der Linienbreite ist. Das eröffnet den beiden Spinsystemen, Deuteron- und Protonreservoir, die Möglichkeit ihre Spintemperaturen anzugleichen. Theoretisch sind dabei 94 % von

$P_0^D(H_0, T)$ zu erreichen. Bei der Wahl der herabgesetzten Feldstärke H'_0 gilt es einen Kompromiß zu finden. Zu kleine H'_0 verursachen kurze T_1^H , zu große H'_0 erfordern lange Mischzeiten. Beides resultiert in Magnetisierungsverlusten. Ein Optimum wurde bei 10 Gauß mit $P^D = 0.8P_0^D(H_0, T)$ gefunden.

- den solid state Effekt.

Die Protonen übernehmen die Rolle der paramagnetischen Elektronen bei der DNP. Unter Einstrahlung von hf-Wellen lassen sich die "verbotenen" Übergänge (siehe Abbildung (23)) induzieren. Dabei ist die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zu $\alpha^2 H_1^2$. Die erreichbare D-Polarisation beträgt $\pm P_0^D(\frac{\gamma_p}{\gamma_D} H_0, T)$, wo γ_p und γ_D die gyromagnetischen Verhältnisse von Proton und Deuteron sind. Bei Targetbedingungen 10 T und einem HF-Feld von einigen Gauß beträgt die Einstrahlzeit ~ 1 Tag. Das kann sich im Dilutionbetrieb ungünstig auf die Targettemperatur auswirken.

- induzierte Übergänge bei schwachem Feld.

Durch Absenken von H_0 auf $H'_0 =$ einige 100 Gauß $\ll H_0$ läßt sich die Wahrscheinlichkeit für die Induktion der verbotenen Übergänge so heraufsetzen, daß hf-Einstrahlung von weniger als einer Minute eine starke D-Polarisation erzeugt. Durch mehrmalige Repolarisation der Protonen bei H_0 und Wiederholung des Zyklus läßt sich dieselbe D-Polarisation erreichen wie mit der konventionellen solid state Methode. Der Vorteil liegt im viel geringeren Wärmeeintrag. Während der kurzzeitigen Verminderung auf H'_0 treten keine spürbaren Polarisationsverluste auf.

- und die Adiabatic Fast Passage.

Bei der Feldkonfiguration homogenes Magnetfeld H_0 mit senkrechtem hf-Feld mit der Kreisfrequenz ω transformiert man üblicherweise in das System, das die rotierende Komponente H_1 des HF-Feldes festhält. Abbildung (24) zeigt diese Situation.

Allgemein gilt für einen Vektor \vec{A} bei der Transformation von einem raumfesten in ein rotierendes Koordinatensystem

$$\left. \frac{d\vec{A}}{dt} \right|_{rot} = \left. \frac{d\vec{A}}{dt} \right|_{raumfest} - (\vec{\omega} \times \vec{A}) \quad (61)$$

Daraus ergibt sich hier ein zusätzliches Feld $\frac{\omega}{\gamma}$, dem ein Spin im rotierenden System ausgesetzt ist. Dieser präzediert dann um das effektive Feld

$$\vec{H}_{eff} = (H_0 + \frac{\omega}{\gamma})\vec{e}_z + H_1\vec{e}_{x_r} \quad (62)$$

Vermindert sich H_0 neigt sich H_{eff} in der x_r - z -Ebene. Nach dem adiabatischem Theorem folgt ein Spin mit magnetischem Moment $\vec{\mu}$ dem effektiven Feld solange die Präzession viel schneller ist als die Winkelgeschwindigkeit von H_{eff} [Hau93]. D.h. wenn die Bedingung $\frac{dH_0}{dt} \ll \gamma H_1^2$ erfüllt ist, läßt sich bei Durchlaufen der Resonanz $H_0^* = -\frac{\omega}{\gamma}$ die Magnetisierung vollständig umkehren. Das gilt für freie Spins. Bei realen Systemen muß der Vorgang so schnell erfolgen, daß Relaxationprozesse nicht greifen können. Im allgemeinen muß

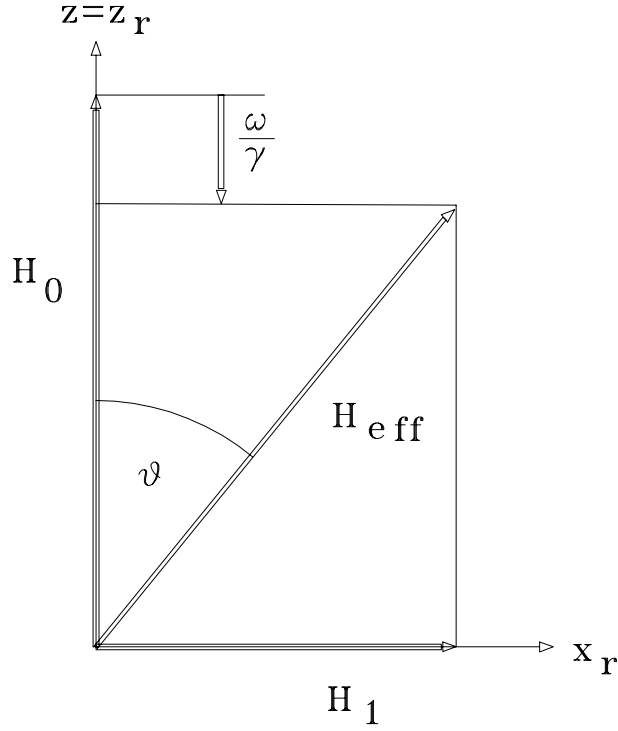


Abb. 24: Effektives Magnetfeld im rotierenden System

$$(T_2)^{-1} \ll \frac{1}{H_1} |\dot{H}_0| \ll |\gamma H_1| \quad (63)$$

erfüllt sein; in Festkörpern kann die schwächere Bedingung

$$(T_1)^{-1} \ll \frac{1}{H_1} |\dot{H}_0| \ll |\gamma H_1| \quad (64)$$

ausreichend sein [Abr61]. Nach [Cha66] ist es jedoch realistischer hier T_1 durch T_1^R , die wesentlich kürzere Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden System zu ersetzen. Also lautet die Bedingung für die H-Polarisationsumkehr per AFP durch die erlaubten Übergänge (a) \leftrightarrow (d), (b) \leftrightarrow (e), (c) \leftrightarrow (f):

$$(T_1^{H,R})^{-1} \ll \frac{1}{H_1} |\dot{H}_0| \ll |\gamma_p H_1| \quad (65)$$

Die Erweiterung auf die "verbotenen" Übergänge erfolgt, wie bei den Übergangswahrscheinlichkeiten, durch Erniedrigung des Störterms H_1 um den Faktor α :

$$(T_1^{H,R})^{-1} \ll \frac{1}{\alpha H_1} |\dot{H}_0| \ll \alpha |\gamma_p H_1|. \quad (66)$$

bei idealer Erfüllung von Ungleichung (66) lassen sich D-Polarisationen von

$$\pm \frac{1}{2} P_0^D \left(\frac{\gamma_p}{\gamma_D} H_0, T \right)$$

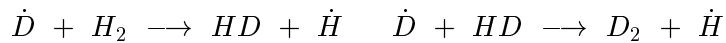
erreichen. Dabei erniedrigt sich die H-Polarisation auf $-\frac{1}{3} P_0^H$.

Entscheidend bei allen Methoden, mit Ausnahme des Spin-mixing, ist das Eingehen des Faktors $\frac{\gamma_P}{\gamma_D} = 3.26$ in die erreichbare D-Polarisation. Diese kann dann die TE-Polarisation überschreiten.

5.3 Dynamische Polarisation

Solem hat in chemisch reinem HD sowohl Protonen als auch Deuteronen polarisiert [Sol73]. Die Proben enthalten H_2 und D_2 im Prozentbereich, z.B. 2% H_2 und 1% D_2 , werden jedoch bei 4.2 K solange gelagert, bis die Kernspin-Relaxationszeiten aufgrund der voranschreitenden Konversion nicht mehr ansteigen.

Paramagnetische Zentren werden erzeugt, indem der Sample 21 Stunden lang Bremsstrahlung der Maximalenergie 60 MeV und einer Ionendosisrate von etwa $7 \cdot 10^5 R/h$ ausgesetzt wird. Dabei entstehen H- und D-Atome mit jeweils einem ungebundenen Elektron. Für die DNP nutzt man das Elektron des Wasserstoffatoms. Vorangegangene ESR¹⁶-Untersuchungen [SR68] ergeben, daß D-Atome in einer HD-Umgebung nicht stabil eingelagert werden. Drei Stunden nach der Bestrahlung ist die Amplitude der D-Resonanz auf die Hälfte gefallen, nach weiteren neun Stunden ist sie nicht mehr zu messen. Damit einhergehend ist ein Anstieg der Anzahl der H-Atome zu beobachten. Dieses schreibt man den Reaktionen



zu [Bre].

Bei 1.2 K und 1.24 T erreicht [Sol73] eine H-Polarisation von maximal 3.75 %.

Die Ergebnisse zeigen, daß die H-Polarisation über den Solid State Effekt abläuft. In Abbildung (25) sind die Energieniveaus für ein Elektron und ein Proton im Magnetfeld dargestellt. Einstrahlung von Mikrowellen der Elektron-Larmorfrequenz ermöglicht die erlaubten Elektronenspin-Übergänge mit der Wahrscheinlichkeit W_1 . Die Übergänge, die

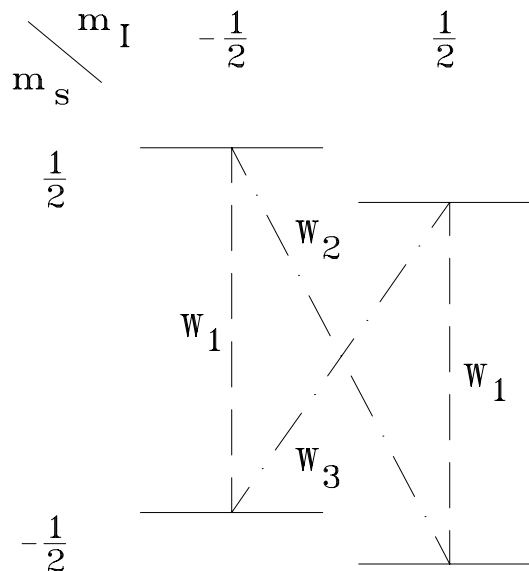


Abb. 25: Energieniveaus Proton und paramagnetisches Elektron

¹⁶Elektronen Spin Resonanz

zusätzlich den Kernspin umklappen, verstoßen gegen die Drehimpulserhaltung. Nur die dipolare Kopplung zwischen Elektron und Proton ermöglicht diese Übergänge mit den Wahrscheinlichkeiten W_2 bzw. W_3 . Wenn, wie in Abbildung (26) die Linienbreite der Übergänge klein ist gegen deren Abstand spricht man vom Solid State Effekt.

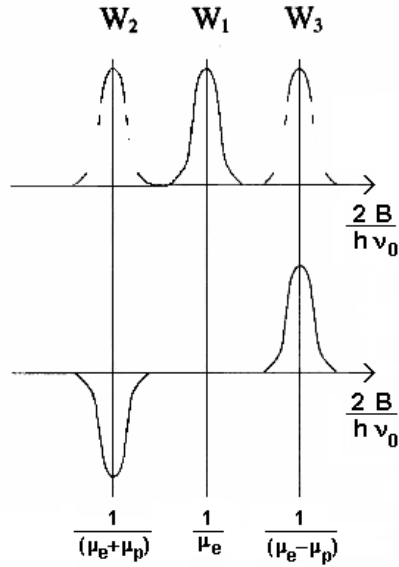


Abb. 26: Übergangswahrscheinlichkeiten und resultierende Polarisationen schematisch für feste Frequenzen und Variation des B-Feldes.

Bei HD beträgt die Proton-Linienbreite bei $1.24T$ etwa 5 Gauß, der Abstand 38 Gauß. Für die D-Polarisation greift dieses Modell nicht.

Nach [Bre] ist beim SSE die erreichbare Endpolarisation

$$P_s = \frac{P_e}{1 + f} \quad (67)$$

durch einen *leakage*-Faktor $f = \frac{n}{N} \frac{T_1^e}{T_1^H}$ limitiert. $P_e = \tanh(\frac{\mu_e B}{k_B T})$ ist die Elektronenpolarisation, T_1^e die Elektronenspin-Relaxationszeit, N die Dichte der paramagnetischen Zentren und n die Dichte der polarisierbaren Protonen. Notwendige Bedingung für das Erreichen einer hohen Endpolarisation ist $f \ll 1$. [Sol73] erreicht seine Polarisationswerte durch Manipulation an f , indem er durch O_2 -Zugabe T_1^e erniedrigt. In den chemisch reinen Zentren beträgt T_1^e bei den verwendeten Feldstärken bei $4.2K$ $95ms$, bei Zusatz von $3 \cdot 10^{-4} O_2$ (in der Gasphase) nur noch $0.14ms$ und bei $1.2K$ und $1.24T$ $0.29ms$.

Der Wert von $95ms$ wird auf Verunreinigungen zurückgeführt. Eine detaillierte Studie der Abhängigkeit von T_1^e vom O_2 -Zusatz liegt nicht vor. Ein Problem besteht dabei in der genauen Bestimmung des O_2 -Anteils. Zwar kann in der Gasphase genau dosiert werden, jedoch

kommt es während der Einfrierprozedur aufgrund der weit auseinanderliegenden Schmelzpunkte zur partiellen Entmischung. Einen Anhaltspunkt für den Sauerstoffgehalt gibt die ESR-Amplitude der O_2D -Radikale, die nach der Bestrahlung entstehen.

Der Nachteil paramagnetischer Verunreinigungen liegt in der Verkürzung der Nukleonenspin-Relaxationszeiten. Solems erfolgreichster Sample hat bei 1.2 K $T_1^H = 100\text{ s}$, obwohl für reine Proben Werte in der Größenordnung 10^5 s gemessen werden. Aus den ESR-Amplituden der H-Radikale schätzt Solem deren Konzentration auf $\sim 10^{-4}$. Mit $T_1^e = 2.2\text{ ms}$ ergibt sich als leakage-Faktor für den erfolgreichsten Sample $f = 0.22$ und damit eine Proton-Polarisation von 46 %. Die Diskrepanz zu den gemessenen 3.75 % kann mehrere Ursachen haben. Zunächst ist Gl.(67) nur eine obere Abschätzung. Dann wurde mit der verwendeten Mikrowellenleistung keine Sättigung erreicht. Außerdem ist der angegebene Wert für die \dot{H} -Konzentration zweifelhaft. [Bre] korrigiert aufgrund der angegebenen Strahlendosis und unter der Annahme, daß die erforderliche Energie zur Dissoziation eines HD-Moleküls 200 eV beträgt, gestützt auf die Arbeiten von [SP63] und [MH74], diesen Wert um eine Größenordnung nach unten.

5.4 Strahlresistenz

Zur Prüfung der Beständigkeit der Polarisation unter Targetbedingungen wurden HD Targets sowohl Elektronenstrahlen (10.38 GeV) als auch Protonenstrahlen (28 GeV) ausgesetzt [MH74]. T_1^H -Messungen und Bestrahlung finden bei 4.2 K und 0.28 T statt. Die Relaxationszeit T_1^H eines Samples mit $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ o-H₂ und $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ p-D₂ fällt nach der Bestrahlung mit $8.5 \cdot 10^{12}$ Elektronen pro cm^2 Targetfläche¹⁷ von $3 \cdot 10^4\text{ s}$ auf 930 s . Das entspricht einer beaminduzierten Relaxationszeit $(T_1^H)_{rad}$ ¹⁸ von $(T_1^H)_{rad}^{-1} = 1.22 \cdot 10^{-16}\text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ pro Elektron. Nach der Bestrahlung wird der Sample erwärmt, in die Gasphase überführt und erneut eingefroren. Dieser Vorgang dauert etwa eine Minute. Danach ist T_1^H auf $1.15 \cdot 10^4$ angestiegen. Daraus folgert Mano, daß die Depolarisation zu mindestens 95 % auf erzeugte Radikale — \dot{H} und \dot{D} — zurückzuführen ist, die in der Gasphase zu H₂, D₂ und HD rekombinieren konnten. Also ist direkte Depolarisation aufgrund beaminduzierter Konversion der $J = 0$ -Fremdmoleküle zur $J = 1$ -Spezies vernachlässigbar. Das zeigt auch die Bestrahlung eines Samples, der über hundert mal mehr o-D₂ enthält, aber mit $1.13 \cdot 10^{-16}\text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ pro Elektron gute Übereinstimmung in $(T_1^H)_{rad}^{-1}$ aufweist.

Im Protonenbeam beträgt $(T_1^H)_{rad}^{-1} 0.9 \cdot 10^{-16}\text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ pro Proton. Auch hier ist der Abfall in der Relaxationszeit auf Radikale zurückzuführen. Eine T_1^H -Messung bei 0.18 T ergibt einen höheren Wert als bei 0.28 T ; ein Verhalten, das o-H₂-induzierter Relaxation zuwiderläuft.

Aus den T_1^H -Werten leiten die Autoren für einen Protonenfluß von $10^6\text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ einen Polarisationsverlust von 30 % bei 4.2 K nach einem Tag, bei 1.7 K nach drei Tagen ab.

5.5 Meßzeiten

Ein wesentlicher Kostenfaktor bei der Durchführung von Experimenten ist die erforderliche Strahlzeit t . Bei einem vorgegebenen statistischen Fehler ist diese umgekehrt proportional der Figure of Merit F , in welche die Dichte ρ des Materials, der Dilutionfaktor κ sowie die Polarisation eingeht:

$$F = \rho(\kappa P)^2 \quad (68)$$

¹⁷Das Targetmaterial befindet sich in einem zylindrischen Glasrohr mit Innendurchmesser 4.0 mm .

¹⁸ $(T_1^H)_{rad}^{-1}$ ist die Differenz der Kehrwerte der Relaxationszeiten nach und vor der Bestrahlung.

In den unten stehenden Tabellen werden die Meßzeiten zwischen HD und den gebräuchlichen Materialien verglichen.

Die angeführten Polarisierungen der zum Vergleich herangezogenen Materialien sind mit der DNP erzielte Werte bei $2.5T$. Wegen der Schüttung der Targets wird ein Füllfaktor von 0.6 in die Figure of Merit mit eingerechnet.

Im Falle des HD handelt es sich um die Brute-Force-Werte nach Honig, d.h. 80% für das freie Proton sowie 50% für das Deuteron.

Aufgrund der $l=2$ - Bahndrehimpulsbeimischung zum Deuteronenspin ist das im Deuteron gebundene Proton nur zu 92% polarisierbar. Bei 50%iger D-Polarisation ist also das gebundene Proton zu 46% polarisiert. Zusammen mit der Polarisation des freien Protons von 80% ergibt sich eine effektive Gesamt-Protonpolarisation von 63% bei einem Dilutionfaktor von $\frac{2}{3}$. Als Füllfaktor wird 1 angenommen.

Im Falle des ${}^6\text{LiD}$ wird das ${}^6\text{Li}$ als schwach gebundener Zustand eines ${}^4\text{He}$ mit einem —polarisierbaren— D aufgefasst. Daraus resultiert der Dilutionfaktor von $\frac{4}{8}$.

Für alle Materialien wird von einer einheitlichen Targetlänge ausgegangen.

Targetmaterial	Polarisation P	Dichte $\rho[\frac{g}{cm^3}]$	κ -Faktor	$F[10^{-2} \frac{g}{cm^3}]$	$\frac{t}{t_{HD}}$
Butanol	90%	1.0	$\frac{10}{74}$	0.89	2.88
NH ₃	90%	0.86	$\frac{3}{17}$	1.30	1.97
HD	63%	0.145	$\frac{2}{3}$	2.55	1

Protonmaterialien

Targetmaterial	Polarisation P	Dichte $\rho[\frac{g}{cm^3}]$	κ -Faktor	$F[10^{-2} \frac{g}{cm^3}]$	$\frac{t}{t_{HD}}$
D-Butanol	30% (50%)*	1.0	$\frac{20}{84}$	0.31 (0.85)	5.26 (1.89)
ND ₃	30% (44%)**	1.02	$\frac{6}{20}$	0.50 (1.07)	3.25 (1.51)
${}^6\text{LiD}$	50%	0.82	$\frac{4}{8}$	3.08	0.52
HD	50%	0.145	$\frac{2}{3}$	1.611	1

Deuteronmaterialien

*Modulation der Mikrowellenfrequenz ** Tieftemperaturnachbestrahl

Trotz der geringen Dichte erweist sich HD aufgrund des hohen Dilutionfaktors, vom Standpunkt der Meßzeiten aus gesehen, den meisten Targetmaterialien als überlegen. Nur ${}^6\text{LiD}$ stellt ein besseres Deuteronentarget dar.

Der große Vorteil des HD besteht in einem geringen unpolarisierbaren Untergrund.

6 Der Kryostateinsatz

6.1 Aufbau und Wärmeinput

Als erster Schritt für Experimente in Bochum mit den Wasserstoffisotopen muß eine Möglichkeit bereitgestellt werden, diese überhaupt einzufrieren zu können. Das machte die Konzeption und den Bau eines neuen Einsatzes für den ^4He -Kryostaten [Har97] erforderlich.

Neben der Bereitstellung einer geeigneten Menge Targetmaterials —einige cm^3 — im Cavitybereich, wo das Magnetfeld am homogensten ist, sollte auch die Möglichkeit bestehen, ein TE-Signal zu nehmen. Dabei sollte die Wärmebelastung des Kryostaten minimal bleiben.

Der letzte Punkt führte zum Bau einer Glaskonstruktion, wegen dessen geringer Wärmeleitfähigkeit. Auch beeinträchtigt Glas NMR-Messungen nicht. Obwohl es mit dem Glaseinsatz gelang Luft einzufrieren, bewährte er sich nicht. Das Konstruktionsprinzip wurde aber für den jetzigen Einsatz aus Edelstahl übernommen (Abbildung (27)).

Dabei handelt es sich im wesentlichen um zwei 0.5 mm starke konzentrische Rohre, die durch ein Isoliervakuum getrennt sind. Dieses dient dem Zweck, das innere Rohr thermisch soweit abzuschirmen, daß von oben eingelassenes Gas nicht schon auf dem Weg in die Cavity an den Wänden kondensiert und ausfriert.

Unten werden die Rohre durch einen 6 mm dicken Messingring auf Abstand gehalten, mit dem sie vakuumfest verlötet sind. Das innere Rohr steht 10 mm über. Darauf gesteckt und festgelötet ist ein 0.3 mm starker Kupferbecher. Hier wird Kupfer verwendet, um einen guten thermischen Kontakt zwischen der Probe und dem Heliumbad zu gewährleisten. Das Kupfer sollte die NMR nicht beeinträchtigen, da sich die NMR-Spule innerhalb des Containers befinden wird, direkt im Targetmaterial.

Oben sind die Rohre in einem Messingzylinder fixiert, der als Anschlüsse einen Pumpstutzen für das Isoliervakuum und eine vierpolige Stromdurchführung in das Isoliervakuum aufweist. Es kann ein Kreuzstück angeflanscht werden, das die Zuleitungen ins Innere des Einsatzes trägt:

Gaseinlaß

Druckmessung

Stromdurchführungen für die Thermometrie

NMR-Durchführung

Der Einsatz selbst wird mit einer O-Ring-gedichteten Quetschdurchführung im Kryostaten gehalten. Dadurch ist er vertikal frei verschiebbar.

Auf dem äußeren Rohr befinden sich zwei konisch zulaufende, verschiebbare Kupferringe, die es mit dem Kryostaten kontaktiert. Und zwar am obersten Baffle sowie an dem Baffle, auf dem sich der Separator befindet. Die Kontaktierungen sollen zum einen das Rohr zentrieren, zum anderen aber auch kühlen, um den Wärmeinput in die Cavity zu minimieren. Deswegen enthielt der Einsatz in seiner ersten Version eine Kupferverbindung durch das Isoliervakuum, um auch das innere Rohr vorzukühlen. Diese befand sich – in der Grundstellung des Einsatzes, d.h. der Einsatzboden ist 1082 mm unterhalb des Kryostatflansches – auf Höhe des obersten Baffles, wie auch der obere Kupferring. Dann hat das innere Rohr hier die Temperatur des obersten Baffles, 125 K – 150 K .

Nimmt man für den stationären Betrieb hier eine Temperatur von 150 K an, unten am Ende des äußeren Rohres eine Temperatur von 1 K und vernachlässigt man Strahlung zwischen den Rohren und Gasstromkühlung des äußeren Rohres, dann ergibt sich als Lösung des

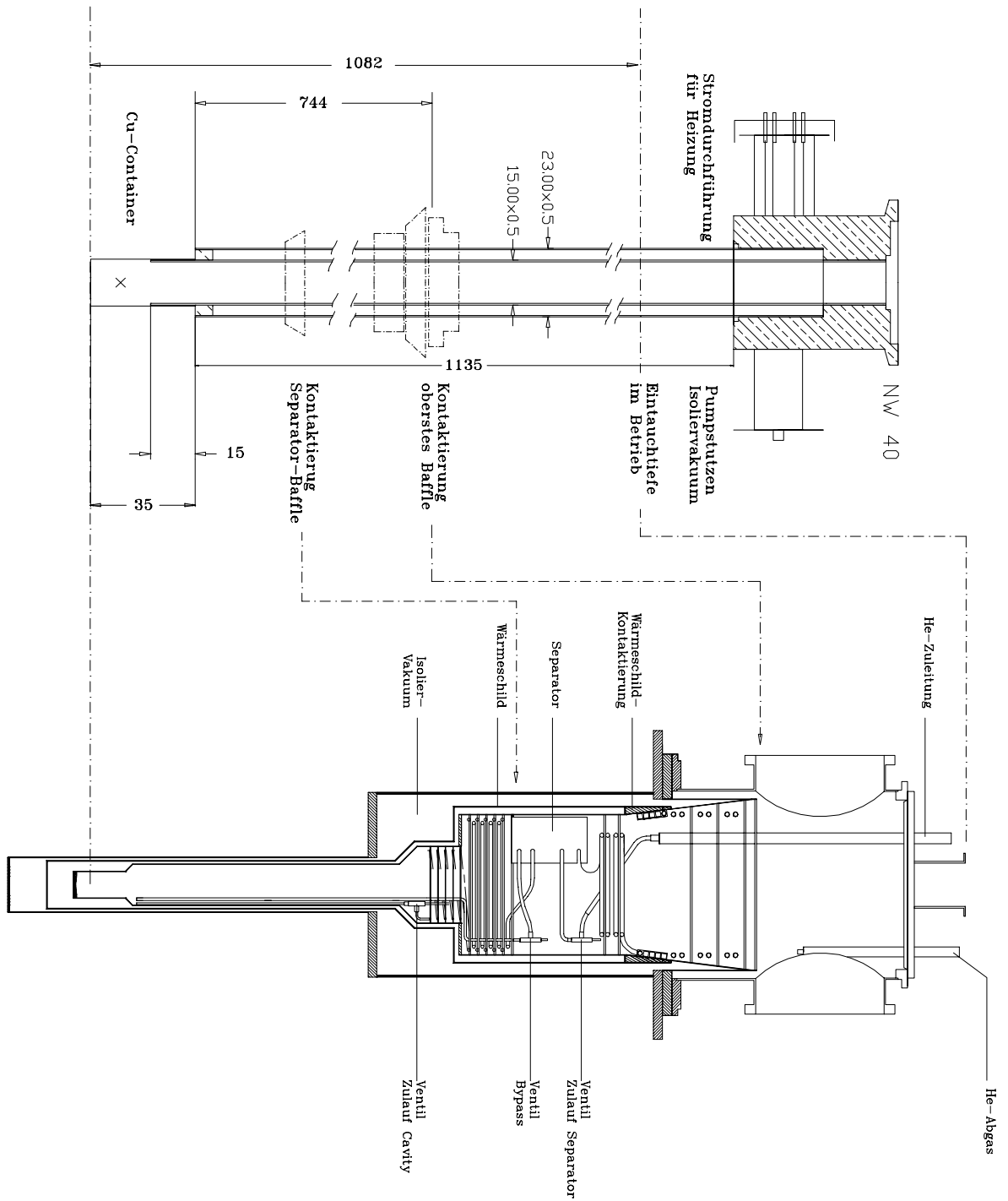


Abb. 27: Kryostat und neuer Einsatz

Wärmeleitungsintegrals

$$\dot{Q} = \frac{A}{L} \int_{1K}^{300K} \lambda(T) dT \quad (69)$$

mit A =Querschnittsfläche, L =Länge, λ =Wärmeleitungskoeffizient, einen Leistungsinput \dot{Q} in die Cavity von $23.57 mW$ und $36.36 mW$ für inneres bzw. äußeres Rohr; gesamt $59.93 mW$. Dabei wurde

$$\lambda = \begin{cases} 9.585 \cdot 10^{-4} \frac{W}{cmK^2} T - 1.250 \cdot 10^{-4} \frac{W}{cmK} & , 1 K \leq T < 60 K \\ 3.359 \cdot 10^{-4} \frac{W}{cmK^2} T + 5.941 \cdot 10^{-2} \frac{W}{cmK} & , 60 K \leq T < 310K \end{cases}$$

für Edelstahl angenommen.¹⁹

Ist das äußere Rohr zusätzlich am Separatorbaffle, das eine Temperatur von etwa $4 K$ hat, kontaktiert, reduziert sich der Wärmestrom durch das äußere Rohr in die Cavity auf $5 \mu W$. Das Separatorbaffle ist dann mit $98 mW$ belastet.

Da durch jeden Querschnitt die gleiche Leistung fließt, läßt sich die ausintegrierte Gl.(69) umformen und nach T auflösen. Man erhält das Temperaturprofil, Abbildung (28), des inneren Rohres in Abhängigkeit von der Höhe über der Cavity (Ende äußeres Rohr). Die kritische Temperatur von $25 K$ für die Verflüssigung der Wasserstoffisotope wird erst auf den letzten drei Zentimetern unterschritten. Daher wurde der Einsatz direkt über der Verlötung der beiden Rohre mit einer Heizwendel versehen, um hier ein Festfrieren verhindern zu können.

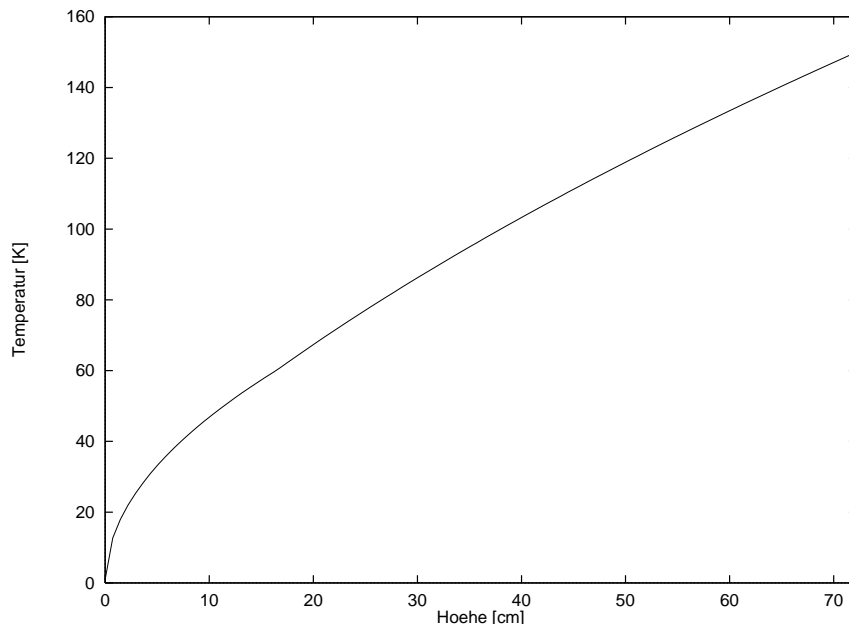


Abb. 28: Berechnetes Temperaturprofil

¹⁹ $\lambda(T)$ sind lineare Regressionen von Meßwerten aus [Tou70], Seite 1160, Kurven 1, 26, 27.

Die tatsächlichen Temperaturprofile weisen keine Übereinstimmung mit diesem einfachen Bild auf. Deshalb wurde der Einsatz umgebaut. Die innere Kupferverbindung wurde entfernt und es wurden vier Heizwicklungen aus Konstantandraht mit $58 \Omega/m$ an das innere Rohr gelötet. Die erste umspannt das Rohr auf den Zentimetern 1.5 bis 14, von Beginn der Cu-Dose aus gemessen, und hat einen Warmwiderstand von 100.5Ω . Die nachfolgenden befinden sich auf den Zentimetern 17.5 bis 29.5, 32.5 bis 45 und 48 bis 60 mit den Warmwiderständen 99Ω , 102.3Ω und 101.5Ω . Sie sind in dieser Reihenfolge mit den Ziffern 1 bis 4 an der Stromdurchführung markiert.

6.2 Zusätzliche Wärmebelastung

Das Betreiben des Kryostaten mit dem Gaseinsatz ist mit weiteren Wärmebelastungen verbunden. Dabei macht die Wärmeleitung durch einen NMR-Leiter aus OFHC²⁰-Kupfer den Haupteinfluß aus. Nach [WADD] ist das Wärmeleitintegral für OFHC

$$\int_{4 K}^{300 K} \lambda dT = 1520 \frac{W}{cm}$$

Für einen Leiter mit Außendurchmesser $2.2 mm$ der Stärke $0.2 mm$ ergibt sich über eine Strecke von $1080 mm$ ein Leistungsinput von $\dot{Q} = 177.33 mW$. Normale Kupferdrähte mit Radius $0.05 mm$, die zur Auslese der Thermometrierwiderstände benutzt werden, bringen unter Verwendung von

$$\int_{2 K}^{300 K} \lambda dT = 162604 \frac{W}{cm}$$

eine Leistung von $1.18 mW$ ein.

Die Belastung durch direkte Einstrahlung von oben ist gering. Faßt man die Querschnittsfläche A des Innenrohres auf Höhe des Kryostatflansches als Öffnung eines Hohlraumes auf, der auf $300 K$ gehalten wird, so emittiert dieser nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$P_E = \sigma AT^4$$

mit $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$, $A = 165,13 mm^2$ eine Leistung von $P_E = 75,84 mW$ in den unteren Halbraum 2π . Davon gelangen durch direkte Einstrahlung in die $1100 mm$ entfernte Cavity

$$P_{cav} = P_E \frac{A}{A'} = 1.65 \mu W$$

hier ist A' die Fläche der Halbkugelschale mit Radius $1100 mm$.

6.3 Thermometrie

Zur Aufnahme der Temperaturprofile dient ein 1000Ω Kohleschichtwiderstand der Firma Allen & Bradley, AB1000. Dieser wurde kalibriert gegen einen Mangan-Nickel Wärmesensor CLTS²¹ (siehe Abbildung (29), welcher linear ist im Bereich von $2 K$ bis $300 K$, jedoch eine

²⁰Oxygen Free High Conductivity

²¹Oxford Instruments CLTS DCZ0042

Abweichung von der Linearität bis zu 5 K aufweist. Aus der beigefügten Drei-Punkt-Eichung ergibt sich mit linearer Regression für die Abhängigkeit der Temperatur von gemessenen Widerstand R

$$T(R) = \left(3.95 \frac{R}{\Omega} - 864.20\right) K$$

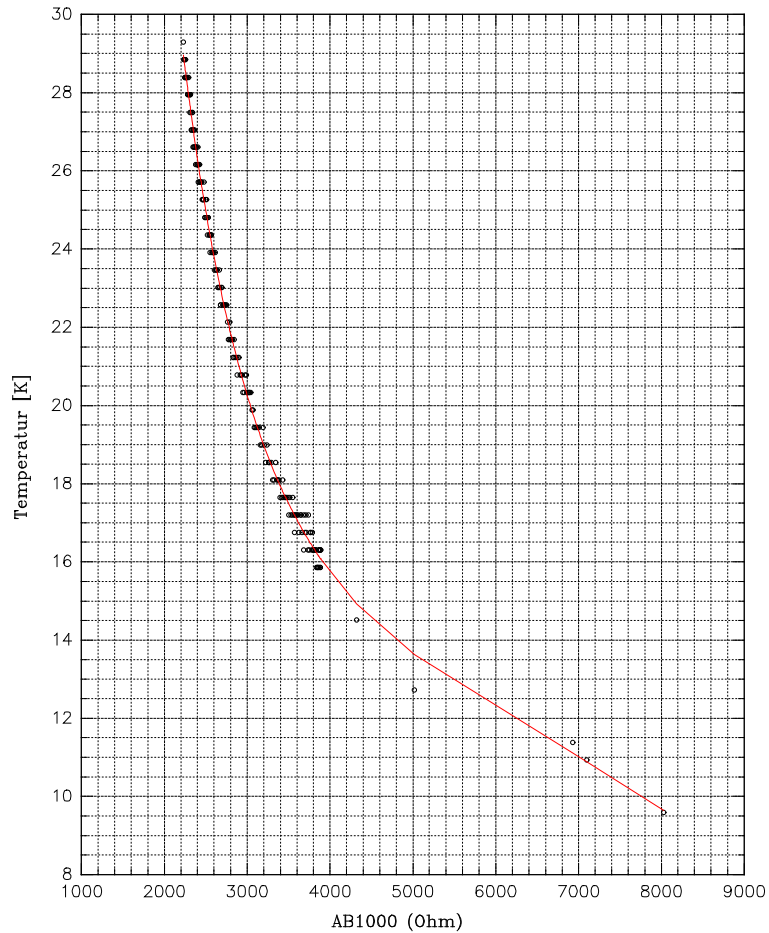


Abb. 29: Kalibration AB1000

Der Fit der Meßdaten erfolgte nach [Ken93] an eine Funktion der Form

$$T = ax^{-1} + b + cx + dx^2, \quad x = \ln(R)$$

und ergibt $a = 58196.98$ $b = -20141.6$ $c = 2334.02$ $d = -90.39$.

Die Abweichung der Meßwerte vom Fit beträgt typischerweise 0.4 K, ist also klein gegen den Fehler, der sich aus der unvollkommenen Linearität des CLTS ergibt.

Zur Messung der Proben temperatur dient ein AB100, kalibriert gegen einen LS²²-Germaniumwiderstand, Abbildung (30). Die Widerstände werden über Vierpolmessung mit einer Wechselstrommeßbrücke ausgelesen.

²²Lake Shore Cryotronic, Typ GR200A-100

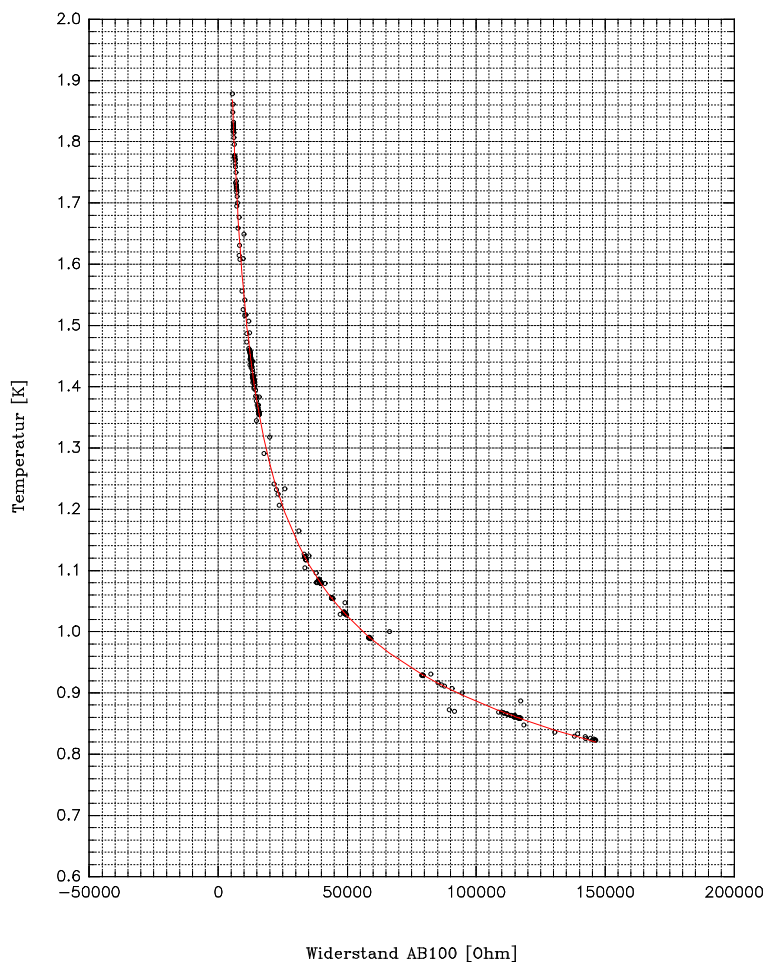


Abb. 30: Kalibration AB100

6.4 Temperaturprofile

Die ersten Temperaturprofile wurden noch mit eingebauter Cu-Verbindung zwischen den beiden Röhren aufgenommen. Bei Abbildung (31) ist der Einsatz oben also sowohl innen als auch außen kontaktiert. Um eine gute thermische Verbindung zum Separatorbaffle zu garantieren, wird auf dieses ein konisch ausgefräster Kupferring gelegt, in den sich sein Pendant auf dem Einsatz genau einfügt.

Der große systematische Fehler in der Temperatur geht auf den CLTS-Widerstand zurück. Da nach Herstellerangaben die Reproduzierbarkeit seiner Werte besser als 0.4 K ist, sind zwar die Absolutwerte der gemessenen Temperaturen mit starken Fehlern behaftet, die Werte untereinander aber durchaus vergleichbar.

Der AB1000 befindet sich in einer federnden Messingkonstruktion, die sich innen an das Rohr schmiegt und über eine Stange mit Gewinde, die durch eine Quetschverbindung in den Einsatz geführt wird, positioniert werden kann. Da diese Messingkonstruktion eine Höhe von einem Zentimeter hat, ist die Temperaturmessung eine Mittelung über einen Zentimeter Rohr. Zusätzlich läßt sie sich nicht ganz genau positionieren, so daß der Fehler in der Ortskoordinate zu $\pm 15\text{ mm}$ angenommen wird. Die Oberkante der Kupferdose stellt den Nullpunkt der Ortsmessung dar.

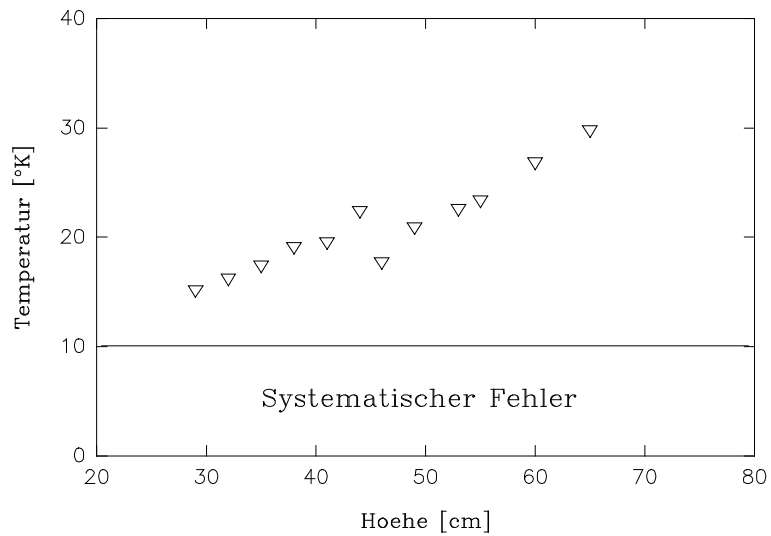


Abb. 31: Temperaturprofil mit innerer Kontaktierung

Deuterium, von dem die ersten TE-Signale genommen werden sollen, ist zwischen 18.7 K und 23.6 K flüssig. In Abbildung (31) ist also der kritische Temperaturbereich bereits 60 cm erreicht und bei 30 cm unterschritten.

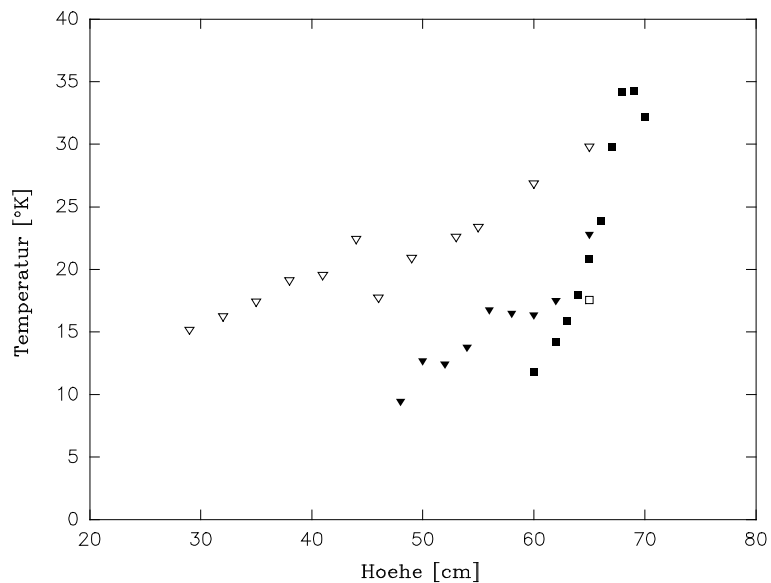


Abb. 32: Alle Messungen mit innerer Kontaktierung

Abbildung (32) zeigt zusätzlich weitere Messungen mit innerer Kontaktierung. Dabei sind die Werte \square am selben Tag aufgenommen worden wie die Werte ∇ , nur etwa 3 Stunden später. Der Wert \square liegt zeitlich dazwischen. In allen Fällen sind die Temperaturen viel zu niedrig, um frühzeitiges Kondensieren vermeiden zu können. Die starke Abweichung von der gerechneten Kurve, Abbildung (28), ist auf den Wärmeaustausch durch Strahlung zwischen

den Rohren zurückzuführen. Die Oberflächen liegen nur 3.5 mm auseinander und der Leistungsübertrag folgt einer T^4 -Abhängigkeit. Deshalb ist ein starker Einfluß der Strahlung nicht verwunderlich. Eine genaue quantitative Analyse ist aufwendig und im Hinblick auf Polarisation von eher akademischen Interesse. Die Differenz von 10 K bis 15 K zwischen beiden Messreihen ist dadurch zu erklären, daß trotz des verwendeten kapazitiven Levelmeters [Zaw] keine völlig identischen Bedingungen zu schaffen sind. Der Heliumpegel im Kryostaten unterliegt Schwankungen im Zentimeterbereich und der Zufluß muß gelegentlich nachreguliert werden. Die Schwankungen der Cavitytemperatur in der Größenordnung 10^{-1} K wirken sich auf die Temperaturprofile nicht aus. Wichtiger erscheinen die Änderungen in der Abdampftrate, da der Einsatz im vermessenen Bereich gasstromgekühlt wird, was sich über die Strahlung auf das innere Rohr auswirkt.

Aufgrund der Ergebnisse wurde die innere Kontaktierung entfernt und der eine Heizdraht durch vier ersetzt, um die Möglichkeit zu haben, das innere Rohr während der Einfrierprozedur in einem viel größeren Bereich zu erwärmen. Abbildung (33) zeigt ein Temperaturprofil des Einsatzes in seiner jetzigen Form. Die drei höchsten Temperaturwerte sind mit einem $100\ \Omega$ -Platinwiderstand gemessen, der neben dem AB1000 plaziert ist. Bei 70 cm Höhe ist die Temperatur mit 71 K mehr als doppelt so hoch wie im kontaktierten Fall. Bereits 5 cm tiefer ist der Einfluß der Kontaktierung nicht mehr meßbar. Die Meßwerte mit (∇) und ohne (\circ) Kontaktierung verhalten sich gleich, s. Abb. (34)

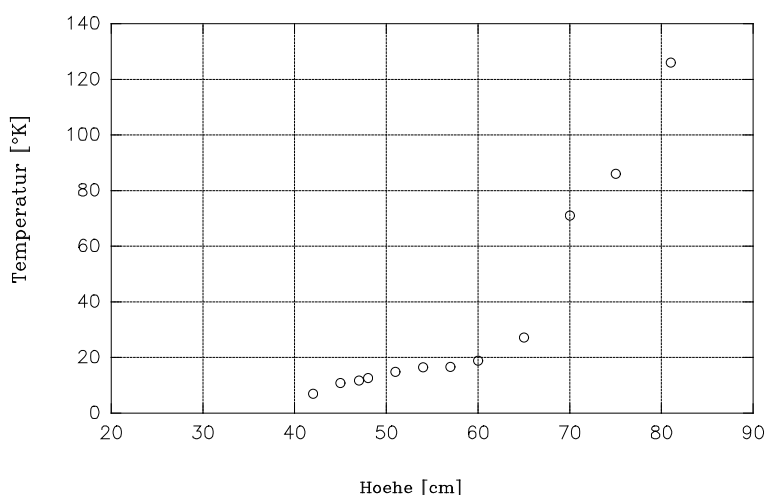


Abb. 33: 'Hochtemperaturprofil' ohne Kontaktierung

6.5 Einfrieren von Neon

Um tatsächlich tiefsiedende Gase einzufrieren, stehen nun prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Entweder wird das innere Rohr mit den Heizungen soweit erwärmt, daß das Gas nicht festfrieren kann oder der gesamte Einsatz wird soweit angehoben, daß er sich in einem Bereich des Kryostaten befindet, wo das innere, vakuumisolierte Rohr warm genug bleibt, während gleichzeitig die nicht-vakuumisolierte Cu-Dose auf Temperaturen unterhalb des Siedepunktes liegt.

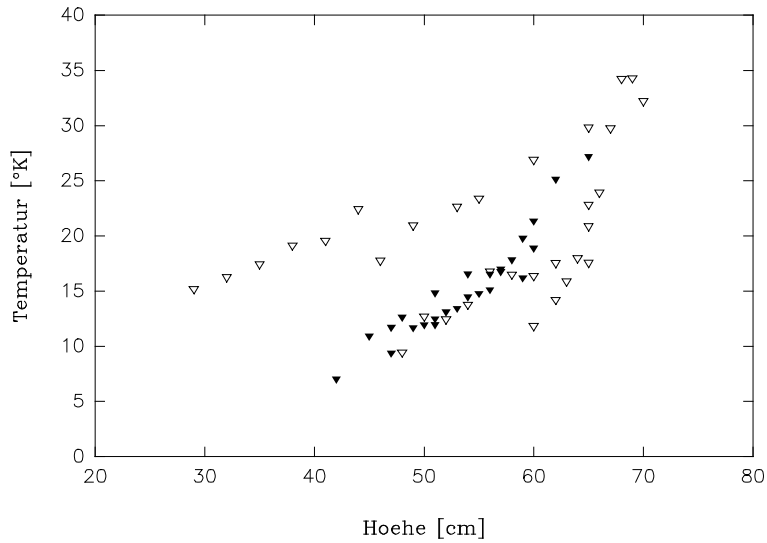


Abb. 34: Alle Messungen im Überblick; leere Symbole mit und volle Symbole ohne innere Kontaktierung.

Die zweite Variante wurde erprobt, um Neon einzufrieren. Ne liegt zwischen 24.5 K und 27.1 K in flüssigem Zustand vor und befindet sich damit in der Nähe der Deuteriumwerte. Die Temperaturen entsprechen Widerstandswerten des AB1000 von $2530\ \Omega$ bis $2330\ \Omega$.

Abbildung (35) protokolliert die Einfrierprozedur. Der Nullpunkt der Zeitskala ist willkürlich gewählt.

Teil (a) zeigt das Verhalten des AB1000. In der Senke um Sekunde 5340 wird der Einsatz 29 cm aus seiner Grundstellung angehoben und der AB1000 im oberen Bereich der Cu-Dose plaziert²³(Markierung a). Aufgrund der hier herrschenden Temperaturen verlässt der AB1000 den geeichten Bereich, T liegt weit unter dem Verfestigungspunkt. Der Widerstand wird zweimal um je einen Zentimeter nach oben gezogen und durch die Verschiebestange erwärmt. Um Sekunde 7400, nach dem $10000\ \Omega$ Peak beginnt der Einlass von Ne über ein Dosierventil(Markierung b). Vorher wurde ein Normvolumen von 3.7 l Inhalt mit Ne bei einem Druck von einem bar befüllt. Das entspricht 3.43 cm^3 Flüssigkeit und im Einsatz einer Füllhöhe von 36 mm .

Der Druck wird mit einem mechanischen Messgerät bis 1 mbar und einer Pirani-Meßröhre bis 10^{-3} mbar beobachtet. Nach drei Minuten wird das Ventil vollständig geöffnet, nach weiteren elf Minuten ist das Normvolumen geleert. Während dieser Zeit bewegt sich der AB1000 von $2300\ \Omega$ bis $2700\ \Omega$. Daß er genau den Temperaturbereich flüssigen Neons anzeigt ist auf die freiwerdende Enthalpie beim Phasenübergang gasförmig \rightarrow flüssig, $88.7\frac{\text{J}}{\text{g}}$, das entspricht hier 276 J , zurückzuführen. Nach der anschließenden Verfestigung, die nochmal 52.1 J freisetzt verlässt der AB1000 bald den kalibrierten Bereich(Markierung c).

Der Festkörper kühlt rasch durch und der AB100 zeigt 300 s nach vollständiger Entleerung $16\text{ k}\Omega$ an, was etwa 1.35 K entspricht, s. Abbildung (35)(c)(Markierung d). Dieser Widerstand hängt ansonsten frei in der Cu-Dose und zeigt nur Werte im 1 K -Bereich an, wenn er zufälligen Kontakt zur Wand hat, wie um Sekunde 6000. Nun befindet er sich im Ne-Block. Nach Absenken des Einsatzes um 3 cm ($t = 8560\text{ s}$) sinkt die Temperatur auf 1.13 K (Markierung

²³Das innere Rohr ragt 15 mm in die Cu-Dose hinein. Es ist zu beachten, den Widerstand nicht tiefer einzuführen, da er sonst nicht mehr ohne weiteres entfernt werden kann.

e). Von jetzt an folgt der Probenwiderstand fast simultan jeder Temperaturänderung, die der Cavity-Widerstand, ebenfalls ein AB100, welcher unten am Levelmeter montiert ist, anzeigt. Der zeitliche Offset beträgt 8 s , die Zeit, die die Meßbrücke zur Auslese eines Widerstandes benötigt.

Nachdem er drei Minuten zuvor um 7 cm eingelassen wurde, wird der Einsatz bei $t = 9950\text{ s}$ 20 cm tiefer, in die Grundposition, gebracht. Der Probenwiderstand reagiert darauf zunächst mit einem leichten Anstieg des Wertes, um kurz darauf zusammen mit dem Cavity-Widerstand leicht abzufallen (Markierung f). Ansonsten reagiert der Kryostat überhaupt nicht auf das Absenken des Einsatzes, etwa durch den Ausfall der Pumpen wegen plötzlicher Wärmebelastung.

Von Sekunde 11500 bis 12200 läuft der Kryostat stationär, d.h. bei konstantem Heliumpegel. Die Proben temperatur beträgt 1.05 K , genau wie die Cavity-Temperatur. Bei abgedrehtem He-Zulauf werden Minimaltemperaturen von 0.89 K erreicht. Der Cavity-Widerstand ist hier nicht mehr kalibriert.

Die tiefen Endtemperaturen und das schnelle Ansprechen auf Temperaturänderungen sprechen für einen sehr guten thermischen Kontakt der Probe zur Cu-Wand.

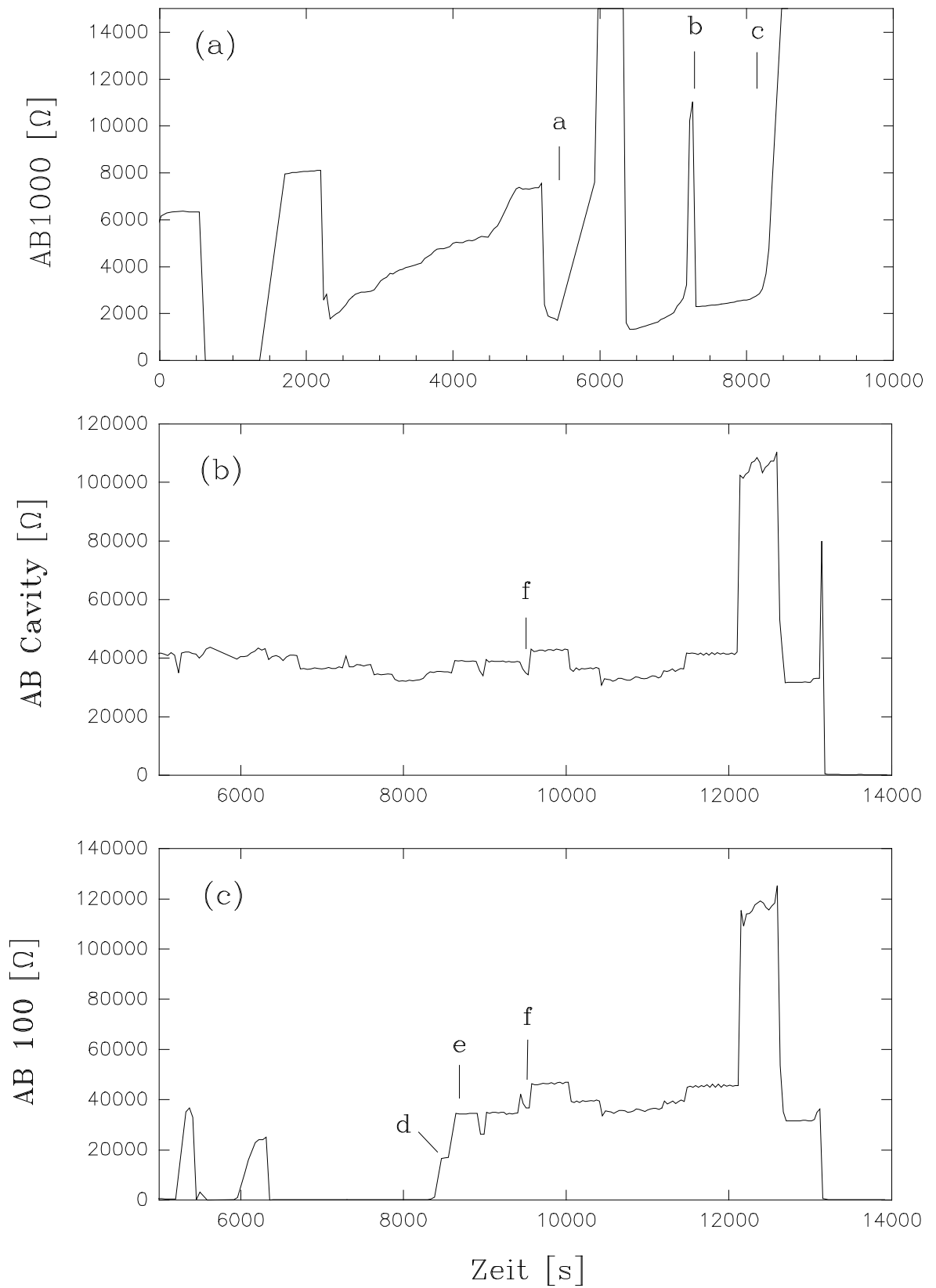


Abb. 35: Temperaturverlauf während der Einfrierprozedur

Zusammenfassung und Ausblick

Von den drei behandelten Wasserstoffisotopen H_2 , D_2 und HD erscheint letzteres als vielversprechendster Kandidat für ein polarisiertes Festkörpertarget.

H_2 ist aus mehreren Gründen nicht geeignet. Im Gleichgewicht bei 1 K liegt es ausschließlich als $p\text{-}H_2$ vor. Die Kernspins eines Moleküles sind antiparallel ausgerichtet, eine Nettopolarisation ungleich null ist nicht zu erzielen. Ortho-Wasserstoff zu benutzen und auf die Langsamkeit der normalen ortho-para-Konversion zu bauen, ist kein probates Mittel, dem zu begegnen. Paramagnetische Zentren für die dynamische Polarisation forcieren die Konversion in ihrer Umgebung und sind nach kurzer Zeit durch para-Moleküle abgeschirmt. Ein Polarisationsübertrag von den Elektronen auf das Nukleonenspin Reservoir ist nicht mehr möglich.

Bei Deuterium stellt sich dieses Problem nicht. Die Tieftemperaturspezies liegt zu $5/6$ mit parallel eingestellten Kernspins vor. Dennoch sind keine befriedigenden Polarisierungen erzielt worden.

Zwar konnte die Dichte paramagnetischer Zentren, D-Radikale, durch Bestrahlung aus dem β -Zerfall von Tritium, welches als T_2 miteingefroren wird gegenüber D-Radikalen aus Entladungen in der Gasphase erhöht werden. Dieses resultiert jedoch nicht in einer höheren Endpolarisation[SP63]. Neben der Existenz zweier unterschiedlicher Gitterplätze mit unterschiedlichen Relaxationszeiten für die D-Atome weisen diese auch noch die Tendenz auf, sich an der Oberfläche der Probe zu sammeln[SSP63].

HD hat Relaxationszeiten, die für reine Samples um Größenordnungen höher liegen als bei D_2 . [Sol73] hat gezeigt, daß H-Atome stabil eingelagert werden können und dynamische Polarisation sowohl von H als auch D möglich ist. Erfolgversprechend erscheint vor allem die H-Polarisation.

Eine systematische Untersuchung der Elektronenspin-Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Dichte der paramagnetischen Zentren steht noch aus. Auch muß geklärt werden, ob Wanderbewegungen wie in D_2 auftreten und wie sich das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Gitterplätzen für die H-Atome auswirkt[SP63].

Von experimenteller Seite ist mit der Bereitstellung des neuen Kryostateinsatzes, der das Einfrieren und Abkühlen auf 1 K ermöglicht, nur ein erster Schritt getan. Kommerzielles HD besitzt nicht die nötige Reinheit. Weil also eine Nachbereitung durch Destillation in jedem Falle erforderlich ist, bietet sich die eigene Produktion von HD durch Elektrolyse eines Gemisches von D_2O und H_2O an.

Paramagnetische Zentren könnten durch Röntgenbestrahlung erzeugt werden. Um deren Spin-Gitter-Relaxationszeit zu steuern, ist ein System zur genauen Dosierung von Verunreinigungen wie O_2 erforderlich. Damit es nicht zu partieller Entmischung kommt, ist eine Einfrierprozedur ohne zwischenzeitliche Verflüssigung zu finden.

Letztlich gilt es, mit Hilfe einer leistungsfähigen ESR-Apparatur, das optimale Verhältnis zwischen erzeugten \dot{H} -Radikalen und O_2 -Zusatz, -dieser wirkt sich sowohl auf die Relaxationszeiten der paramagnetischen Elektronen als auch auf die Kernspin-Relaxationszeiten aus- zu finden, um den Leakage-Faktor f zu minimieren und dann zu testen, ob hohe Polarisierungen überhaupt möglich sind.

Das Prinzip, ein HD -Frozen-Spin-Target mit der brute-force-Methode unter Ausnutzung der Konversion von $o\text{-}H_2$ -Verunreinigungen als switch-Mechanismus zu betreiben ist auf Bochumer Verhältnisse nicht zu übertragen. Es erfordert enormen kryotechnischen Aufwand –

wochenlange Lagerung im mK -Bereich bei den höchsten technisch machbaren Magnetfeldern- und damit hohe Investitionen.

Schmelz- und Siedepunkte; Molvolumina

	n-H	p-H	n-D	HD	
$\frac{T}{K}$	13.95	13.81	18.72	16.60	Schmelzpunkt
$\frac{p}{Torr}$	54.0	52.8	128.5	92.8	
* $\frac{cal}{mol}$	28.0	28.0	47.0	38.1	
$\frac{T}{K}$	20.39		23.57	22.13	Siede- punkt
$\frac{T}{K}$	13.95		18.72	16.60	Tripel- punkt
$\frac{p}{Torr}$	53.0		128.44	92.72	
$\frac{T}{K}$	33.19			35.9	kritischer Punkt
$\frac{p}{atm}$	12.89			14.6	
$\frac{cm^3}{mol}$	66.95			62.8	

*: Schmelzwärme

Abb. 36: Einige Daten der Wasserstoffisotope[Sc067]

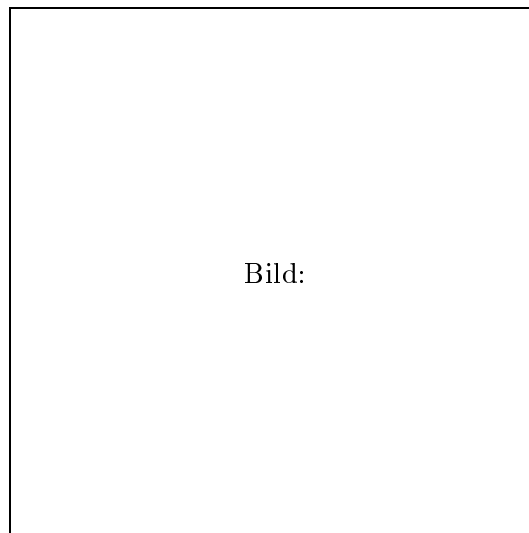


Abb. 37: Molvolumen gegen Temperatur[Sc067]

Literaturverzeichnis

- [Abr61] A.Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*; Oxford University Press, 1961
- [Ahl63] Guenter Ahlers, *On the Ortho-Para Conversion in Solid Hydrogen*; Journal of Chemical Physics Vol.19, Nr.4, 1963
- [BKL60] R.F.Bulatova, V.S.Kogan, B.G.Lazarev, *The Crystal Structure of Solid Hydrogen Deuteride*; J.Exptl.Theoret.Phys. (U.S.S.R.) 39, 1960
- [Blo57] M.Bloom, *Nuclear Spin Relaxation in Hydrogen*; Physica 23, 1957
- [Bre] M.Breuer, *Dynamic Nuclear Polarization in Solid HD*; internes Papier des Institut de Physique Nucleaire, Orsay (Frankreich)
- [Cha66] M.Chapellier, *Measurements of the Polarisation and its Reversal by Fast Passage*; Proceedings of the International Conference on Polarized Targets and Ion Sources, Sacleay, France, 1966
- [CG65] M.Clouter, H.P.Gush, *Change in the Crystal Structure of Solid Normal Hydrogen Near 1.5°K*; Physical Review Letters Vol.15, Nr.5, 1965
- [FWJ51] A.S.Friedman, D.White, H.L.Johnston, *Critical Constants, Boiling Points, Triple Point Constants, and Vapour Pressures of the Six Isotopic Hydrogen Molecules, Based on a Simple Mass Relationship*; Journal of Chemical Physics Vol.19, Nr.1, 1951
- [GW64] G.Grenier, D.White, *Heat Capacity of Solid HD*; Journal of Chemical Physics Vol.40, Nr.4, 1964
- [Har68] A.B.Harris, *The Effect of Phonon Interactions on the Orientational State of Solid H₂*; 11th International Conference on Low Temperature Physics Vol.1, 1968
- [Har97] J.Harmsen, *Ein ⁴He-Verdampfer-Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets*, Diplomarbeit Universität Bochum, Januar 1997
- [HG66] W.N.Hardy, J.R.Gaines, *Nuclear Spin Relaxation in Solid HD With H₂ Impurity*; Physical Review Letters Vol.17, Nr.26, 1966
- [HK68] E.A.Hartzler, J.A.Kaeck, *Concentration Dependence of the Crystal Field Splitting of Orthohydrogen in Parahydrogen*; 11th International Conference on Low Temperature Physics Vol.1, 1968
- [HM76] A.Honig, H.Mano, *Enhanced Nuclear Polarization of D in Solid HD*; Physical Review B Vol.14, Nr.5, 1976
- [Ho⁺95] A.Honig et al., *New Investigations of Polarized Solid HD Targets*; Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A 356, 1995
- [JL34] H.L.Johnston, E.A.Long. *Heat Capacity of the Simpler Gases*; Journal of American Chemistry, 1934
- [Ke⁺40] J.M.B.Kellog et al., *The Radiofrequency Spectra of HD and D₂ Molecules in a Magnetic Field*; Physical Review Vol.57, No.2, 1940

- [Ken93] A.Kent, *Experimental Low-Temperature Physics*; Mac Millian Press Ltd., 1993
- [Mey88] W.Meyer, *Polarized Target Physics at the Bonn Elektron Accelerators*; Habilitation Universität Bonn-IR-88-60
- [MH74] H.Mano, A.Honig, *Resistance of Solid HD Polarized-Proton Targets to Damage from High-Energy Proton and Electron Beams*; Nuclear Instruments & Methods in Physics Research 124, 1974
- [Mor57] T.Moriya, *Nuclear Magnetic Relaxation in Solid Hydrogen*; Progress of Theoretical Physics Vol.18, Nr.2, 1992
- [MN56] K. Motizuki, T. Nagamiya, *Theory of the Ortho-Para Conversion in Solid Hydrogen*; Journal of the Physical Society of Japan Vol.11,2 1956
- [Mot57] K.Motizuki, *Theory of the Para-Ortho Conversion in Solid Deuterium*; Journal of the Physical Society of Japan Vol.12,2 1957
- [Mot62] K.Motizuki, *Note on Para-Ortho Conversion in Solid Deuterium*; Journal of the Physical Society of Japan 17, 1962
- [MS65] R.L.Mills, A.F.Schuch, *Crystal Structure of Normal Hydrogen at Low Temperatures*; Physical Review Letters Vol.15, No.18, 1965
- [Rei94] G.Reicherz, *Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets*; Dissertation Universität Bonn, Bonn-IR-94-16, 1994
- [RFH67] R.S.Rubins, A.Feldman, A.Honig, *Proton Spin-Lattice Relaxation in Solid and Liquid Hydrogen Deuteride*; Physical Review Vol.169, Nr.2, 1967
- [RP53] F.Reif, E.M.Purcell *Nuclear Magnetic Resonance in Solid Hydrogen*; Physical Review Vol.91, Nr.3, 1953
- [RW62] G.A.Rebka, Jr., M.Waine, *Dynamic Orientation of the Nuclei of Sodium Deuterium*; Bulletin of the American Physical Society Vol.7, 1962
- [Sch] G.Schulemann, Diplomarbeit in Vorbereitung
- [Sco67] R.B.Scott, *Cryogenic Engineering*; D.Van Nostrand Company Ltd., 1967
- [SH60] G.W.Smith, R.M.Housley, *Nuclear Magnetic Resonance of Solid Hydrogen (67-86% Ortho) and Solid Deuterium (33% and 55% Para)*; Physical Review Vol.117, Nr.3, 1960
- [Sol73] J.C.Solem, *Dynamic Polarization of Protons and Deuterons in Solid Deuterium Hydride*; Nuclear Instruments and Methods A 117, 1974
- [SP63] M.Sharnoff, R.V.Pound, *Magnetic Resonance Studies of Unpaired Atoms in Solid D₂*; Physical Review Vol.132, Nr.3, 1963
- [SSP62] M.Sharnoff, Sanerson, R.V.Pound, *Dynamic Polarization of Deuterons in Solid D₂ Containing Unpaired Electron Spins*; Bulletin of the American Physical Society Vol.7, 1962

- [Sun67] C.C.Sung, *Spin-Lattice Relaxation Time of Solid Mixtures of O-H₂ And HD*; Solid State Communications Vol.6, 1968
- [Sun68] C.C.Sung, *Spin-Lattice Relaxation Time of a Dilute Solid Solution of Orthohydrogen in Hydrogen Deuteride*; Physical Review Vol.117, Nr.2, 1968
- [SW68] M.J.Smith, D.White, *Nuclear Magnetic Spin-Lattice Relaxation in Solid Deuterium Below T_λ*; 11th International Conference on Low Temperature Physics Vol.1, 1968
- [SW92] G.Schatz, A.Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*; B.G.Teubner Stuttgart, 1992
- [Tou70] Touloukian, Powell, *Thermophysical Properties of Matter*; Volume 1, Heyden and Son, 1970
- [UM67] K.Urano, K.Motizuki, *Ortho-Para Conversion of H₂ And D₂ Diluted in Solid HD*; Solid State Communications Vol.5, 1967
- [Zaw] T.Zawodny, Diplomarbeit in Vorbereitung

Verzeichnis der Abbildungen

1	Ortho–para–Verteilung in H_2	8
2	Ortho–para–Verteilung in D_2 I	10
3	Ortho–para–Verteilung in D_2 II	10
4	Drehimpulsverteilung HD	11
5	Magnetische Niveaus eines isolierten H_2 –Moleküls	12
6	Gitterstruktur	19
7	Wärmekapazität H_2	20
8	Temperaturen des λ –Überganges	21
9	Wärmekapazität HD	22
10	NMR–Signal unterhalb T_λ , schematisch	23
11	Das H_2 –Molekül im homogenen Feld	25
12	NMR–Signal, theoretisch	26
13	NMR–Signal, differentiell	27
14	NMR–Signal, theoretisch für symmetrisches Kristallpotential	28
15	Induzierte Konversion I	33
16	Induzierte Konversion II	34
17	Protonspinrelaxationszeiten in HD I	36
18	Protonspinrelaxationszeiten in HD II	37
19	Um den Quadrupolterm bereinigte Relaxationszeiten	40
20	Hochfeldrelaxationszeiten	41
21	Deuteronrelaxationszeiten	41
22	Verlauf der brute–force–Polarisation	43
23	Termschema: Proton und Deuteron im Magnetfeld	44
24	Effektives Magnetfeld im rotierenden System	46
25	Energieniveaus Proton und paramagnetisches Elektron	47
26	Übergangswahrscheinlichkeiten und resultierende Polarisationen	48
27	Kryostat und neuer Einsatz	52
28	Berechnetes Temperaturprofil	53
29	Kalibration AB1000	55
30	Kalibration AB100	56
31	Temperaturprofil mit innerer Kontaktierung	57
32	Alle Messungen mit innerer Kontaktierung	57
33	‘Hochtemperaturprofil’ ohne Kontaktierung	58
34	Alle Messungen im Überblick	59
35	Temperaturverlauf während der Einfrierprozedur	61
36	Daten der WasserstoffisotopeI	64
37	Daten der WasserstoffisotopeII	64

Danksagung

Für das Gelingen dieser Arbeit möchte ich mich bei folgenden Personen ausdrücklich bedanken.

Herrn Prof. Dr. W. Meyer danke ich für die Themenstellung und die Tips und Hinweise während der Arbeit.

Herr Dr. Stefan Goertz hat mich vorzüglich betreut und in der fachlichen Diskussion mein Augenmerk stets auf wesentliche neue Aspekte lenken können.

Ebenso waren auch meine anderen Zimmergenossen Dr. Rainer Gehring und Jörg Harmsen stets offen für meine Fragen und zu jeder Hilfestellung bereit.

Für die gute Atmosphäre waren außerdem verantwortlich Arne Meier, Dr. Gerhard Reicherz, Gabi Schulemann und Thomas Zawodny.

Bedanken möchte ich mich weiter bei der Feinmechanischen Werkstatt, insbesondere bei Herrn L. Brockmann für den Bau des Kryostateinsatzes sowie beim Glasbläsermeister Herrn K.-P. Nizsche für konstruktive Zusammenarbeit.