

Dynamische Nukleonenpolarisation in deuterierter Brenztraubensäure

Diplomarbeit

an der

Fakultät für Physik und Astronomie

der

Ruhr-Universität Bochum

von

Fabian Greffrath

aus Witten

Bochum, März 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Polarisation	7
2.1	Spin und magnetisches Moment	7
2.2	Natürliche Polarisation	9
2.3	Dynamische Polarisation	12
2.3.1	Solid State Effect	12
2.3.2	Spintemperaturtheorie	14
2.4	Apparative Umsetzung	17
3	Kernmagnetische Resonanz	19
3.1	Messprinzip der Continuous Wave NMR	19
3.2	Messprinzip der gepulsten NMR	22
3.3	Magnetresonanztomographie	26
3.4	Kernspinresonanz von Deuteronen	30
3.4.1	Materialien mit elektrischen Feldgradienten	30
3.4.2	Asymmetriemethode	32
4	Das Probenmaterial	35
4.1	Brenztraubensäure	35
4.1.1	Biochemische Funktionen	36
4.1.2	Chemische Eigenschaften	39
4.2	Das Tritylradikal AH 111 501	41
4.3	Eigenschaften der Probe	43
5	Polarisationsexperimente	45
5.1	Das Deuteronensignal in Brenztraubensäure	45

5.1.1	Beschreibung des Deuteronensignals	45
5.1.2	Analyse der Spitzenverhältnisse	47
5.1.3	Analyse des Flächenverhältnisses	50
5.2	Messungen an der mehrfach isotopenmarkierten Probe	52
5.2.1	Frequenzkurve für Deuteronen und ^{13}C	52
5.2.2	Relaxationsmessung an Deuteronen und ^{13}C	56
5.2.3	Frequenzkurve für Protonen und ^{13}C	58
5.2.4	Relaxationsmessung an Protonen und ^{13}C	65
6	Zusammenfassung und Ausblick	67

Kapitel 1

Einleitung

Die Physik ist die Wissenschaft, welche die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Natur erforscht und in der Sprache der Mathematik formuliert. Insbesondere widmet sich die Kern- und Teilchenphysik der Struktur der Materie und ihrem Aufbau aus elementaren Bestandteilen.

Nach dem Standardmodell der Teilchenphysik ist die Materie aus sechs *Quarks*¹ und sechs *Leptonen* – jeweils mit ihren Antiteilchen – aufgebaut. Die fundamentalen Wechselwirkungen² zwischen den Teilchen vermitteln die *Vektorbosonen*. Das Boson der starken Wechselwirkung wird *Gluon* (von engl. *glue* = Leim) genannt und verbindet die Quarks zu einer weiteren Familie von Teilchen, den *Hadronen*. Man unterscheidet hier die aus drei Quarks (qqq) aufgebauten *Baryonen* und die aus einem Quark-Antiquark-Paar ($q\bar{q}$) gebildeten *Mesonen*.

Nach der Theorie der starken Wechselwirkung, der Quantenchromodynamik (QCD), koppelt das Gluon an eine Eigenschaft der Quarks, die *Farbladung* genannt wird – in Analogie zur Quantenelektrodynamik (QED), welche die elektromagnetische Wechselwirkung durch Kopplung der Photonen an die elektrische Ladung der Teilchen beschreibt. Die Quarks können nur mit einer der drei Farbladungen r (rot), g (grün) und b (blau) auftreten und ausschließlich Systeme bilden, bei denen die Kombination der „Farben“ wieder weiß ergibt³. Der Nachweis *einzelner* Quarks in der Natur ist bisher noch nicht gelungen, was auf eine besondere Eigenschaft des Potentials der starken Wechselwirkung zurückgeführt wird, die man *Confinement* (Einschluss) nennt (siehe z. B. [PRSZ97]).

¹man unterscheidet zwischen den *Flavours* up, down, strange, charm, bottom und top

²die schwache, die starke und die elektromagnetische Wechselwirkung; die Gravitation spielt in der Teilchenphysik eine untergeordnete Rolle

³also jeweils eine der Farbladungen (r,g,b) bei einem Baryon oder Farbe plus Antifarbe bei einem Meson

Nach der Entdeckung der Hyperfeinstruktur⁴, die auf der Wechselwirkung des magnetischen Moments der Hüllenelektronen eines Atoms mit dem des Kerns beruht, wurden Proton und Neutron als Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen identifiziert. Sie gehören damit – wie auch die Quarks und Leptonen – zur Teilchenfamilie der *Fermionen* mit halbzahligem intrinsischen Drehimpuls (*Spin*). Dieser gegenüber steht die Familie der *Bosonen* mit ganzzahligem Spin.

Um die Struktur der Nukleonen zu untersuchen und Informationen über ihre Zusammensetzung zu erhalten, sind Experimente erforderlich, bei denen gewisse „Sonden“ an den Nukleonen gestreut werden. Analog zur Mikroskopie, bei der Licht am Versuchsobjekt gebeugt wird, ist das Auflösungsvermögen eines solchen Experiments durch die Wellenlänge λ der Sonden gegeben, welche sich bei Teilchenstrahlexperimenten gemäß der de Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$ aus dem Impuls p der Teilchen bestimmen lässt.

Bereits frühe Streuexperimente zeigten, dass sowohl Protonen als auch Neutronen anomale magnetische Momente besitzen und sich damit als nicht-punktförmige Teilchen identifizierten. Zudem wurde bei dem nach außen hin elektrisch neutralen Neutron ein Ladungsradius gemessen, der – zwar geringfügig, aber dennoch – größer als Null ist. Insgesamt deuteten die Ergebnisse stark darauf hin, dass die Nukleonen eine Substruktur besitzen und ihrerseits aus Konstituenten aufgebaut sind, die schließlich als die bereits als Elementarteilchen postulierten Quarks identifiziert wurden.

Die Quantenzahlen von Proton und Neutron werden durch ihre *Valenzquarks* festgelegt. Beim Proton sind dies zwei *up*-Quarks und ein *down*-Quark (*uud*) und beim Neutron zwei *down*-Quarks und ein *up*-Quark (*udd*). Jedes der *up*-Quarks trägt die elektrische Ladung $+\frac{2}{3}e$ und jedes der *down*-Quarks trägt die elektrische Ladung $-\frac{1}{3}e$, so dass die Ladungen im Proton in der Summe $+1e$ ergeben und sich beim Neutron nach außen hin gerade kompensieren. Zudem existiert in den Nukleonen eine Fülle an Gluonen und virtuellen Quark-Antiquark-Paaren (*Seequarks*), die jedoch im Mittel keinen Einfluss auf die Quantenzahlen haben.

Als es möglich war, Doppelpolarisationsexperimente – also Experimente mit spinpolarisiertem Strahl und Target – durchzuführen, konnte auch der Frage nach der Spinstruktur der Nukleonen nachgegangen werden. Dem Bild des Standardmodells folgend wurde lange Zeit angenommen, dass sich der Spin eines Nukleons aus der Addition der Spins seiner drei Valenzquarks zu $\frac{1}{2}$ zusammensetzt.

⁴entdeckt durch Michelson im Jahre 1891, interpretiert durch Pauli im Jahre 1924

Die Ergebnisse des EMC⁵-Experiments am CERN⁶ zeigten jedoch, dass die Quarks nur einen Bruchteil des Nukleonenspins tragen und lösten in Folge dessen die so genannte „Spinkrise“ aus. In nachfolgenden Experimenten, wie SMC⁷ am CERN, E142 und E143 am SLAC⁸ sowie HERMES⁹ am DESY¹⁰ wurde der Anteil der Quarks am Nukleonenspin auf ca. 30 % eingegrenzt; den restlichen Anteil tragen Gluonen- und Bahndrehimpulsbeiträge.

Das Ziel moderner tiefinelastischer Doppelpolarisationsexperimente wie HERMES oder COMPASS¹¹ am CERN ist es, die Summanden der Beziehung

$$S_z = \frac{1}{2} (\Delta u + \Delta d + \Delta s) + \Delta G + \langle L_z \rangle = \frac{1}{2} \quad (1.1)$$

für den Nukleonenspin zu ermitteln. Dabei steht ΔG für die Gluonenbeiträge und $\langle L_z \rangle$ für die Drehimpulsbeiträge der Konstituenten innerhalb des Nukleons. Bei der Berücksichtigung der Quarkanteile beschränkt man sich auf *up*-, *down*- und *strange*-Quarks, da die Erzeugungswahrscheinlichkeit der schwereren Quarkflavours als Seequarks vernachlässigbar gering ist.

Den Zugang zu spinabhängigen Größen eröffnen polarisierte Streuexperimente über die Messung der *Zählratenasymmetrie* A_z . Diese gibt die Differenz zwischen den Zählraten bei paralleler Spinorientierung von Strahl und Target (N_+) und antiparalleler Orientierung (N_-), normiert auf die Gesamtzahl der gezählten Ereignisse ($N_+ + N_-$), an:

$$A_z = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \quad (1.2)$$

Um hieraus auf die physikalische Asymmetrie A zu schließen, muss die Zählratenasymmetrie um die in der Regel nicht vollständige Strahl- und Targetpolarisation (P_S bzw. P_T), sowie den Dilutionfaktor f , der den Anteil polarisierbarer Nukleonen an der Nukleonenmasse des Targetmaterials angibt, korrigiert werden:

$$A \propto \frac{1}{P_S \cdot P_T \cdot f} \cdot A_z \quad (1.3)$$

⁵European Muon Collaboration

⁶Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire

⁷Spin Muon Collaboration

⁸Stanford Linear Accelerator Center

⁹HERA Measurement of Spin

¹⁰Deutsches Elektronen Synchrotron

¹¹Common Muon Proton Apparatus for Structure and Spectroscopy

Der statistische Fehler ΔA_z der Zählratenasymmetrie ist umgekehrt proportional zur Wurzel der Gesamtzahl der gemessenen Ereignisse und damit zur Wurzel der Messzeit t . Unter der Annahme, dass der Fehler in der Bestimmung der physikalischen Asymmetrie im Wesentlichen durch den statistischen Fehler von A_z gegeben ist, gilt:

$$\Delta A \approx \frac{1}{P_S \cdot P_T \cdot f} \cdot \Delta A_z \propto \frac{1}{P_S \cdot P_T \cdot f} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (1.4)$$

Bei einer vorgegebenen Fehlergrenze des Experiments erhält man somit für die Messzeit:

$$t \propto \frac{1}{P_S^2 \cdot P_T^2 \cdot f^2} \quad (1.5)$$

Für eine höchstmögliche Präzision des Experiments in einer vorgegebenen Messzeit können auf der Seite des polarisierten Targets die Targetpolarisation P_T und der Dilutionfaktor f optimiert werden. Um die Güte eines polarisierten Festkörpertargets quantitativ zu beschreiben, bildet man die so genannte *figure of merit*¹²

$$FOM := P_T^2 \cdot f^2 \cdot \rho \cdot \kappa \quad , \quad (1.6)$$

in der zusätzlich die Dichte ρ des Targetmaterials und der Füllfaktor κ der Targetzelle berücksichtigt sind. Die letzteren drei Faktoren in der *FOM* sind materialabhängige Größen und können durch die Wahl und Präparation des Targetmaterials optimiert werden. Um eine hohe Polarisation zu erzeugen, bedient man sich der Methode der *dynamischen Nukleonpolarisation* (DNP, siehe Kapitel 2.3), bei der ein Polarisationsübertrag von „freien“ Elektronen auf die Nukleonen herbeigeführt wird. Diese paramagnetischen Elektronen werden mittels *Dotierung* – d. h. entweder durch das Einmischen chemisch stabiler Radikale oder durch Strahlschädigung – in das Material eingebracht.

Die Forschungsschwerpunkte im Bereich des polarisierten Targets liegen in der Entwicklung neuer Targetmaterialien sowie der Optimierung bereits etablierter Substanzen insbesondere im Hinblick auf die Effizienz des DNP-Prozesses. Von großer Bedeutung ist dabei die Art und Konzentration der Dotierung, die einen signifikanten Einfluss auf die Maximalpolarisation sowie die Aufbau- und Relaxationszeiten der Kernspinpolarisation hat.

¹²übersetzbar mit „Gütefaktor“

Auf der Suche nach chemisch stabilen Radikalen, mit denen sich besonders hohe Deuteronenpolarisationen erzeugen lassen, kam die Bochumer PT¹³-Gruppe vor einigen Jahren mit einer Forschungsgruppe der Firma *GE Healthcare* (Malmö, Schweden)¹⁴ in Kontakt. Dort wird an einer effektiven DNP für ¹³C-Kerne in organischen Substanzen geforscht, die als Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (MRT, siehe Kapitel 3.3) dienen sollen. Im Rahmen der Zusammenarbeit mit dieser Gruppe bestand die Möglichkeit, einerseits erste, sehr erfolgreiche Polarisations-tests mit – für das polarisierte Target neuartigen – Tritylradikalen durchzuführen [GHH⁺04], und andererseits Polarisationsuntersuchungen an – ebenfalls trityl-dotierter – *Brenztraubensäure* vorzunehmen. Diese ist ein vielversprechender Kandidat für eine MRT-Markersubstanz, insbesondere im Hinblick auf eine Diagnostik am menschlichen Patienten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die DNP in Brenztraubensäure experimentell zu untersuchen und die zugrundeliegenden Polarisationsmechanismen zu studieren. Sie fällt damit etwas aus dem Rahmen bisheriger Arbeiten der PT-Gruppe, da die Brenztraubensäure von vornherein nicht als ein Kandidat für ein polarisiertes Festkörpertarget im Rahmen von teilchenphysikalischen Experimenten in Betracht kommt, sondern vielmehr vor dem Hintergrund der medizinischen Anwendbarkeit von Interesse ist.

In Kapitel 2 wird ein kurzer Einblick in die Grundlagen des Teilchenmagnetismus und die Mechanismen der dynamischen Nukleonenpolarisation gewährt. Kapitel 3 widmet sich dem Messprinzip der kernmagnetischen Resonanz, auf dem einerseits die Polarisationsmessung im PT-Labor beruht und das andererseits als Grundlage der MRT Einzug in die medizinische Diagnostik gehalten hat. In Kapitel 4 werden sowohl die biochemischen Funktionen der Brenztraubensäure im Zellstoffwechsel als auch einige ihrer chemischen Eigenschaften beschrieben, bevor in Kapitel 5 die durchgeführten Polarisationsexperimente vorgestellt und diskutiert werden.

¹³polarisiertes Target

¹⁴jetzt: Amersham, England

Kapitel 2

Polarisation

2.1 Spin und magnetisches Moment

Die potentielle Energie eines magnetischen Dipols mit dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ in einem Magnetfeld \vec{B} ist

$$E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad . \quad (2.1)$$

Allgemein gilt, dass mit dem Drehimpuls \vec{L} eines geladenen Teilchens (z. B. eines Elektrons) auch immer ein magnetisches Moment¹ gemäß

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{L} \quad (2.2)$$

verknüpft ist. Dabei ist das Bohrsche Magneton $\mu_B = e\hbar/2m_e$ der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Drehimpuls \vec{L} und dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ des Elektrons für den idealisierten Fall eines klassischen Kreisstroms². Bei der Betrachtung von Nukleonen tritt an dessen Stelle entsprechend das Kernmagneton $\mu_K = e\hbar/2m_p$. Die teilchenspezifische Abweichung von diesem Wert gibt der skalare Landé-Faktor g , auch g -Faktor genannt, an. Das Produkt beider Größen wird als *gyromagnetisches Verhältnis* $\gamma = g \cdot \mu_{B,K}$ bezeichnet. Eine Übersicht über die magnetischen Eigenschaften einiger ausgewählter Teilchen liefert Tabelle (2.1).

¹Das magnetische Moment des Elektrons erhält ein zusätzliches Vorzeichen, da der g -Faktor des Elektrons traditionell positiv definiert ist, obwohl Spin und magnetisches Moment antiparallel stehen.

²wie im Atommodell von Bohr und Sommerfeld

Teilchen	Spin	g-Faktor	Magneton	$\omega_L(2,5 T)$
e^-	1/2	2,002	$\mu_e = \mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} J/T$	70,1 GHz
p	1/2	5,589	$\mu_p = \mu_K = 5,051 \cdot 10^{-27} J/T$	106,3 MHz
d	1	0,857	$\mu_d = \mu_K$	16,3 MHz
^{13}C	1/2	1,405	$\mu_{^{13}C} = \mu_K$	26,7 MHz

Tabelle 2.1: Übersicht über Spin, g-Faktor, Magneton und Larmorfrequenz (bei $B = 2,5 T$) für Elektron, Proton, Deuteron und ^{13}C .

Sowohl in der klassischen als auch in der Quantenmechanik unterscheidet man bei den Drehimpulsen von Teilchen zwischen dem Bahndrehimpuls und dem Eigendrehimpuls, dem sogenannten *Spin*. Quantenmechanisch wird ein Drehimpuls \vec{j} allgemein durch die zwei Quantenzahlen j und m_j beschrieben, welche durch die Eigenwerte der Drehimpulsoperatoren \hat{J}^2 bzw. \hat{J}_z gegeben sind.

Die Drehimpulsquantenzahl j ist über die Beziehung $\hat{J}^2 = \hbar^2 j(j+1)$ mit dem Betrag des Drehimpulsoperators verknüpft und ist damit ein Maß für seine Größe. Sie kann entweder nur ganzzahlige ($0, 1, 2, \dots$) oder nur halbzahlige ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) Werte annehmen. Die magnetische Quantenzahl m_j steht für die erlaubten Orientierungen des Drehimpulses gegenüber einer gewissen Vorzugsrichtung \vec{z} , z.B. der Achse eines externen Magnetfeldes. Sie gibt die möglichen z -Komponenten – also die Projektionen j_z des Drehimpulsvektors \vec{j} auf die Orientierungsachse z – in Vielfachen von \hbar an.

Die Zahl j stellt die Obergrenze für den Betrag von m_j dar, so dass man als Wertebereich $m_j = (-j, \dots, +j)$ mit $\Delta m_j = \pm 1$ erhält, was wiederum insgesamt $(2j+1)$ mögliche Drehimpulskomponenten in z -Richtung zulässt. Abbildung (2.1) zeigt die 5 möglichen Stellungen eines Drehimpulses mit der Quantenzahl $j = 2$.

Mit der Beschränkung der Drehimpulsorientierung auf diskrete Eigenwerte m_j geht nach Gl. (2.2) folglich auch eine Quantelung des durch den Drehimpuls des Teilchens erzeugten magnetischen Moments μ einher. Mit der Magnetfeldachse als Orientierungsachse folgt aus Gl. (2.1) und Gl. (2.2) für die potentielle Energie eines Teilchens mit dem Drehimpuls \vec{j} im Magnetfeld:

$$E = -g\mu_{B,K}\vec{j} \cdot \vec{B} \quad , \quad \text{bzw.} \quad (2.3a)$$

$$E_m = -g\mu_{B,K}m_j B \quad . \quad (2.3b)$$

Diese Wechselwirkungsenergie E_m führt zu einer Aufhebung der Energieentartung³ im Magnetfeld. Die daraus resultierende Aufspaltung in $(2j + 1)$ äquidistante Energieniveaus mit dem Abstand

$$\Delta E = g\mu_{B,K}B \quad (2.4)$$

wird als *Zeemanaufspaltung* bezeichnet. Durch Einstrahlung von Mikrowellen mit der *Larmorfrequenz*

$$\omega = \frac{g\mu_{B,K}B}{\hbar} \quad (2.5)$$

können Übergänge zwischen den einzelnen Niveaus induziert werden.

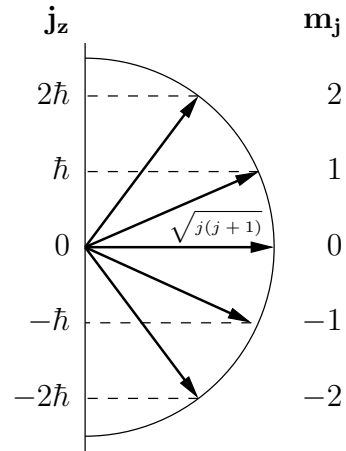


Abbildung 2.1: Orientierungsmöglichkeiten für einen Drehimpuls mit $j = 2$.

2.2 Natürliche Polarisation

Ein Ensemble gleichartiger Teilchen mit Spin S in einem Festkörper, die sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter befinden, belegt die Zeemanniveaus gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung⁴

$$\frac{N(E_m + \Delta E)}{N(E_m)} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{\hat{\mu}B}{kT}} \quad \text{mit} \quad \hat{\mu} = g\mu_{B,K} \quad (2.6)$$

mit der Besetzungszahl $N(E_m)$ des m -ten Zeemanniveaus und der Boltzmann-Konstanten k .

Die unterschiedliche Besetzung der einzelnen Energieniveaus in Abhängigkeit von der Temperatur T entspricht einer TE⁵-Polarisation der Spins eines Teilchenensembles im Magnetfeld B . Diese kann man sich anschaulich als die Ausrichtung der Spins bezüglich einer vorgegebenen Achse vorstellen.

³Zustände, die durch verschiedene Wellenfunktionen beschrieben werden, aber gleiche Energien haben, heißen entartet [Dem00].

⁴Aufgrund der Lokalisierbarkeit der Teilchen im Gitter und der daraus folgenden Unterscheidbarkeit folgen selbst Fermionen mit halbzahligem Spin hier nicht der Fermi-Dirac-Statistik.

⁵Thermal Equilibrium (thermisches Gleichgewicht)

Speziell für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, wie z. B. Elektronen oder Protonen, definiert man die Polarisation

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}} \quad (2.7)$$

als Differenz der Besetzungszahlen der beiden möglichen Zustände dividiert durch die Gesamtzahl der Teilchen. Einsetzen von Gl. (2.6) und Vereinfachen liefert:

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{e^{\frac{\hat{\mu}B}{2kT}} - e^{-\frac{\hat{\mu}B}{2kT}}}{e^{\frac{\hat{\mu}B}{2kT}} + e^{-\frac{\hat{\mu}B}{2kT}}} = \tanh\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right) \quad (2.8)$$

Allgemein kann man für die *Vektorpolarisation* eines Ensembles von Teilchen mit Spin S schreiben:

$$P_S = \frac{\langle m \rangle}{S} = \frac{\frac{1}{S} \sum_{m=-S}^S m e^{\frac{m\hat{\mu}B}{2kT}}}{\sum_{m=-S}^S e^{\frac{m\hat{\mu}B}{2kT}}} = \mathcal{B}_S\left(S \frac{\hat{\mu}B}{kT}\right) \quad (2.9)$$

mit der Brillouin-Funktion⁶

$$\mathcal{B}_S(x) := \left(1 + \frac{1}{2S}\right) \coth\left[\left(1 + \frac{1}{2S}\right)x\right] - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right) \quad (2.10)$$

Aus dem obigen Ansatz erhält man demnach für die Vektorpolarisation eines Ensembles von Spin-1-Teilchen, wie z. B. Deuteronen:

$$P_1 = \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} = \mathcal{B}_1\left(\frac{\hat{\mu}B}{kT}\right) = \frac{4 \tanh\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)} \quad (2.11)$$

Neben der Vektorpolarisation kennt man noch die *Tensorpolarisation*

$$T_S = \frac{\langle 3m^2 - S(S+1) \rangle}{S(2S+1)} \quad (2.12)$$

deren Angabe bei Teilchen mit Spin $S \geq 1$ sinnvoll sein kann. Für ein Ensemble von Spin-1-Teilchen lautet sie

⁶Die Brillouin-Funktion gibt den Zahlenwert an, mit dem die Gesamtmagnetisierung gegenüber der maximal erreichbaren Sättigungsmagnetisierung untersetzt ist und ist damit als ein Ausrichtungs- oder Polarisationsgrad des Spinensembles zu verstehen.

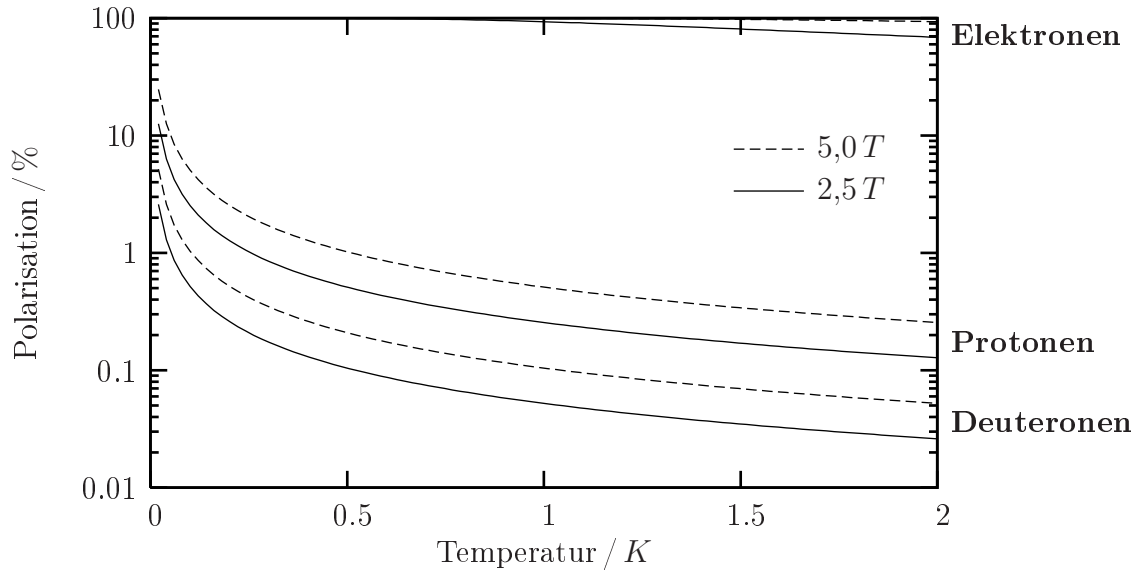


Abbildung 2.2: TE-Polarisation in Abhängigkeit von der Temperatur für Elektronen, Protonen und Deuteronen jeweils bei 2,5 T und 5,0 T. Der Übersichtlichkeit halber ist die Polarisation prozentual angegeben und die Ordinatenachse logarithmisch skaliert.

$$T_1 = \frac{N_1 - 2N_0 + N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} = \frac{4 \tanh^2\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)} \quad (2.13)$$

und ist ein Maß für die Überbesetzung der Zustände mit $m = \pm 1$ gegenüber denen mit $m = 0$.

Aus den Gleichungen (2.8) und (2.11) ist zu erkennen, dass der Betrag der natürlichen Polarisation einer Teilchensorte bereits durch die Temperatur T und die Magnetfeldstärke B determiniert ist. Abbildung (2.2) zeigt den Verlauf der TE-Polarisationen für verschiedene Teilchensorten bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken als Funktion der Temperatur.

Aufgrund seiner weitaus geringeren Masse gegenüber dem Proton bzw. dem Deuteron hat das Elektron ein entsprechend größeres magnetisches Moment (s. Tabelle 2.1). Anhand des Verlaufs der Graphen erkennt man, dass Elektronen bereits bei technisch gut realisierbaren Laborbedingungen hoch polarisiert sind. So erhält man z. B. bei einer Temperatur von $T = 1 \text{ K}$ und einem Magnetfeld der Stärke $B = 2,5 \text{ T}$ eine Elektronenpolarisation von etwa $P_e = 93\%$. Protonen und Deuteronen hingegen weisen bei diesen Bedingungen erst Polarisationen von unter 0,25% auf.

Eine Möglichkeit, die Polarisaton der Nukleonen zu einer für Streuexperimente akzeptable Größenordnung zu erhöhen, besteht in der Erhöhung der Magnetfeldstärke bei gleichzeitiger Verringerung der Temperatur. Mit dieser so genannten *Brute-Force* (rohe Gewalt) Methode geht jedoch ein apparativer Aufwand bis an die Grenzen des technisch Machbaren einher.

2.3 Dynamische Polarisaton

Eine „elegantere“ Möglichkeit, die Polarisaton der Nukleonen zu erhöhen, besteht in der Methode der *dynamischen Nukleonenpolarisation* (DNP), bei der die hohe Elektronenpolarisation durch Einstrahlung von Mikrowellen geeigneter Frequenzen auf die Nukleonen übertragen wird.

In den meisten natürlichen Molekülen und chemischen Verbindungen sind die Elektronen jedoch paarweise gebunden und zwar stets so, dass die Spins gemäß dem Pauli-Prinzip⁷ antiparallel stehen und sich nach außen hin zu einem verschwindenden Gesamtspin addieren. Die Methode der DNP verlangt aber die Existenz freier, paramagnetischer Elektronen im zu polarisierenden Material. Eine Möglichkeit zur Erzeugung dieser freien Elektronen ist die Schädigung des Targetmaterials durch ionisierende Strahlung. Eine andere Möglichkeit – zumindest für flüssige Materialien – besteht darin, in das Targetmaterial chemisch stabile Radikale einzumischen, die ungepaarte Elektronen in ungesättigten Bindungen enthalten. Dabei haben sich für alle etablierten Targetmaterialien Konzentrationen von etwa $2 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^3$ als optimal erwiesen.

2.3.1 Solid State Effect

Ein einfaches Modell, welches den Mechanismus der Polarisationsübertragung durch die DNP anschaulich erklärt, ist der *Solid State Effect* (SSE).

Betrachtet man ein freies Elektron und einen Kern mit Spin $I = \frac{1}{2}$, so bilden beide unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes jeweils zwei Zeemanniveaus aus. Befindet sich das Elektron in der Nähe des Kernspins, so koppelt die Hyperfeinwechselwirkung den Elektronenspin und den des Kerns zu einem zusammengesetzten Spinsystem, das je nach Stellung der Spins vier Energieniveaus im Magnetfeld ausbildet (s. Abb. 2.3).

Durch Einstrahlen von Mikrowellen geeigneter Frequenz können Übergänge zwischen einzelnen Energieniveaus induziert werden. So ist es beispielsweise möglich, den „verbotenen“

⁷Die Gesamtwellenfunktion eines Systems mit mehreren Elektronen ist immer antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen [Dem00].

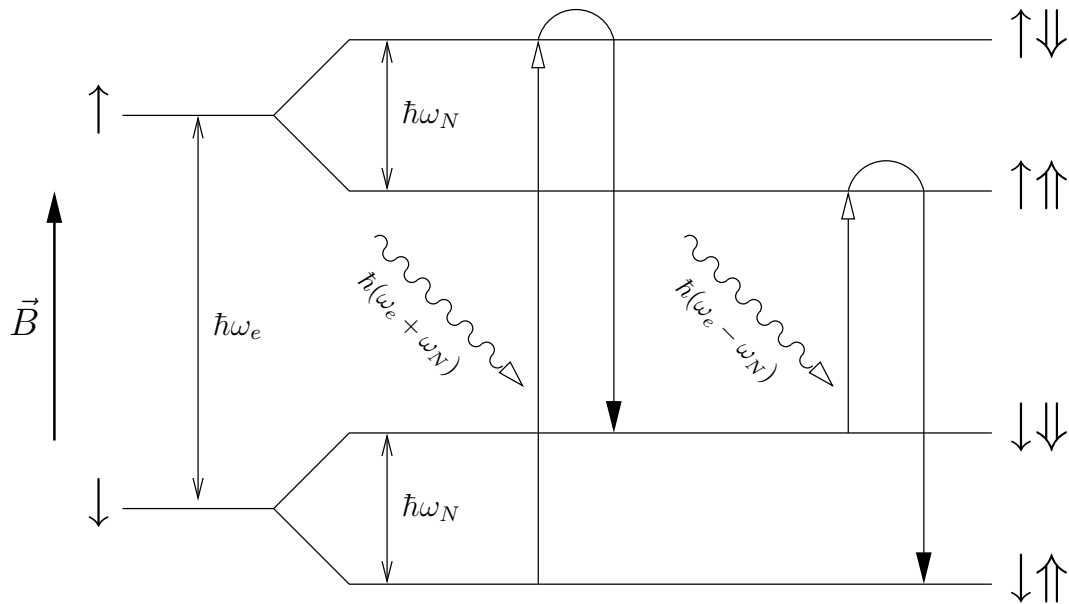


Abbildung 2.3: Schema des Solid State Effekts. Durch Einstrahlung von Mikrowellen mit geeigneter Frequenz können simultane Spinflips angeregt werden, die wegen der schnellen Relaxation des Elektrons zu einer Überbesetzung eines Spinzustands des Nukleons führen.

Übergang $|\downarrow\uparrow\rangle \rightarrow |\uparrow\downarrow\rangle$ – bei dem beide Spins umklappen und welcher die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ für magnetische Dipolübergänge verletzt – durch Einstrahlen von Mikrowellen der Frequenz $\omega_e + \omega_N$ anzuregen. Aufgrund der sehr kurzen Relaxationszeit⁸ des Elektrons, welche in der Größenordnung einiger Millisekunden liegt, fällt das Elektron direkt in seinen Ausgangszustand zurück und steht zur dynamischen Polarisation weiterer Nukleonen zur Verfügung. Aufgrund der relativ langen Relaxationszeit der Nukleonen, welche in der Größenordnung einiger Minuten liegt, ist der nun erreichte gekoppelte Zustand $|\downarrow\downarrow\rangle$ wesentlich stabiler. Es wurde also das unterste Energieniveau zu Gunsten des darüber liegenden unterbesetzt, was einer negativen Polarisation entspricht. Analog kann man durch Einstrahlung von Mikrowellen der Frequenz $\omega_e - \omega_N$ positiv polarisieren.

Die oben beschriebenen simultanen Spinflips sind nur bei unmittelbarer räumlicher Nähe der paramagnetischen Elektronen zu den Nukleonen möglich. Eine homogene Verteilung der Nukleonenpolarisation durch das gesamte Targetmaterial erfolgt durch Dipol-Dipol-Übergänge der Nukleonen untereinander und wird als *Spindiffusion* bezeichnet.

⁸die charakteristische Zeit, in der die Polarisation eines Teilchenensembles auf den e^{-1} -ten Teil gefallen ist

Theoretisch wäre es also mit Hilfe dieser Technik möglich, die Nukleonen fast vollständig – d. h. mit der Elektronenpolarisation als Höchstgrenze – zu polarisieren. Tatsächlich wirken der Polarisation der Nukleonen jedoch diverse Relaxationsvorgänge entgegen, die zum Großteil auch über die paramagnetischen Zentren ablaufen. Es gilt also, ein Optimum der Konzentration der freien Elektronen im Targetmaterial zu finden, so dass einerseits die dynamische Polarisation – wie oben beschrieben – stattfinden kann und andererseits der negative Einfluss durch Relaxationsprozesse nicht zu stark wird.

Neben dem oben beschriebenen *Resolved SSE*, bei dem die Übergangsfrequenzen der Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Elektron und Nukleon klar separiert sind, kennt man noch den *Unresolved* oder *Differential SSE*. Dieser tritt auf, wenn die Breite der ESR⁹-Linie – d. h. des Energiespektrums der elektronischen Zeemanübergänge – nicht deutlich kleiner als die Nukleonen-Lamorfrequenz ω_N ist. Dann findet eine Überlappung der Übergangsfrequenzen statt und es ist nicht mehr möglich, in diesem Bereich einzelne Zustände selektiv anzuregen, ohne auch gleichzeitig konkurrierende Übergänge zu induzieren.

2.3.2 Spintemperaturtheorie

Zur Beschreibung des Polarisationsprozesses in den meisten – insbesondere den deuterierten – Targetmaterialien ist das einfache Zwei-Teilchen-Bild des Solid State Effects nicht geeignet. Aufgrund der endlichen Breite der ESR -Linie sind die Polarisationsfrequenzen ($\omega_e \pm \omega_N$) für Kerne mit kleinem magnetischem Moment μ_N nicht mehr separierbar.

Während in der bisherigen Betrachtung von einzelnen Elektronen ohne gegenseitige Wechselwirkung ausgegangen wurde, liegen diese in der Natur als *Teilchenensemble* vor. Durch Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronen untereinander verbreitern sich die als diskret angenommenen elektronischen Zeemanniveaus in quasikontinuierliche Bänder der Breite D , auf die sich die Elektronen gemäß der Boltzmann-Statistik verteilen.

Führt man den thermodynamischen Ansatz fort, indem man den verschiedenen Wechselwirkungen, die an der DNP beteiligt sind, jeweils ein Energiereservoir zuordnet, so gelangt man zur *Spintemperaturtheorie*. Durch die Temperatur der Reservoirs kann gemäß Gleichung (2.6) die Verteilung auf die entsprechenden Energieniveaus angegeben werden.

⁹Elektronenspinresonanz

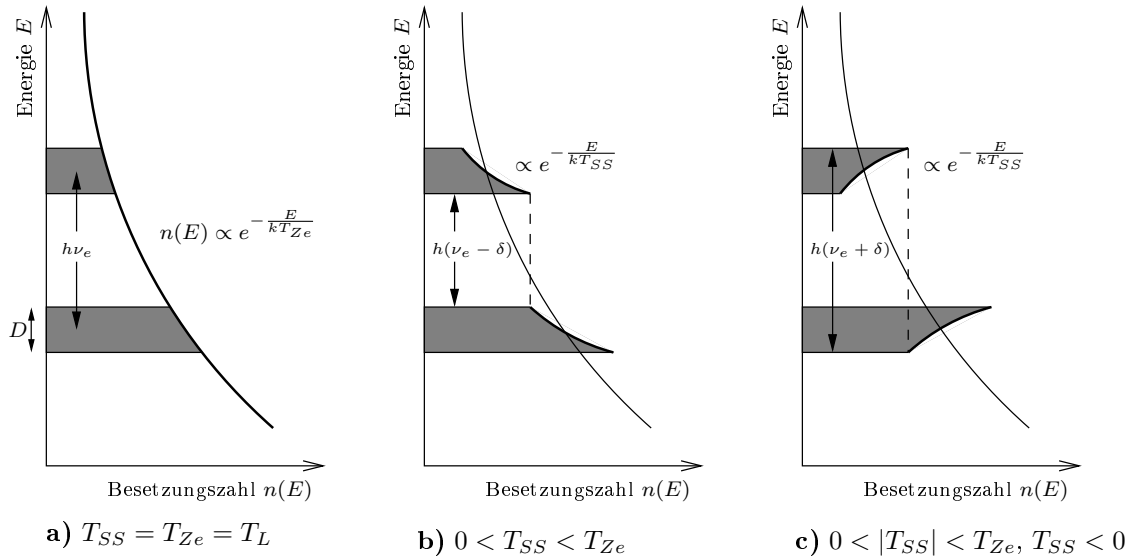


Abbildung 2.4: Besetzungszahlverteilungen der Elektronen in der Spintemperaturtheorie; **a)** Im thermischen Gleichgewicht, **b)** positive Polarisation durch Kühlen des Spin-Spin-Wechselwirkungsreservoirs, **c)** negative Polarisation durch Heizen des Spin-Spin-Wechselwirkungsreservoirs.

Dem elektronischen Dipolreservoir, welches durch die Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronen erzeugt wird, wird die Temperatur T_{SS} zugeordnet; sie beschreibt die Zustandsverteilung innerhalb der verbreiterten Zeemanbänder. Den Reservoirs für die elektronische bzw. nukleonische Zeemanwechselwirkung entsprechen die Temperaturen T_{Ze} bzw. T_{ZN} , die über Gleichung (2.10) in direktem Zusammenhang mit der Polarisation der entsprechenden Teilchensorte stehen. Im thermischen Gleichgewicht sind diese drei Temperaturen gleich der Gittertemperatur T_L (s. Abb. 2.4a).

Durch Einstrahlen von Mikrowellen, deren Frequenz um einen geringen Betrag δ von der Elektronenlarmorfrequenz ω_e abweicht, können Übergänge zwischen den beiden elektronischen Zeemanbändern induziert werden. Sättigende Einstrahlung führt dabei zu einer Gleichbesetzung der entsprechenden Bereiche. Die Resonanzenergie eines elektronischen Zeemanübergangs ist $\hbar\omega_e$, der fehlende (bzw. überschüssige) Energiebetrag $\hbar\delta$ wird dem Dipolreservoir in Form von Umordnungsprozessen entnommen (bzw. zugeführt). Dadurch ändert sich die Verteilung auf die Zustände innerhalb der Bänder und damit die Temperatur T_{SS} des Reservoirs. Es ist also möglich, das Dipolreservoir durch eine geeignete Wahl der Mikrowellenfrequenz zu kühlen (s. Abb. 2.4b) bzw. zu heizen (s. Abb. 2.4c).

Thermal Mixing

Durch die Hyperfeinwechselwirkung, welche den Spin der Elektronen und den der Nukleonen aneinander koppelt, besteht ein thermischer Kontakt, der die Temperatur des nukleonischen Zeemanreservoirs an die des dynamisch gekühlten (bzw. geheizten) elektronischen Dipolreservoirs angleicht. Dieser Angleich bedeutet eine Umordnung der Besetzungszahlen des nukleonischen Zeemanreservoirs und somit eine Polarisation der Nukleonen. Die Effektivität dieses Prozesses, der auch *Thermal Mixing* genannt wird, hat in Verbindung mit der Effizienz der Spindiffusion einen signifikanten Einfluss auf die erreichbare Nukleonenpolarisation. Der thermische Kontakt ist dann am effektivsten, wenn zwischen dem elektronischen Dipolreservoir und dem nukleonischen Zeemanreservoir ein Austausch von Energiequanten der gleichen Größenordnung stattfinden kann. Im Rahmen des hier vorgestellten Modells ist dies dann gewährleistet, wenn die Dipolbreite D der elektronischen Zeemanbänder vergleichbar mit der Nukleonenlarmorfrequenz ω_N ist.

Bereits in der schematischen und anschaulichen Form, in der die Spintemperaturtheorie hier dargestellt wurde, ist sie in der Lage, Polarisationsprozesse zumindest qualitativ zu beschreiben¹⁰. Tatsächlich beobachtet man bei gewissen Kombinationen von Targetmaterial und Dotierung, dass die Mikrowellenfrequenzen für die DNP unabhängig von der Nukleonenlarmorfrequenz ω_N sind und dass spinbehaftete Kerne unter Mikrowelleneinstrahlung in gleichem Maße polarisieren. Dem Modell zufolge sind die Polarisationsfrequenzen lediglich von der dipolaren Breite D der elektronischen Zeemanniveaus abhängig.

In der Realität – insbesondere unter Polarisationsbedingungen, d. h. im Festkörper und bei tiefen Temperaturen – wird die Verbreiterung der Elektronenniveaus jedoch von so genannten *inhomogenen Effekten* dominiert. Dazu zählen z. B. die g-Anisotropie¹¹ und Hyperfeinwechselwirkungen; der Beitrag der dipolaren Verbreiterung zur ESR-Linienbreite ist nur sehr gering. Um ein Material beispielsweise für die Polarisation von Deuteronen zu optimieren, muss bei der Wahl des Radikals der Einfluss inhomogener Effekte minimiert werden, damit die Breite der ESR-Linie insgesamt schmal, d. h. in der Größenordnung der Deuteronenlarmorfrequenz, bleibt.

¹⁰Für eine detaillierte Darstellung und Diskussion der Spintemperaturtheorie sei auf die Habilitationsschrift [Goe02] verwiesen.

¹¹Richtungsabhängigkeit des g-Faktors

2.4 Apparative Umsetzung

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Polarisierungsexperimente wurden im Bochumer PT-Labor am ^4He -Verdampferkryostaten SOPHIE vorgenommen. Abweichend zu der in [Har97] detailliert beschriebenen Konfiguration wurde der Vakuumpumpstand durch ein neues System mit einer Saugleistung von $4000\text{ m}^3/\text{h}$ ersetzt, das mit Hilfe eines Frequenzumrichters einen konstanten Druck im Kryostaten und damit eine konstante Temperatur der Probe gewährleistet.

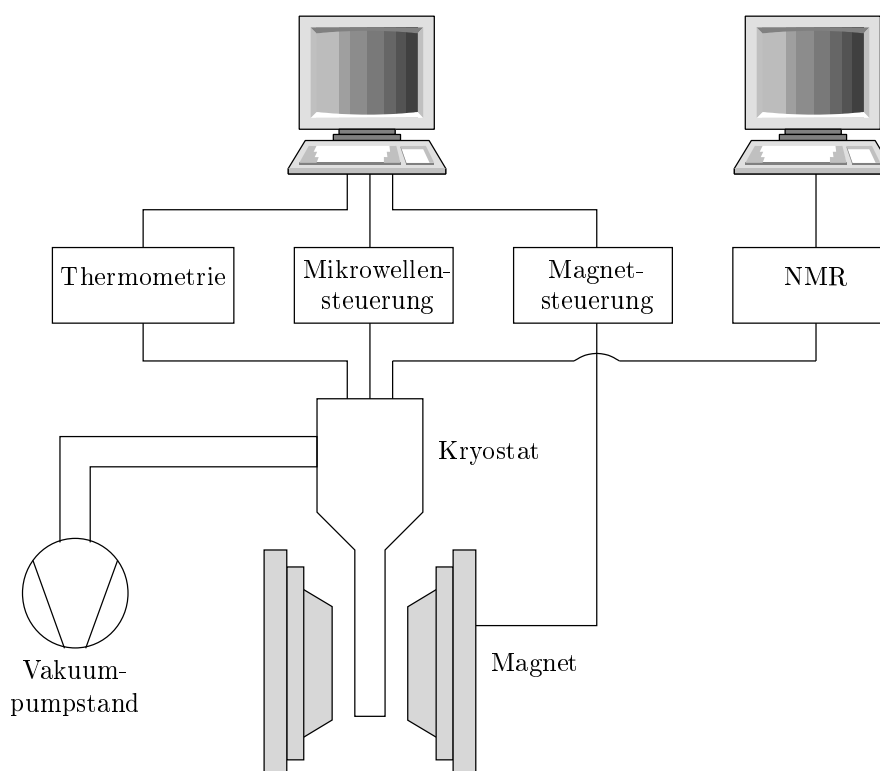


Abbildung 2.5: Blockschaltbild des ^4He -Verdampferkryostaten SOPHIE. Die Probe befindet sich in der *Cavity* im Kryostaten zwischen den Polschuhen des Magneten.

Um die zur DNP notwendigen tiefen Temperaturen zu erreichen, wird flüssiges Helium als Kühlmittel verwendet. Dieses gelangt vom Transportgefäß über einen vakuumisolierten Heber (*Transferline*) zunächst in den *Separator*, in dem die gasförmige Phase des Heliums durch Abpumpen von der flüssigen Phase getrennt und diese gleichzeitig vorgekühlt wird. Durch ein Rohr läuft das Helium über verschiedene Wärmetauscherstufen weiter nach unten in die *Cavity* mit dem Probencontainer. Durch die Reduktion des Dampfdrucks des

Heliums ist im stationären Betrieb eine konstante Temperatur von ca. 1 K im Kryostaten möglich.

Das Magnetfeld der Stärke $B = 2,5\text{ T}$ wird mit Hilfe eines normalleitenden Magneten bei einem Magnetstrom von $I \simeq 588\text{ A}$ erzeugt. Die Feldhomogenität liegt im Targetbereich in der Größenordnung von etwa $\Delta B/B = 5 \cdot 10^{-5}$ und stellt damit eine entsprechend konstante Elektronenlarmorfrequenz im Targetvolumen sicher.

Die Mikrowellen zur DNP liefert eine IMPATT¹²-Diode mit einer Mittenfrequenz von 70 GHz , was der Elektronenlarmorfrequenz bei oben genanntem Magnetfeld entspricht. Um sowohl positiv als auch negativ dynamisch polarisieren zu können, lässt sich die Frequenz der Diode über einen Bereich von ca. 350 MHz variieren.

Die Thermometrie erfolgt über Halbleiter- und Kohleschichtwiderstände, die an verschiedenen Stellen im Kryostaten angebracht sind und über eine Widerstandsmessbrücke ausgelesen werden.

Auf einem PC laufen LabVIEWTM-Anwendungen, mit deren Hilfe man sowohl die Thermometrie aufzeichnen als auch die Mikrowellendiode und das Magnetfeld steuern und überwachen kann. Ein weiterer PC ist für die Messung der kernmagnetischen Resonanz (NMR) bestimmt, auf die im nächsten Kapitel weiter eingegangen wird.

Für eine nähere Beschreibung der technischen Einzelheiten des Kryostaten sei auf [Har97] verwiesen.

¹²Impact Ionization Avalanche Transit Time

Kapitel 3

Kernmagnetische Resonanz

3.1 Messprinzip der Continuous Wave NMR

Bringt man eine Probe eines Materials mit spinbehafteten Kernen in ein äußeres Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0\vec{e}_z$, so werden die Kerne die magnetischen Kernzeemanniveaus gemäß der Boltzmann-Verteilung (2.6) belegen. Mit der Polarisation der Nukleonen geht eine Magnetisierung $\vec{M} = M\vec{e}_z$ der Probe längs des Feldes einher, die sich aus der Summe der magnetischen Momente der Kerne ergibt: Analog zur klassischen Mechanik erfahren die magnetischen Dipole der Kerne im externen Magnetfeld ein Drehmoment und präzedieren in Folge dessen mit der Kernlarmorfrequenz ω_N um die Magnetfeldachse \vec{e}_z , so dass die Vektorsumme der Momente wiederum eine Parallele zu dieser Achse ergibt. Durch Einstrahlen eines elektromagnetischen Wechselfeldes nahe der Kernlamorfrequenz ω_N können Übergänge zwischen den Kernzeemanniveaus angeregt werden, was eine Änderung ΔM der Magnetisierung der Probe zur Folge hat. Das Prinzip der cw-NMR¹ beruht darauf, die Polarisation der Probe anhand der Veränderung ihrer magnetischen Eigenschaften unter dem Einfluss des Hochfrequenzfelds zu messen.

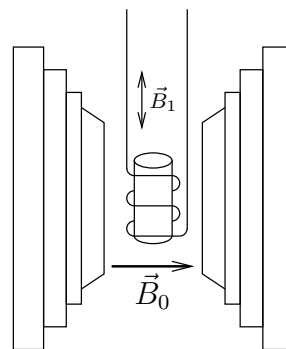


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung mit statischem Magnetfeld \vec{B}_0 und magnetischem Wechselfeld \vec{B}_1 .

¹Continuous Wave Nuclear Magnetic Resonance

Das Probenmaterial wird von einer Spule mit einigen wenigen Windungen umschlossen, deren Magnetfeld senkrecht zum äußeren Feld \vec{B}_0 steht und über die zum einen das Wechselfeld eingestrahlt und zum anderen die Änderung der Magnetisierung gemessen wird. Die Spule bildet zusammen mit einer Kapazität einen Schwingkreis mit der Resonanzfrequenz nahe der Kernlarmorfrequenz ω_N . Durch eine Änderung der Magnetisierung der Probe ändert sich auch die komplexwertige Induktivität

$$L(\omega) = L_0 (1 + 4\pi\eta\chi(\omega)) \quad (3.1)$$

der Spule, die durch die Induktivität der leeren Spule L_0 , den Füllfaktor² η und die komplexe Suszeptibilität

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$$

beschrieben wird. Man erhält dann für die komplexwertige Impedanz der Spule

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= R + i\omega L(\omega) \\ &= R + i\omega L_0 (1 + 4\pi\eta\chi(\omega)) \\ &= \underbrace{R + \omega L_0 \cdot 4\pi\eta\chi''(\omega)}_{Z_R} + i \underbrace{\omega L_0 (1 + 4\pi\eta\chi'(\omega))}_{Z_L} \end{aligned} \quad (3.2)$$

mit dem Ohmschen Widerstand R des Spulendrahts. Der absorbtive Imaginärteil χ'' der Suszeptibilität trägt zum Ohmschen Widerstand der Spule bei, der dispersive Realteil χ' hingegen nur zum induktiven Blindwiderstand.

Die im Probenmaterial induzierten Übergänge haben demnach einen direkten Einfluss auf die Güte des Schwingkreises. Je nach Polarisationsrichtung der Kerne erhält man so einen mittleren Leistungsverlust (bzw. -gewinn)

$$\begin{aligned} \Delta\bar{W} &= \frac{I_0}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\Delta U}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{1}{2} I_0^2 \Delta R \\ &= \frac{1}{2} I_0^2 \omega L_0 4\pi\eta\chi'' \propto \chi'' \end{aligned} \quad (3.3)$$

im Schwingkreis mit dem Spulenstrom I_0 , der in Form einer Spannungsänderung detektiert werden kann.

²ein Korrekturfaktor, der vom Spulenvolumen und dessen Auffüllung mit dem Material abhängt [Rei94]

Der Leistungsverlust (bzw. -gewinn) im Schwingkreis ist demnach proportional zum Imaginärteil χ'' der Suszeptibilität der Spule und damit zur Änderung der Magnetisierung der Probe, welche durch die Übergänge zwischen den Kernzeemanniveaus hervorgerufen wird. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Niveaus ist wiederum proportional zur Besetzungszahldifferenz, über welche die Polarisation des Materials definiert ist (s. Abb. 3.2). Die durch das Integral

$$P = c \cdot \int_{\Delta\omega} \chi''(\omega) d\omega \propto A \quad (3.4)$$

gegebene Fläche A unter der Resonanzkurve ist demnach ein direktes Maß für die Polarisation P der Probe. Der Proportionalitätsfaktor c beinhaltet apparative und materialabhängige Korrekturen und muss für jede Messreihe neu bestimmt werden.

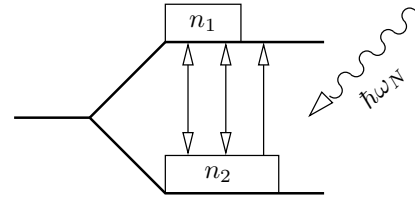


Abbildung 3.2: Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zur Besetzungszahldifferenz $\Delta n = n_2 - n_1$.

Signal-Average Methode

In dem oben angegebenen Integral wird die NMR-Linie über ein Frequenzintervall der Breite $\Delta\omega$ um die Kernlarmorfrequenz ω_N integriert. Um die Polarisation messen zu können, muss demnach die Anregungsfrequenz des Schwingkreises über ein solches Intervall variiert und der Spannungsabfall an der Spule währenddessen gemessen werden.

Die Breite des Intervalls wird abhängig von der Breite des zu erwartenden Resonanzsignals gewählt. Bei der Messung von Protonen und Deuteronen setzt man üblicherweise $\Delta\omega = 500 \text{ kHz}$, bei ^{13}C hingegen $\Delta\omega = 100 \text{ kHz}$. Bei jedem Durchfahren (*Sweep*) des Frequenzbandes werden 500 Spannungsmessungen durchgeführt und in diskreten Kanälen gespeichert. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, bedient man sich der *Signal-Average Methode*. Dabei durchfährt man das Frequenzintervall in einer Folge von n Sweeps und akkumuliert bei jedem Durchgang die Messungen. Das Signal wächst dabei mit dem Faktor n , das statistische Rauschen jedoch nur mit dem Faktor \sqrt{n} .

Um den Einfluss systematischer Fehler zu minimieren, wird das Magnetfeld einmalig aus dem Resonanzbereich (auf ca. 80% von B_0) gefahren, um dort mit unveränderten Einstellungen den „Abzug“ aufzunehmen. Da sich die Resonanz durch die Veränderung des Magnetfeldes nicht mehr im Messbereich befindet, enthält der Abzug nur die apparative Grundlinie, die dann von jedem weiteren Resonanzsignal subtrahiert wird.

TE-Eichung

Im thermischen Gleichgewicht ist die Vektorpolarisation P_{TE} der Nukleonen in der Probe durch die Brillouin-Funktionen (2.8) bzw. (2.11) gegeben. Zudem ist die Fläche unter der NMR-Resonanzkurve gemäß Gleichung (3.4) proportional zur Polarisation. Mit Hilfe eines TE-Signals kann man somit den Eichfaktor zwischen den Flächeneinheiten des NMR-Signals und der tatsächlichen Polarisation ermitteln:

$$P_{TE} = \mathcal{B}_J(B, T) = c \cdot \int_{\Delta\omega} \chi''(\omega) d\omega \propto A_{TE} \quad (3.5)$$

Mit dem so gewonnenen Proportionalitätsfaktor c kann nun auch für dynamisch polarisierte Proben die Polarisation

$$P_{dyn} = \frac{P_{TE}}{A_{TE}} \cdot A_{dyn} \quad (3.6)$$

aus den Flächeneinheiten des NMR-Signals ermittelt werden.

Um dieses Verfahren anwenden zu können, muss man entweder genügend lange warten, bis sich die TE-Polarisation eingestellt hat, oder man lässt die Nukleonen nach dem Aufpolarisieren relaxieren und legt einen Exponentialfit an die Flächeneinheiten, dessen Asymptote dann der TE-Polarisation entspricht.

Bei Deuteronen besteht weiterhin die Möglichkeit, die Polarisation direkt aus der Form des NMR-Signals zu bestimmen. Diese so genannte Asymmetriemethode wird in Kapitel 3.4.2 beschrieben.

3.2 Messprinzip der gepulsten NMR

Eine Alternative zu der oben beschriebenen cw-NMR – bei der die Hochfrequenz im Intervall $\Delta\omega$ kontinuierlich und mit geringer Leistung durch die Nukleonenzeemanresonanz bei ω_N gefahren wird – ist die *gepulste NMR*. Bei diesem Verfahren wird ein kurzer, aber leistungsstarker Hochfrequenz-Puls mit der Nukleonenlarmorfrequenz ω_N in die Spule eingekoppelt. Die Länge Δt dieses Pulses liegt in der Größenordnung von einigen Mikrosekunden, was zu einer Verbreiterung seines Frequenzspektrums führt und somit bewirkt, dass auch Übergänge in den Flanken der NMR-Linie angeregt werden.

Im Grunde genommen beruhen beide NMR-Verfahren auf denselben physikalischen Prinzipien der magnetischen Kernresonanz und unterscheiden sich nur in ihrer messtechnischen Herangehensweise. Für das Verständnis der gepulsten NMR – und insbesondere ihrer Anwendung über die Polarisationsmessung in teilchenphysikalischen Experimenten hinaus – lohnt es sich dennoch, das Messprinzip noch einmal von einer semiklassischen Betrachtungsweise ausgehend herzuleiten.

In einem statischen externen Magnetfeld $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$ erfährt ein einzelnes kernmagnetisches Moment $\vec{\mu}$ ein Drehmoment, das es in Feldrichtung auszurichten trachtet. Aufgrund seines Eigendrehimpulses (Spins) reagiert das magnetische Moment mit einer Präzessionsbewegung, die der klassischen Kreiselgleichung

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma (\vec{\mu} \times \vec{B}) \quad (3.7)$$

gehört. Die Präzessionsgeschwindigkeit ist dabei die Kernlarmorfrequenz $\omega_N = \gamma B_0$.

Die Vektorsumme

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i^N \vec{\mu}_i \quad (3.8)$$

über alle kernmagnetischen Momente $\vec{\mu}$ im Volumen V wird *makroskopische Magnetisierung* genannt. Ihr Betrag in Richtung des \vec{B}_0 -Feldes ist gleichzeitig die Summe

$$M_z = \frac{N}{V} \langle \mu_z \rangle \quad (3.9)$$

der Erwartungswerte $\langle \mu_z \rangle$ der kernmagnetischen Momente. Aufgrund der Präzession um die z -Achse sind die Erwartungswerte für die x - und y -Komponenten der kernmagnetischen Momente $\vec{\mu}$ gleich Null, so dass die Magnetisierung \vec{M}_0 im thermischen Gleichgewicht zunächst parallel zum äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 steht. Für sie ergibt die Vektorsumme über alle Gleichungen (3.7)

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}) \quad , \quad (3.10)$$

wobei jedoch zu beachten ist, dass die makroskopische Magnetisierung in jede beliebige Richtung zeigen kann und im statischen Magnetfeld zunächst nicht präzediert.

Über die NMR-Spule wird nun ein Hochfrequenz-Puls mit der Kernlarmorfrequenz ω_N eingestrahlt, dessen Magnetfeldkomponente \vec{B}_1 senkrecht zu \vec{B}_0 steht. Das oszillierende Magnetfeld des Pulses kann man sich als Summe zweier gegenläufig rotierender Magnetfelder vorstellen, von denen eines die gleiche Drehrichtung wie die Larmorpräzession der Kernspins besitzt. Für die Betrachtung des Resonanzfalls kann man den gegenläufigen Anteil vernachlässigen und betrachtet ein in der x - y -Ebene rotierendes Feld. Man erhält damit als gesamtes Magnetfeld:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega t \\ -B_1 \sin \omega t \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

In einem mit der Kernlarmorfrequenz ω_N mitrotierenden Bezugssystem (*rotating frame*) wirkt während der Länge des Pulses die konstante magnetische Flußdichte \vec{B}_1 auf die einzelnen kernmagnetischen Momente und treibt sie gemäß Gleichung (3.7) zur Präzession um die Achse des \vec{B}_1 -Feldes an. Die aus der Vektorsumme der kernmagnetischen Momente $\vec{\mu}$ zusammengesetzte Magnetisierung \vec{M} präzediert nun ebenfalls um die Achse von \vec{B}_1 und dreht sich somit aus ihrer Stellung parallel zu \vec{B}_0 heraus. Die Dauer Δt des Pulses bestimmt dabei den Winkel $\alpha = \gamma B_1 \Delta t$, den die Magnetisierung während dieser Präzessionsbewegung überstreicht.

Durch die Wechselwirkung mit dem \vec{B}_0 -Feld wirkt jetzt ein zusätzliches Drehmoment auf die Magnetisierung \vec{M} und treibt sie gemäß Gleichung (3.10) zu einer weiteren Präzession um die Achse des äußeren Magnetfeldes \vec{B}_0 an. Die Bewegung des Magnetisierungsvektors \vec{M} kann man sich somit bildlich als eine Spiralbahn auf einer Kugeloberfläche vorstellen, die durch die Überlagerung zweier Präzessionsbewegungen beschrieben wird.

Bloch-Gleichungen

Durch Einsetzen von Gleichung (3.11) in Gleichung (3.10) erhält man nach Auflösen des Kreuzprodukts die *Bloch-Gleichungen* im Laborsystem

$$\frac{d\vec{M}_x}{dt} = \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \quad (3.12a)$$

$$\frac{d\vec{M}_y}{dt} = -\gamma (M_x B_0 - M_z B_1 \cos \omega t) - \frac{M_y}{T_2} \quad (3.12b)$$

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = -\gamma (M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (3.12c)$$

als Bewegungsgleichungen der Magnetisierung \vec{M} , die hier bereits um die phänomenologischen Relaxationsterme mit den Zeitkonstanten T_1 und T_2 erweitert wurden.

Die Konstante T_1 wird *Spin-Gitter-Relaxationszeit* genannt und gibt an, wie lange das System benötigt, um unter Abgabe von Energie an das Gitter in den Ausgangszustand ($M_z = M_0$) parallel zu \vec{B}_0 zurückzukehren. Die Zeitkonstante T_2 gibt an, wie schnell die transversale Komponente der Magnetisierung zerfällt. Weil für das Verschwinden der Transversalmagnetisierung gegenseitige Wechselwirkungen der Kernspins untereinander verantwortlich sind, wird diese Konstante auch *Spin-Spin-Relaxationszeit* genannt. Das Spinsystem verliert bei den Wechselwirkungen keine Energie, nur die Phasenbeziehung der einzelnen Spins zueinander geht verloren.

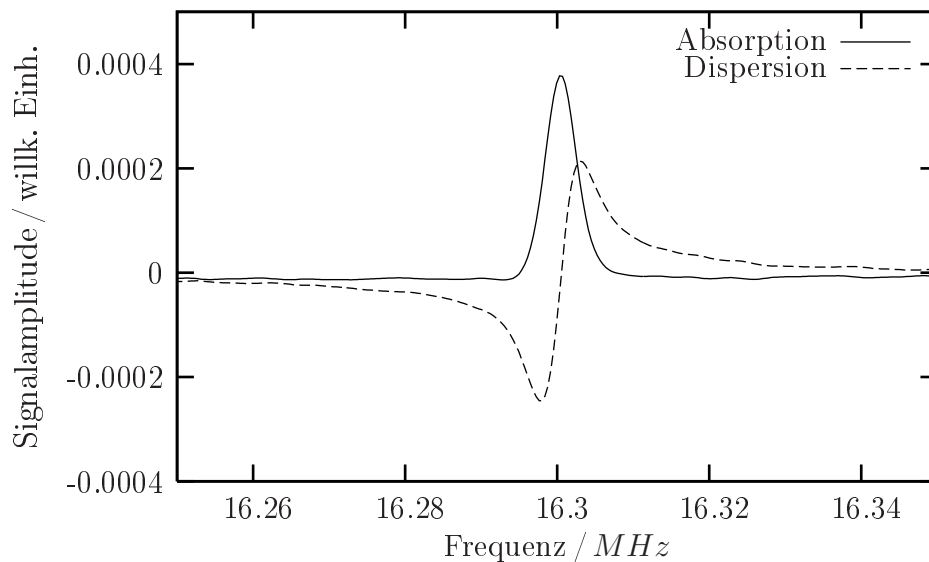


Abbildung 3.3: Absorptions- und Dispersionslinie von Deuteronen in Brenztraubensäure, aufgenommen mit der gepulsten NMR bei Raumtemperatur.

Nach dem Ende des Pulses ($B_1 = 0$) verbleibt die Bewegung der Magnetisierung bei der Präzession um die Achse des \vec{B}_0 -Feldes. Dadurch besitzt die Magnetisierung – im Gegensatz zur Ausgangssituation im thermischen Gleichgewicht – nun auch eine transversale Komponente, die entsprechend in der x - y -Ebene mitrotiert. Die NMR-Spule, über die kurz zuvor der Hochfrequenz-Puls eingestrahlt wurde, dient nun als Empfangsspule, in welcher die rotierende Transversalmagnetisierung eine Wechselspannung induziert.

Dieses induzierte Signal, das *Free Induction Decay* (FID) genannt wird, hat die Form einer gedämpften Schwingung, die mit der Larmorfrequenz der angeregten Kerne oszilliert und gemäß den Gleichungen (3.12a) und (3.12b) exponentiell mit der Zeitkonstanten T_2 abklingt. Die komplexe Fourier-Transformation dieses Signals ergibt schließlich das gesuchte NMR-Spektrum; der Realteil beschreibt die Absorptionslinie, der Imaginärteil die Dispersionslinie (s. Abbildung 3.3).

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass aufgrund der hohen Pulsleistung auch sehr schwache Signale, z. B. TE-Signale von Deuteronen bei Raumtemperatur, gemessen werden können. Es wird jedoch bei jeder Messung fast die gesamte Polarisation zerstört, so dass sich im Bereich des polarisierten Targets bisher nur das cw-Verfahren etabliert hat.

In der Bochumer PT-Arbeitsgruppe wird zur Zeit eine gepulste NMR-Apparatur dahingehend optimiert, das gute Signal-Rausch-Verhältnis und die Möglichkeit der schnellen Abfolge von Messungen mit einer geringeren Zerstörung der Polarisation zu kombinieren. Einzelheiten hierzu und eine weitaus detailliertere Beschreibung der zugrundeliegenden Theorie findet man in [Heß05].

3.3 Magnetresonanztomographie

Die wohl bekannteste Anwendung der gepulsten (Protonen-) NMR ist die Kernspin- bzw. Magnetresonanztomographie (MRT) als bildgebendes Verfahren in der Medizin.

Die MRT ist ein nicht-invasives Diagnoseverfahren und erlaubt es, Schnittbilder des menschlichen Körpers zu erstellen. Die Schnittebene entsteht nach dem Prinzip der *selektiven Schichtanregung*. Dabei wird ein magnetisches Gradientenfeld G_z zusätzlich zum statischen Polarisationsfeld durch den Körper des Patienten gelegt. Dadurch ist die Larmorbedingung während der Einstrahlung der Hochfrequenz nur in einer „Scheibe“ des Körpers erfüllt. Um zu einer dreidimensionalen Ortskodierung zu gelangen, werden weitere, senkrecht zueinander stehende, magnetische Gradientenfelder G_x und G_y angelegt: Das kurze Einschalten des einen Gradientenfeldes bewirkt eine Dephasierung der Spins in der angeregten Schicht (*Phasenkodierung*); der Auslesegradient führt während der Signalnahme zu einer weiteren Ortsabhängigkeit der Larmorfrequenz (*Frequenzkodierung*). Durch Variation der Gradientenfelder kann die angeregte Schicht in einem Raster abgetastet werden. So ist es möglich, jedem Signal ein bestimmtes Teilvolumen ΔV (*Voxel*) des Körpers zuzuordnen.

Bezüglich der Größe der Voxel gilt es, einen Kompromiss zwischen Auflösung und Kontrast zu finden: Um eine sehr hohe Ortsauflösung zu erreichen, muss die Größe der Voxel sehr klein gewählt werden. Damit aus den entsprechend schwächeren Signalen ein kontrastreiches Bild konstruiert werden kann, muss man die Messdauer erhöhen, was die Aufnahme wiederum empfänglicher für Bewegungsartefakte macht [ALWE⁺04].

Die Intensität des Bildsignals ist direkt proportional zur Protonendichte ρ des betrachteten Gewebes, also zur Anzahl der angeregten Wasserstoffkerne im Voxel. Für die medizinische Anwendung sind jedoch insbesondere solche Aufnahmen von Interesse, bei denen der Kontrast durch die unterschiedlichen Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Nukleonen im Gewebe entsteht. Zum Beispiel ist die T_2 -Zeit in Tumorgewebe in der Regel länger als in normalem Muskelgewebe, so dass ein Tumor in einer T_2 -gewichteten Messung heller dargestellt wird als seine Umgebung. Einfluss auf den Kontrast hat man durch die Wahl von geeigneten *Sequenzen*, das heißt vorgegebenen Abfolgen und Wiederholungen von Hochfrequenz-Pulsen und Magnetfeldern bestimmter Frequenz bzw. Stärke und Zeitdauer [Kre88, SB02].

Obwohl im Prinzip alle Kerne mit Spin $I \neq 0$ geeignet sind, wird für die MRT fast ausschließlich der Wasserstoffkern 1H verwendet, weil er erstens mit Abstand am häufigsten in biologischen Geweben vorkommt und zweitens von allen stabilen Isotopen das größte gyromagnetische Verhältnis γ besitzt. Über die Wahl der Sequenz hinaus bieten *Kontrastmittel* weitere Möglichkeiten, die Qualität der Aufnahmen im Hinblick auf eine spezifische diagnostische Fragestellung zu verbessern. Da die Protonendichte im Gewebe in der Regel nicht zu verändern ist, setzen alle Kontrastmittel bei einer Modifikation der Relaxationszeiten an. Die am häufigsten eingesetzten Kontrastmittel verwenden das stark paramagnetische Gd^{3+} (Gadolinium), um eine Verkürzung der T_1 -Relaxationszeit zu erreichen. Wegen der hohen Toxizität des Gadoliniums ist es erforderlich, das Metallion in einen chemisch stabilen, gut wasserlöslichen Chelat-Komplex (z. B. $Gd-DTPA^3$) zu binden [Dö00, RPS03].

³Gadolinium-Diethylentriaminepentaacetic acid

Nichtprotonen-MRT

Einen ganz anderen Ansatz verfolgt die Erforschung von hyperpolarisierten⁴ Nukleonen jenseits von Protonen als Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie. So ist es z. B. gelungen, mit Hilfe von hochpolarisiertem ^3He (aber auch anderen Edelgasen) die niedrige Spindichte in den Lufträumen der Lunge zu überwinden. Die Gase werden durch optisches Pumpen in der Größenordnung von einigen Prozent polarisiert und dann von den Patienten inhaliert. Somit können die Atemwege und die Lufträume in der Lunge, die in der konventionellen MRT fast unsichtbar sind, detailliert und mit hoher Signalintensität dargestellt werden [EGH⁺96]. Der hohe Kontrast ist möglich, da man im Unterschied zur Protonen-MRT tatsächlich nur Signale von den Nukleonen, die man vorher in den Körper eingebracht hat, empfängt und dementsprechend kein störendes Hintergrundrauschen erhält. Die hohe Signalstärke ist aufgrund der – im Vergleich zur natürlichen Polarisaton der Protonen bei Zimmertemperatur – immens hohen Polarisaton der Edelgase möglich.

Der schwedischen Arbeitsgruppe von *GE Healthcare* ist es gelungen, ^{13}C -markierten Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) unter Zuhilfenahme eines speziell entwickelten Kryostaten unter DNP-Bedingungen zu polarisieren und als Kontrastmittel in einer Magnetresonanzaufnahme zu verwenden. Die Substanz wurde dazu als Festkörper polarisiert und anschließend mit Hilfe von siedendem Wasser innerhalb von Sekundenbruchteilen aufgetaut und verflüssigt. Durch einen Filter wurde das Radikal aus der Flüssigkeit entfernt, die daraufhin einer narkotisierten Ratte intravenös injiziert wurde. Die im unmittelbaren Anschluss durchgeführte ^{13}C -MRT zeigte kontrastreiche Bilder der Blutgefäße der Ratte [ALWE⁺04, GALP⁺03].

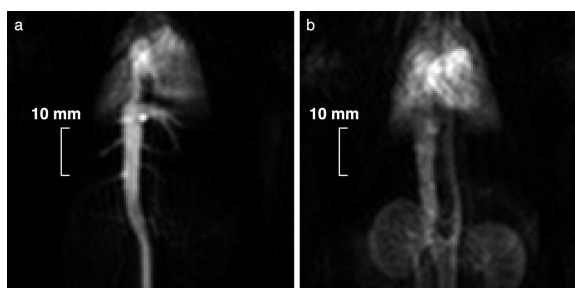


Abbildung 3.4: ^{13}C -Magnetresonanzaufnahme einer Ratte; a) 1 Sekunde, b) 3 Sekunden nach Injektion des Kontrastmittels. Man erkennt deutlich die Hohlvene und das Herz, rechts sogar die Aorta und das Gefäßsystem der Nieren. Aus: [GALP⁺03].

⁴weit über das thermische Gleichgewicht hinaus polarisierten

Die Vorteile von polarisierten, ^{13}C -markierten Kontrastmitteln in der Nichtprotonen-MRT gegenüber der konventionellen Protonen-MRT lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Durch den Wegfall eines ^{13}C -Hintergrundsignals im Gewebe sind hochauflösende Aufnahmen bei kurzer Messzeit möglich, so dass man kontrastreiche Bilder ohne störende Bewegungsartefakte erstellen kann. Die klassische Abwägung zwischen hoher Auflösung und kurzer Messzeit ist hier nicht erforderlich.
- Körpereigene Moleküle mit geringen Molmassen diffundieren sehr schnell in das Gewebe und können damit als Marker zur Darstellung der Gewebedurchblutung und -perfusion bzw. der Verteilung von Medikamenten im Körper dienen.
- Aufgrund des hohen Kontrasts bei einer kurzen Messzeit sollte es mit Hilfe geeigneter Markersubstanzen in Zukunft möglich sein, Stoffwechselfvorgänge durch eine rasche Folge von Aufnahmen in „Echtzeit“ zu beobachten.

Grundsätzlich ist jedes Molekül als Kontrastmittel geeignet, bei dem eine Markierung mit ^{13}C -Kernen technisch machbar ist. Wo immer es möglich ist, wird man dabei auf ungiftige oder sogar körpereigene, am Stoffwechsel teilnehmende, Substanzen zurückgreifen. Als ein möglicher Kandidat für die Anwendung am Menschen bietet sich in diesem Zusammenhang die Brenztraubensäure an (siehe Kapitel 4).

3.4 Kernspinresonanz von Deuteronen

3.4.1 Materialien mit elektrischen Feldgradienten

Deuteronen sind Teilchen mit Spin $I = 1$ und bilden infolge der Aufhebung der Energieentartung in einem externen Magnetfeld drei äquidistante Energieniveaus für die drei möglichen magnetischen Quantenzahlen $m = -1, 0, +1$ aus. Für die beiden „erlaubten“ Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ erwartet man eine identische Übergangsfrequenz und damit eine einzelne gemeinsame Resonanzlinie im NMR-Spektrum. In deuterierten Verbindungen mit elektrischen Feldgradienten, wie z. B. D-Butanol oder auch Brenztraubensäure, wird jedoch ein abweichendes Bild beobachtet.

Die elektrischen Feldgradienten in diesen Verbindungen verlaufen näherungsweise zylindersymmetrisch entlang der Achsen der chemischen Bindungen. Kerne mit einem Spin ≥ 1 , wie z. B. Deuteronen, besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment, dessen Wechselwirkung mit den elektrischen Feldgradienten in erster störungstheoretischer Näherung zu einer Verschiebung der Energieniveaus gemäß

$$E_m = -\hbar\omega_d m + \hbar\omega_q(3\cos^2\vartheta - 1)(3m^2 - I(I+1)) \quad (3.13)$$

führt. Der erste Summand beschreibt die ungestörten Zeemanniveaus und der zweite Summand die Verschiebung aufgrund der genannten Wechselwirkung. Mit ϑ ist der Winkel zwischen der Richtung des elektrischen Feldgradienten und dem äußeren Magnetfeld bezeichnet. Die Verschiebungsfrequenz $\omega_q = \frac{1}{8\hbar}eq \cdot eQ$ setzt sich aus dem elektrischen Feldgradienten $eq = \frac{\partial E}{\partial z}$ und dem Quadrupolmoment eQ zusammen.

Es ergeben sich somit für einen festen Winkel ϑ zwei Resonanzfrequenzen

$$\omega_{\pm} = \omega_d \mp 3\omega_q(3\cos^2\vartheta - 1) \quad , \quad (3.14)$$

und zwar $\omega_+ = \frac{1}{\hbar}|E_0 - E_{+1}|$ für die Übergänge zwischen den Niveaus mit $m = 0$ und $m = +1$ sowie $\omega_- = \frac{1}{\hbar}|E_{-1} - E_0|$ für die Übergänge zwischen denen mit $m = -1$ und $m = 0$.

Aufgrund des beschränkten Wertebereichs des Kosinus ($0 \leq \cos^2\vartheta \leq 1$) sind die Übergangsfrequenzen auf die Intervalle

$$\omega_d - 6\omega_q \leq \omega_+ \leq \omega_d + 3\omega_q \quad (3.15a)$$

$$\omega_d + 6\omega_q \geq \omega_- \geq \omega_d - 3\omega_q \quad (3.15b)$$

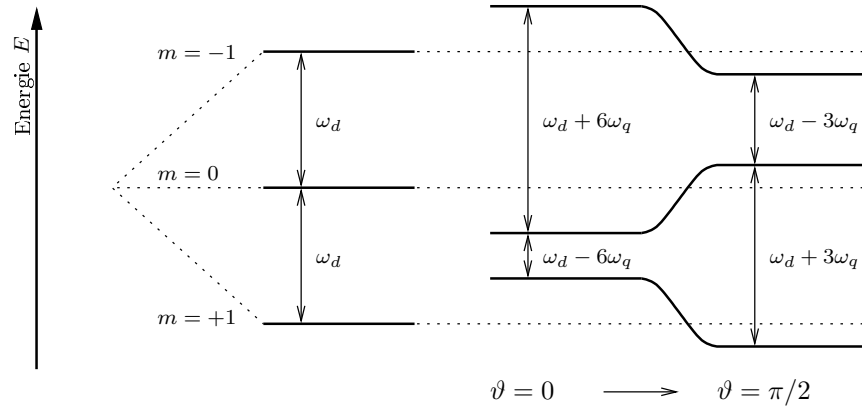


Abbildung 3.5: Energieniveaus des Deuteronenspinsystems; auf der rechten Seite unter Berücksichtigung der Quadrupolaufspaltung für verschiedene Winkel ϑ zwischen elektrischem Feldgradienten und externem Magnetfeld

beschränkt, wobei die linke Seite der Ungleichung für den Grenzwert $\vartheta = 0$ und die rechte Seite für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ erfüllt ist.

Die meisten Targetmaterialien liegen als amorph eingefrorene Festkörper vor, so dass von einer Gleichverteilung der Winkel ϑ zwischen dem elektrischen Feldgradienten und dem äußeren Magnetfeld über alle Raumwinkel auszugehen ist. Es sollten also zu jeder Frequenz aus den unter (3.15) angegebenen Intervallen solche Zustände existieren, die aufgrund des passenden Winkels ϑ die Resonanzbedingung (3.14) erfüllen.

Die Intensität der Resonanzlinie ist demnach von der Dichte $\frac{dN}{d\vartheta}$ der Bindungen pro Winkel abhängig. Wenn die Bindungswinkel isotrop verteilt sind, dann ist

$$\frac{dN}{d\Omega} = \text{const.} \quad (3.16)$$

und mit $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta$ folgt die Proportionalität

$$\frac{dN}{d\vartheta} \propto \sin \vartheta \quad . \quad (3.17)$$

Die Proportionalität zum Sinus bedeutet, dass die Linienintensität bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ ein Maximum aufweist und bei $\vartheta = 0$ verschwindet. Die beiden Maxima der Resonanzlinie der Deuteronen liegen gemäß (3.15) bei

$$\omega_+^{\text{max}} = \omega_d + 3\omega_q \quad \text{und} \quad \omega_-^{\text{max}} = \omega_d - 3\omega_q \quad (3.18)$$

und haben einen Abstand von $6\omega_q$, was somit eine grobe Abschätzung der Kopplungsstärke der Quadrupolwechselwirkung aus dem NMR-Spektrum erlaubt.

Dabei ist zu beachten, dass die Signale in der Realität aufgrund von dipolaren Effekten gaussförmig verbreitert sind, was dazu führt, dass die Spitzen geringfügig zusammenrücken und der Wert für ω_q systematisch unterschätzt wird.

3.4.2 Asymmetriemethode

Mit Hilfe der so genannten *Asymmetriemethode* ist es möglich, die Polarisation von Deuteronen direkt aus der Form der Resonanzlinie zu bestimmen.

Berücksichtigt man den Einfluss der Quadrupolwechselwirkung auf die Energie der Niveaus in Gleichung (3.13), so erhält man für ein Deuteron ($I = 1$) die Proportionalitäten

$$N_{+1} \propto e^{-\frac{-\hbar\omega_d + \hbar\omega_q(3\cos^2\vartheta - 1)}{kT}} \quad (3.19a)$$

$$N_0 \propto e^{-\frac{-2\hbar\omega_q(3\cos^2\vartheta - 1)}{kT}} \quad (3.19b)$$

$$N_{-1} \propto e^{-\frac{\hbar\omega_d + \hbar\omega_q(3\cos^2\vartheta - 1)}{kT}} \quad (3.19c)$$

für die Besetzungszahlen der drei Zeemanniveaus.

Über das Verhältnis

$$\frac{N_{+1}}{N_{-1}} = e^{2\frac{\hbar\omega_d}{kT}} =: r^2 \quad (3.20)$$

der beiden äußeren Niveaus wird der Asymmetrieparameter r definiert.

Für das Verhältnis der beiden energetisch höheren Niveaus erhält man somit:

$$\begin{aligned} \frac{N_0}{N_{-1}} &= e^{\frac{\hbar\omega_d + 3\hbar\omega_q(3\cos^2\vartheta - 1)}{kT}} \\ &= r^{1 + 3\frac{\omega_q}{\omega_d}(3\cos^2\vartheta - 1)} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Gemäß Gleichung (2.11) ist die Polarisation P_1 eines Ensembles von Spin-1-Teilchen definiert durch den Quotienten aus der Besetzungszahldifferenz der beiden äußeren Zustände

und der Gesamtzahl der Teilchen:

$$P_1 = \frac{N_{+1} - N_{-1}}{N_{+1} + N_0 + N_{-1}}$$

Einsetzen der Gleichungen (3.20) und (3.21) liefert:

$$P_1 = \frac{r^2 - 1}{r^2 + r^{1+3\frac{\omega_q}{\omega_d}(3\cos^2\vartheta-1)} + 1} \quad (3.22)$$

Der Abstand der Spitzen im NMR-Spektrum der Deuteronen liegt in der Größenordnung von 100 kHz und entspricht etwa dem Sechsfachen der Verschiebungsfrequenz ω_q (Gleichung 3.18). Verglichen mit der Deuteronenlarmorfrequenz $\omega_d = 16,3 \text{ MHz}$ bei $B = 2,5 \text{ T}$ erhält man ein Verhältnis von $\frac{\omega_q}{\omega_d} \sim 10^{-3}$. Man kann daher an dieser Stelle die Quadrupolwechselwirkung gegenüber der Zeemanwechselwirkung vernachlässigen. Die Formel vereinfacht sich dann in erster Näherung zu

$$P_1 = \frac{r^2 - 1}{r^2 + r + 1} \quad (3.23)$$

Die Intensitäten I_{\pm} der Zeemanübergänge sind proportional zur Differenz der jeweiligen Besetzungszahlen. Mit Hilfe der Gleichungen (3.20) und (3.21) sowie der Darstellung von N_{-1} aus Gleichung (3.19c) durch r erhält man:

$$I_+ \propto N_{+1} - N_0 = \left(r^2 - r^{1+3\frac{\omega_q}{\omega_d}(3\cos^2\vartheta-1)} \right) \cdot \left(r^{-1-\frac{\omega_q}{\omega_d}(3\cos^2\vartheta-1)} \right) \quad (3.24a)$$

$$I_- \propto N_0 - N_{-1} = \left(r^{1+3\frac{\omega_q}{\omega_d}(3\cos^2\vartheta-1)} - 1 \right) \cdot \left(r^{-1-\frac{\omega_q}{\omega_d}(3\cos^2\vartheta-1)} \right) \quad (3.24b)$$

Das Verhältnis der Intensitäten ergibt dann

$$\frac{I_+}{I_-} = \frac{r^2 - r^{1+3\frac{\omega_q}{\omega_d}(3\cos^2\vartheta-1)}}{r^{1+3\frac{\omega_q}{\omega_d}(3\cos^2\vartheta-1)} - 1} \quad (3.25)$$

was sich unter Ausnutzung der oben motivierten Näherung ($\omega_d \gg \omega_q$) reduziert auf

$$\frac{I_+}{I_-} = \frac{r^2 - r}{r - 1} = r \quad (3.26)$$

An dieser Stelle wird klar, dass der Parameter r den Namen „Asymmetrieparameter“ trägt, weil er das Verhältnis der Übergangsintensitäten der beiden möglichen Zeemanübergänge angibt. Eingesetzt in Gleichung (3.23) liefert er eine schnelle Abschätzung der Deuteronenpolarisation P_1 aus dem Spitzenverhältnis im NMR-Spektrum. Eine sehr detaillierte Beschreibung hierzu findet sich in [Dul96].

Kapitel 4

Das Probenmaterial

4.1 Brenztraubensäure

Brenztraubensäure (engl. *pyruvic acid*) ist eine farblose, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Ihre chemische Summenformel lautet $C_3H_4O_3$ und ihre Molmasse beträgt $88,06 \text{ g/mol}$. Sie schmilzt bei 12°C , siedet bei 165°C und besitzt eine Massendichte von $1,265 \text{ g/cm}^3$.

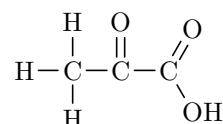


Abbildung 4.1: Strukturformel von Brenztraubensäure

Das Studium der DNP in Brenztraubensäure dient *nicht* der Entwicklung eines neuen Targetmaterials. Der so genannte *Dilutionfaktor* – also das Verhältnis der polarisierbaren Nukleonen zur Gesamtzahl der Nukleonen – beträgt in Brenztraubensäure lediglich $f_{C_3H_4O_3} = \frac{4}{88} = 0,045$, bzw. $f_{C_3D_4O_3} = \frac{8}{92} = 0,087$ in der vollständig deuterierten Form. Der Vergleich mit gängigen Targetmaterialien wie deuteriertem Butanol – welches z. B. Gegenstand der Arbeiten [Har02] und [Sch06] ist und dessen Dilutionfaktor $f_{D-But} = \frac{20}{84} = 0,238$ beträgt – zeigt, dass bereits Substanzen gefunden wurden, mit denen viel effektivere *figures of merit* (Gleichung 1.6) zu erreichen sind. Vor diesem Hintergrund ist die Säure als Material für ein polarisiertes Target wenig attraktiv.

Die Motivation für das Studium der dynamischen Nukleonenpolarisation in Brenztraubensäure ist eine andere: Die Säure spielt in Form ihres Anions, des *Pyruvats*, eine zentrale Rolle im Stoffwechsel der Kohlenhydrate und kann als Indikator für Defekte daran beteiligter Prozesse dienen. Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Polarisierungseigenschaften

von Nukleonen in Brenztraubensäure – auch im Hinblick auf eine mögliche medizinische Anwendung im Rahmen der MRT (siehe Kapitel 3.3) – zu studieren. Vor diesem Hintergrund konzentriert sich der nächste Abschnitt zunächst auf die biochemischen Funktionen der Säure. Dabei kann jedoch nur ein grober Überblick über einige der Stoffwechselprozesse, an denen das Pyruvat direkt beteiligt ist, vermittelt werden. Für eine tiefergehende Betrachtung sei die Lektüre der Biochemie-Lehrbücher [BTS03] und [LP97] empfohlen. Aus physikalischer Sicht sind neben dem Studium der verschiedenen Polarisationsprozesse auch die intramolekularen Wechselwirkungen von Interesse, die sich in charakteristischer Weise in den Resonanzlinien der polarisierten Kerne abzeichnen. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei dem Deuteronensignal, das im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch gesondert diskutiert wird. Im Anschluß an die Darstellung der biochemischen Funktionen der Brenztraubensäure sollen daher einige chemische Eigenschaften des Moleküls vorgestellt werden, auf die dann im Rahmen der Signalanalyse in Kapitel 5.1 zurückgegriffen werden kann.

4.1.1 Biochemische Funktionen

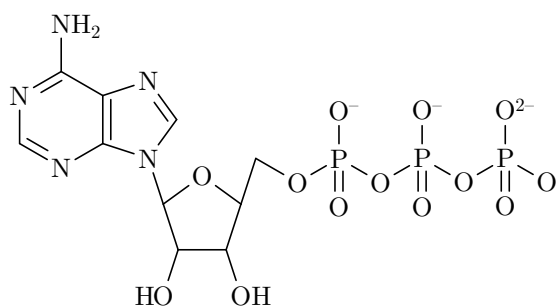


Abbildung 4.2: Strukturformel von ATP

Der Mensch nimmt mit seiner täglichen Nahrung Nährstoffe in Form von Aminosäuren (Eiweiß), Fetten und Kohlenhydraten zu sich. Innerhalb der Zellen des lebenden Organismus finden Stoffwechselfvorgänge statt, die aus diesen Nährstoffen Energie, z.B. in Form des Moleküls ATP (Adenosintriphosphat), für die Zellen gewinnen. ATP ist ein komplexes Molekül, das in der Biochemie die Rolle eines „Energieäquivalents“ einnimmt; man darf es

sich anschaulich als „Energiewährung“ vorstellen. Es besitzt eine Kette von drei Phosphatresten, bei deren Abspaltung durch Enzyme sehr viel freie Enthalpie entsteht, die als Energie für die in Zellen ablaufenden chemischen, osmotischen und mechanischen Prozesse dient.

Einer der wichtigsten und entwicklungsgeschichtlich ältesten Stoffwechselprozesse, der in den Zellen fast aller Organismen vorkommt, ist die *Glykolyse*¹. Es handelt sich hierbei um eine mehrstufige Reaktionsfolge, bei der 1 Mol Glucose (Traubenzucker) unter Gewinnung

¹abgeleitet von den griechischen Wörtern *glykos* für „süß“ und *lysis* für „Lösung“

von 2 Mol ATP in 2 Mol Pyruvat umgewandelt wird. Dieser Prozess findet im Cytosol (Zellplasma) statt und verläuft anaerob, d.h. er braucht keinen Sauerstoff. Die Glucose wird während der Verdauung mit Hilfe von Speichel- und Pankreasenzymen aus den Kohlenhydraten der Nahrung gewonnen.

Bei Vorhandensein von Sauerstoff, also unter aeroben Bedingungen, wird das Pyruvat in einer weiteren mehrstufigen Reaktion, die als *dehydrierende Decarboxylierung* bezeichnet wird, in Acetyl-Coenzym A (bzw. kurz Acetyl-CoA) umgewandelt; dabei wird CO_2 abgespalten und das Pyruvat anschließend oxidiert. Als Acetyl-CoA tritt es in den Citratzyklus ein, wo es vollständig zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut wird.

Unter anaeroben Bedingungen wird das Pyruvat durch die Milchsäuregärung weiter zu Lactat verarbeitet (man spricht hierbei von *Fermentation*), bzw. in Hefezellen zu Ethanol vergoren. Fermentation findet z. B. bei intensiver Beanspruchung im Skelettmuskel statt, wenn der Energiebedarf des Muskels den Sauerstofftransport übersteigt. Sie ist der Grund für erhöhte Lactat-Werte² im Muskelgewebe nach sportlicher Belastung. Im Gegensatz dazu findet im Herzmuskel keine Fermentation statt; er gilt als der „Prototyp“ des völlig aerob arbeitenden Muskels.

Der *Citratzyklus*, auch Tricarbonsäurezyklus oder – nach seinem Entdecker Hans Adolf Krebs (1900–1981) – Krebs-Zyklus genannt, ist der gemeinsame abschließende Stoffwechselweg beim Abbau von Aminosäuren, Fetten und Kohlenhydraten. Dieser komplexe Prozess findet in den Mitochondrien³ einer Zelle statt und liefert die überwiegende Menge⁴ der von aeroben Zellen verwendeten Energie. Mitochondrien sind ca. $1\ \mu m$ große intrazelluläre Organellen („Orgänchen“), die anschaulich auch „Kraftwerke der Zelle“ genannt werden. In ihnen läuft neben dem Citratzyklus auch die *Atmungskette* ab, in der aus den Reaktionsprodukten des Citratzyklus große Mengen ATP gewonnen werden.

Stoffwechsel einer Krebszelle

Krebszellen wuchern in Tumoren, die schneller wachsen als die Blutgefäße, die sie versorgen. Unter diesen Bedingungen tritt eine Hypoxie (ein Sauerstoffmangel) ein, so dass die Zellen zur Energieversorgung auf den anaeroben Stoffwechselweg angewiesen sind. Man beobachtet folglich eine erhöhte Glucoseaufnahme und eine stärkere Glykolyse mit der

²Die Annahme, dass eine Übersäuerung des Muskels durch Lactat die Ursache des *Muskelkaters* sei, ist mittlerweile überholt. Die Halbwertszeit des Lactats im Muskel beträgt etwa 20 Minuten, während ein Muskelkater sich erst nach einigen Stunden einstellt.

³abgeleitet von den griechischen Wörtern *mitos* für „Faden“ und *chondros* für „Korn“

⁴in der Literatur findet man Angaben zwischen 75% und 95% für den menschlichen Organismus

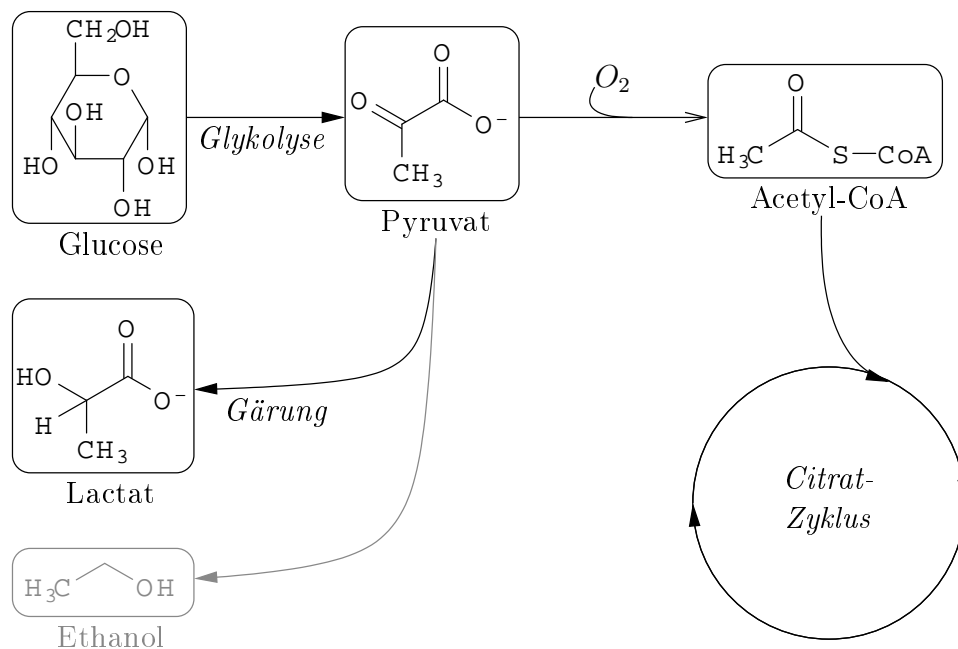


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Kohlenhydrat-Stoffwechsels

anschließenden Milchsäuregärung in Krebszellen als in gesunden Zellen [BTS03].

Zu den weiteren Charakteristika von Krebszellen gehört, dass sie durchweg auch Defekte in ihren Mitochondrien aufweisen. Wie bereits erwähnt, beziehen gesunde Zellen den Großteil ihrer benötigten Energie aus dem Citratzyklus und nur einen geringen Anteil aus der Glykolyse. Krebszellen könnten jedoch auf Grund der defekten Mitochondrien selbst unter aeroben Bedingungen keine Energie aus dem Citratzyklus beziehen. Ihnen fehlen wichtige Enzyme, ohne deren Schutz sie oxidativen Schädigungen durch reaktive Sauerstoffionen (z. B. das Superoxidion $2\dot{O}_2^-$) ausgesetzt sind, welche bis zur Zerstörung der Funktionen des Citratzyklus in den Mitochondrien führen können. Um ihre Energiezufuhr dennoch aufrecht zu erhalten, bedienen sich die Krebszellen demnach vermehrt der Glykolyse und der anschließenden anaeroben Fermentation des Pyruvats [Joh00].

Des Weiteren wird beobachtet, dass Pyruvat indirekt am Prozess der Angiogenese (Neubildung von Blutgefäßen) beteiligt ist; eine höhere Dosis Pyruvat führt dabei zu einer Beschleunigung dieses Vorgangs. Zellen, die unter Sauerstoffarmut leiden – wie insbesondere Krebszellen – produzieren daher große Mengen Pyruvat, um in sich und benachbarten Zellen die Ausschüttung von Enzymen anzuregen, die eine erhöhte Blutgefäßneubildung fördern [LML⁺01].

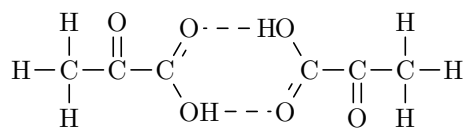


Abbildung 4.4: Dimerisierung von Brenztraubensäure

Mit Hilfe der Magnetresonanztomographie soll es in Zukunft möglich sein, anhand der Isotopenmarkierung festzustellen, wo im Körper das Pyruvat, das den Patienten zuvor gezielt in Form von ^{13}C -markierter Brenztraubensäure injiziert wurde, nicht abgebaut wird. Erhöhte Dosen Pyruvat, das in den Zellen nicht über den Citratzyklus oxidiert wird, deuten nach dem oben Gesagten auf einen Tumor bzw. eine schwerwiegende Störung des Zellstoffwechsels hin.

4.1.2 Chemische Eigenschaften

Das Brenztraubensäuremolekül setzt sich aus einer Methylgruppe (CH_3), einer Keto- bzw. Carbonylgruppe (CO) und einer Carboxylgruppe (COOH) zusammen (siehe Abbildung 4.1). Wie alle Carbonsäuren ist auch die Brenztraubensäure im Vergleich mit anorganischen Säuren eher schwach ($pK_S = 2,49$)⁵.

Dass die Carbonsäuren überhaupt sauer reagieren, hängt mit einem Effekt zusammen, der *Mesomerie-Stabilisierung* genannt wird: Bei der Deprotonierung der Carboxylgruppe entsteht das Carboxylat-Ion, in dem das Elektron zwischen den beiden C-O -Bindungen delokalisiert ist; dies führt zu einer Stabilisierung des Ions und somit zur Begünstigung der deprotonierten Form [Mor01]. Die Acidität der Brenztraubensäure ist höher als die der chemisch verwandten Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) mit $pK_S = 4,75$, was durch den induktiven Effekt der Ketogruppe erklärt werden kann: Durch die starke Elektronegativität des Sauerstoffs in der Doppelbindung werden Elektronen von der Carboxylgruppe abgezogen, was die Abspaltung des Protons zusätzlich erleichtert und die Stabilität des Ions erhöht.

Das Molekül der Brenztraubensäure ist im neutralen Zustand fast planar. Zwei Moleküle bilden über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen einen punktsymmetrischen Dimer aus (vgl. Abbildung 4.4), in dem der Abstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen $2,647 \text{ \AA}$ beträgt [HST77]. Die *Dimerisierung* führt zu einer effektiven Erhöhung der Teil-

⁵Die Säuredissoziationskonstante K_S gibt Aufschluss darüber, in welchem Maße ein Stoff in einer Gleichgewichtsreaktion mit Wasser unter Protolyse reagiert und ist damit ein Maß für die Stärke einer Säure. Der pK_S -Wert ist der negative Zehnerlogarithmus dieser Stoffkonstanten: $pK_S = -\log_{10} K_S$. Bei starken Säuren kann dieser sogar negative Werte annehmen, z. B. Schwefelsäure: $pK_S(\text{H}_2\text{SO}_4) = -3,0$.

chenmasse bis in den Dampfzustand und damit zu einer deutlich höherer Massendichte sowie höherem Schmelz- und Siedepunkt im Vergleich mit anderen Substanzen ähnlicher Molmassen (siehe Tabelle 4.1).

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Massendichte	Schmelzp.	Siedep.
Brenztraubensäure	$C_3H_4O_3$	88,06 g/mol	1,265 g/cm ³	12°C	165°C
1-Pentanol	$C_5H_{11}OH$	88,15 g/mol	0,811 g/cm ³	-79°C	138°C
Pentanal	$C_5H_{10}O$	86,14 g/mol	0,809 g/cm ³	-92°C	103°C
Ethylacetat	$C_4H_8O_2$	88,11 g/mol	0,901 g/cm ³	-84°C	77°C

Tabelle 4.1: Massendichte, Schmelz- und Siedepunkt verschiedener Substanzen ähnlicher Molmasse

Ein weiterer intramolekularer Effekt, der durch den Sauerstoff der Ketogruppe verursacht wird, ist die *Keto-Enol-Tautomerie*. Es handelt sich hierbei um eine Prototropie, also die Umlagerung eines Protons zwischen zwei Isomeren.

Durch die starke Elektronegativität des Sauerstoffatoms ist die C-O-Doppelbindung in der Ketogruppe stark polarisiert. Durch ihren negativen induktiven Effekt werden auch die C-H-Bindungen der Methylgruppe polarisiert, wodurch ein Proton leicht abgespalten werden kann und ein Carbanion entsteht. Dieses Carbanion bildet eine Mesomerie mit dem Enolat-Ion, bei dem die Doppelbindung zum Sauerstoffatom zwischen die beiden Kohlenstoffatome verlagert wird. Wenn sich das abgespaltene Proton an den Sauerstoff bindet, stabilisiert sich das Enol (vgl. Abbildung 4.5).

Dieser Prozess ist reversibel und führt zu einem dynamischen Gleichgewicht zwischen der Keto- und der Enol-Form, welches jedoch bei den meisten Substanzen klar auf der Seite der Keto-Form liegt. Er bewirkt einen regen Protonenaustausch innerhalb der Methylgruppe, aber auch zwischen der Methylgruppe und in Lösung gegangenen Protonen der sauren Carboxylgruppe.

Durch ihren sauren Charakter besitzen O-H-Bindungen eine Tendenz zum Protonenaustausch. Dies führt zwar einerseits dazu, dass diese Verbindungen leichter zu deuterieren sind, andererseits tauschen sie das Deuteron aber auch um so schneller wieder gegen ein Proton in ihrer Nähe aus. Die Konsequenz aus dieser und den anderen oben aufgeführten Eigenschaften ist, dass es kaum möglich ist, nur teilweise deuterierte Brenztraubensäure – bei der entweder nur die Methylgruppe oder nur die Carboxylgruppe deuteriert ist – auf kommerziellem Wege zu beziehen. Durch die Tautomerie würden sich die Deuteronen innerhalb kürzester Zeit statistisch über das gesamte Molekül verteilen. Eine Möglichkeit



Abbildung 4.5: Keto-Enol-Tautomerie; Abspaltung des Protons vom Kohlenstoff, Stabilisierung des Enolat-Ions und Bindung des Protons an den Sauerstoff.

zur Abhilfe bestünde laut eines Anbieters (*Deutero GmbH, Kastellaun*) darin, in einer Vorstufe die Methylgruppe vollständig zu deuterieren und die Carboxylgruppe mit einem *Si(OMe)₃*-Substituenten zu blockieren, der dann erst *in situ* durch ein Proton ersetzt wird. Andererseits ist auch hier ungewiss, ob diese Konfiguration über den Zeitraum der Probenpräparation (bei Raumtemperatur) Bestand hätte.

4.2 Das Tritylradikal AH 111 501

Um die zur DNP notwendigen paramagnetischen Zentren in die Brenztraubensäure zu bringen, wurde die in dieser Arbeit verwendete Probe mit dem Radikal *AH 111 501* dotiert. Es handelt sich dabei um ein Triphenylmethylradikal, bzw. kurz Tritylradikal. Bei diesen Radikalen sind drei Phenylgruppen an ein zentrales Kohlenstoffatom gebunden und die ungesättigte Bindung an diesem Atom liefert das paramagnetische Elektron. Tritylradikale zeichnen sich dadurch aus, dass das Elektron durch die spinlosen Kerne der Phenylgruppen von spinbehafteten Kernen abgeschirmt wird, so dass die Hyperfeinwechselwirkung unterdrückt wird. Bedingt durch ihren symmetrischen Aufbau besitzen die Moleküle zudem eine äußerst geringe *g*-Anisotropie, was insgesamt zu einer sehr schmalen ESR-Linie führt [Hec04].

Nach den Aussagen der Spintemperaturtheorie ist die DNP dann am effektivsten, wenn zwischen dem elektronischen Dipolreservoir und dem nukleonischen Zeemanreservoir ein Austausch von Energiequanten vergleichbarer Größe stattfinden kann. Dies ist dann gewährleistet, wenn die Breite der ESR-Linie des Radikals in der Größenordnung der Nukleonenlarmorfrequenz liegt.

Abbildung (4.6) zeigt die ESR-Linie des Radikals *AH 111 501* in H-Propandiol im V-Band⁶ bei 2,5 T. Die Halbwertsbreite (*FWHM*⁷) der Linie beträgt 1,36 mT ($\hat{=}$ 38,08 MHz) und ist damit etwas breiter als die des Radikals *Finland D36* (*FWHM* = 1,28 mT), mit dem in

⁶V-Band heißt das Frequenzband (für die Elektronenlarmorfrequenz) zwischen 50 GHz und 75 GHz.

⁷Full width at half maximum

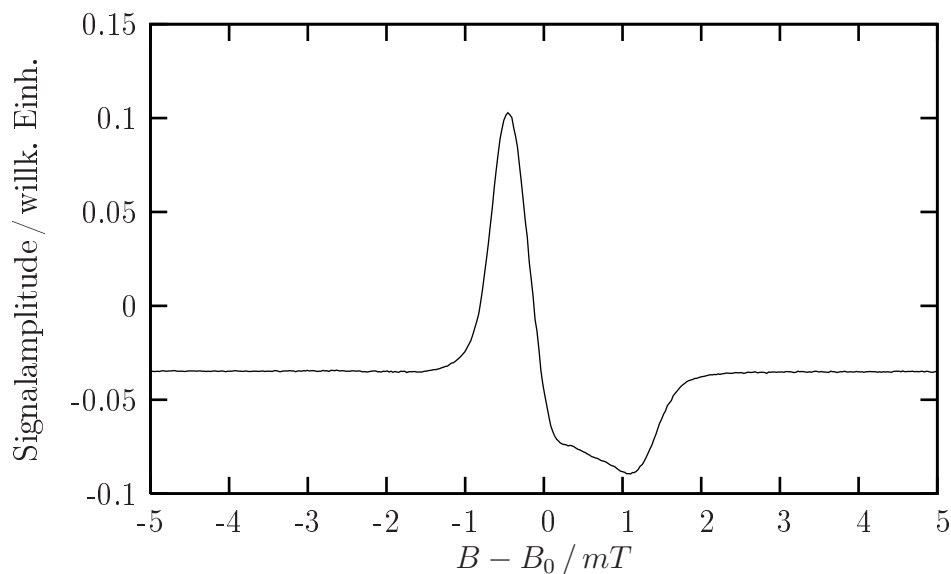


Abbildung 4.6: ESR-Linie des Radikals AH 111 501 im V-Band bei 2,5 T

Butanol besonders hohe Deuteronenpolarisationen erreicht wurden [GHH⁺04]. Im Hinblick auf die Polarisation von ¹³C-Kernen, die eine etwas höhere Larmorfrequenz als Deuteronen besitzen, fiel die Entscheidung bei der in dieser Arbeit verwendeten Probe jedoch auf das Radikal mit der etwas breiteren ESR-Linie. Im Vergleich mit den ESR-Linienbreiten von „altbewährten“ Radikalen, wie dem Nitroxid-Radikal *Tempo*⁸ ($FWHM = 5,25 \text{ mT}$) oder dem Cr(V)-Chelat *EDBA*⁹ ($FWHM = 12,30 \text{ mT}$), ist sie jedoch immer noch als sehr schmal zu bezeichnen.

Die Strukturformel des Radikals *AH 111 501* ist in Abbildung (4.7) dargestellt; der Punkt am zentralen C-Atom deutet auf das freie Elektron hin. An den „Knickstellen“ in den Bindungen zwischen den Phenylringen und den Methylgruppen (abgekürzt mit *Me*) stelle man sich weitere C-Atome vor, deren nicht explizit angegebenen Bindungen durch Wasserstoff gesättigt sind. Insgesamt erhält man für das Radikal die Summenformel $C_{64}H_{84}Na_3O_{18}S_{12}$ mit einer molaren Masse von $1595,16 \text{ g/mol}$. Neben der hier abgebildeten basischen Form existiert auch eine Säureform des Radikals, bei dem die (*COONa*)-Gruppen durch saure (*COOH*)-Gruppen ersetzt worden sind, wodurch das Radikal auch in Lösungsmitteln mit geringerer Polarität gelöst werden kann.

⁸2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid

⁹2-Ethyl-2-deuteroxybutyric acid

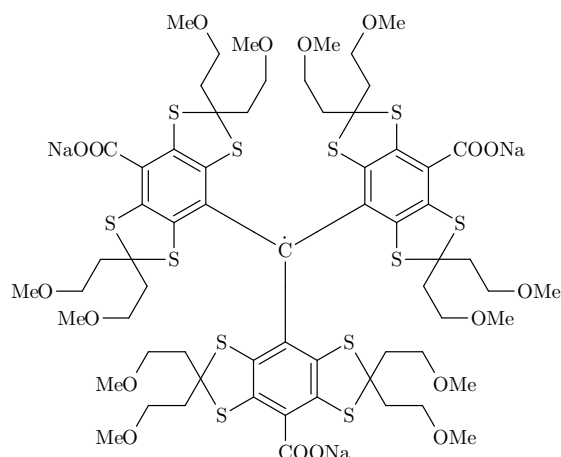


Abbildung 4.7: Strukturformel des Tritylradikals AH 111 501. Das freie Elektron ist durch den Punkt am zentralen C-Atom symbolisiert; die außen liegenden Methylgruppen sind mit Me abgekürzt.

4.3 Eigenschaften der Probe

Das Radikal und eine fertig gemischte Probe (ca. $1,68 \text{ cm}^3$) des Radikals in Brenztraubensäure, mit der die in Kapitel 5.2 vorgestellten Polarisationsmessungen durchgeführt worden sind, wurden der Bochumer PT-Gruppe von der Firma *GE Healthcare* zur Verfügung gestellt. Die Konzentration des Radikals in der Probe ist mit 15 mMol angegeben; bezogen auf einen Liter Lösung erhält man somit 24 mg/cm^3 , was einer Spindichte von $9 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^3$ entspricht.

Die chemische Formel der Brenztraubensäure in dieser Probe ist mit *Pyruvic acid-2- ^{13}C - d_3* angegeben. Das bedeutet, dass drei Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt worden sind und zudem das zweite Kohlenstoffatom durch das Isotop ^{13}C substituiert worden ist. Dadurch ist es möglich, Polarisationsmessungen an drei verschiedenen Nukleonen in einem Molekül vorzunehmen. Man muss davon ausgehen, dass sich die drei Deuteronen aufgrund der in Kapitel 4.1.2 diskutierten Prozesse (z. B. Keto-Enol-Tautomerie) statistisch über das gesamte Molekül verteilt haben.

Probenpräparation

Während der dynamischen Polarisation im Kryostaten führt die Absorption der eingestrahlten Mikrowellen zur Erwärmung des Probenmaterials. Damit die Probe während dieser Phase dennoch effizient gekühlt werden kann, sollte das Material in Form von kleinen Kügelchen vorliegen, wodurch eine ausreichende Umspülung mit flüssigem Helium gewährleistet ist.

Zur Herstellung der Kügelchen wird die dotierte Brenztraubensäure mit einer Glasspritze aufgezogen und durch eine Injektionsnadel in ein Gefäß mit flüssigem Stickstoff ($T = 77\text{ K}$) getropft. Der Kugeldurchmesser sollte dabei möglichst klein ($d \leq 2,5\text{ mm}$) gehalten werden, weil das für die Kühlung ausschlaggebende Verhältnis der Kugeloberfläche zum Kugelvolumen mit r^{-1} skaliert. Außerdem muss auf das amorphe Ausfrieren der Flüssigkeit geachtet werden; opak aussehende Kügelchen weisen auf eine Kristallisation hin und sollten aussortiert werden [Har02].

Die Erstellung weiterer Proben stellte sich als problematisch heraus, weil sich etablierte Radikale, wie z.B. *Tempo* oder *Finland D36*, nicht oder nur sehr schlecht in Brenztraubensäure lösen lassen.

Kapitel 5

Polarisationsexperimente

5.1 Das Deuteronensignal in Brenztraubensäure

Um ein umfassendes Verständnis der Polarisations-eigenschaften einer Substanz zu erlangen, ist es erforderlich, auch die NMR-Signale der enthaltenen Kerne zu studieren. Diese geben letztendlich Auskunft über den jeweiligen Polarisationsgrad sowie den Einfluss von Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls. Im Falle der Brenztraubensäure stach während der ersten Polarisationsmessungen insbesondere die Form des Deuteronensignals hervor, weil sie mit anderen Signalformen, die als „verstanden“ gelten, nicht ohne Weiteres vereinbar ist.

In Kapitel 3.4 wurde bereits theoretisch hergeleitet, wie sich das NMR-Signal der Deuteronen in einem Festkörper mit elektrischen Feldgradienten zusammensetzt: Durch die Wechselwirkung der Quadrupolmomente mit den Feldgradienten entlang der chemischen Bindungen verschieben sich gemäß Gleichung (3.13) die Zeemanniveaus der Deuteronen. Die Übergangsfrequenzen fallen nicht mehr in eine gemeinsame NMR-Linie zusammen, sondern bilden ein aufgespaltenes Signal („Doppelpack“). Wie weit das Signal aufgespalten ist, das bestimmt der Betrag des Feldgradienten, der in der Regel abhängig von der Art der Bindung ist.

5.1.1 Beschreibung des Deuteronensignals

Abbildung (5.1) zeigt das NMR-Signal von Deuteronen in Brenztraubensäure mit einer positiven Polarisation¹ von etwa 8% in einem Magnetfeld der Stärke $B = 2,5 T$. Das Signal

¹Aufgrund einer abgewandelten Messmethode zur Aufnahme der NMR-Linie liefert das Signal positive Flächeneinheiten bei positiver Polarisation.

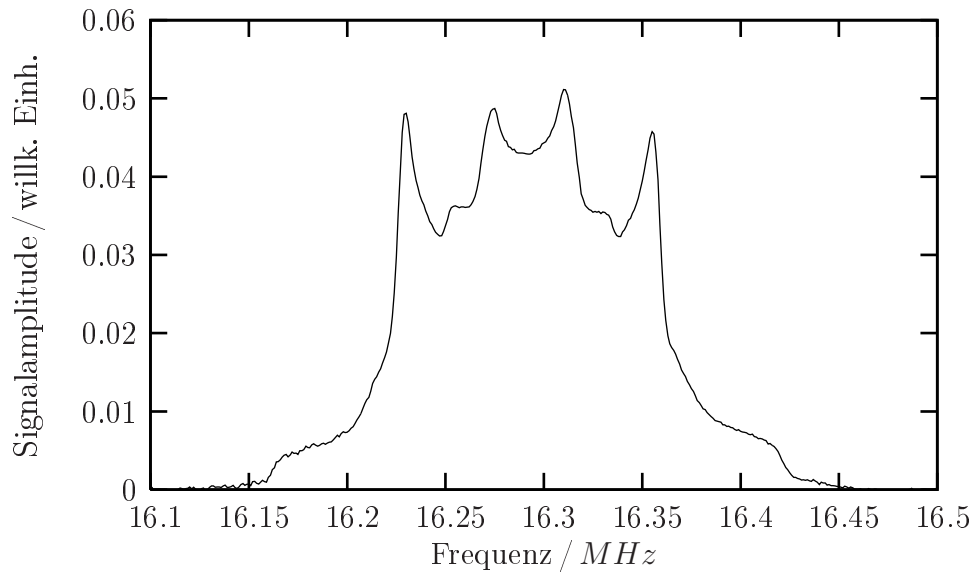


Abbildung 5.1: Deuteronensignal in Brenztraubensäure.

setzt sich aus zwei Anteilen zusammen – einem inneren und einem äußeren, die aufgrund der Wechselwirkung mit den elektrischen Feldgradienten entlang der chemischen Bindungen jeweils in einen Doppelpeak aufgespalten sind. Da die beiden Teilsignale unterschiedlich stark aufgespalten sind, stammen sie offensichtlich von Deuteronen aus verschiedenen Bindungen im Brenztraubensäuremolekül.

Tatsächlich können die Deuteronen in der Säure in zwei Arten von chemischen Bindungen – den *C-D*-Bindungen der Methylgruppe und der *O-D*-Bindung der Carboxylgruppe – gebunden sein. Das Gesamtsignal entsteht aus der Addition der Beiträge aus beiden Bindungstypen. Da der Beitrag des inneren Teilsignals zur Fläche des Gesamtsignals deutlich geringer ist als der des äußeren, ordnet man das äußere Teilsignal den Deuteronen aus den drei Methylbindungen zu und das innere demjenigen aus der Carboxylbindung.

Betrachtet man den äußeren Doppelpeak, so wird die linke Seite dominiert von Übergängen zwischen den Niveaus mit den Quantenzahlen $m = -1$ und $m = 0$. Die Amplitude nimmt ausgehend von einem Maximum bei $\omega_- = \omega_d - 3\omega_q$ stetig ab und verschwindet schließlich bei $\omega_- = \omega_d + 6\omega_q$. Analog wird die Signalform auf der rechten Seite von den Übergängen zwischen den Niveaus mit $m = 0$ und $m = 1$ dominiert, bei denen die Amplitude von $\omega_+ = \omega_d - 6\omega_q$ an stetig wächst und nach einem Maximum bei $\omega_+ = \omega_d + 3\omega_q$ schließlich abbricht. Die Unterschiede in den Amplituden der beiden Maxima resultieren aus den

unterschiedlichen Besetzungszahldifferenzen zwischen den Zeemanniveaus und sind ein Maß für den Betrag der Polarisierung (vgl. Kapitel 3).

5.1.2 Analyse der Spitzenverhältnisse

Bei der Analyse des inneren Doppelpeaks fällt auf, dass das Verhältnis der Amplituden gegenüber dem äußeren Teilsignal genau vertauscht ist. Würde man die Polarisierung gemäß Gleichung (3.23) für beide Teilsignale einzeln aus den Spitzenverhältnissen bestimmen, so erhielte man zwar zwei Mal den gleichen Betrag, aber jeweils unterschiedliche Vorzeichen. Die Spekulation, dass die Deuteronen in den Carboxylbindungen entgegengesetzt polarisiert sein könnten, kann sofort entkräftet werden – zumal sie insbesondere vor dem Hintergrund der Spintemperaturtheorie keinen Sinn macht. Beide Teilsignale tragen additiv zum Gesamtsignal bei; bei entgegengesetzter Polarisierung hätten auch die Flächeneinheiten unterschiedliche Vorzeichen.

Geht man davon aus, dass alle Deuteronen gleich polarisiert sind, dann sind lediglich die Maxima der Doppelpeaks in die jeweils andere Richtung auf der Frequenzachse verschoben. Die Verschiebung der Zeemanniveaus geschieht gemäß Gleichung (3.13) proportional zur Verschiebungsfrequenz $\omega_q = \frac{1}{8\hbar} eq \cdot eQ$, die sich aus dem Quadrupolmoment eQ des Deuterons und dem elektrischen Feldgradienten $eq = \frac{\partial E}{\partial z}$ entlang der Bindung zusammensetzt. Sie führt letztlich zu der Aufspaltung der Resonanzlinie in einen Doppelpeak und ihr Vorzeichen gibt an, in welche Richtung die Verschiebung der Maxima stattfindet. Da das Quadrupolmoment eQ des Deuterons eine konstante Größe ist, bleibt nur die Möglichkeit, dass der elektrische Feldgradient eq entlang der *O-D*-Bindung in Brenztraubensäure ein anderes Vorzeichen besitzt als entlang der *C-D*-Bindung.

Einen Ansatz zur Ermittlung der Feldgradienten könnte die *Elektronegativität* der Bindungsatome liefern. Die Elektronegativität ist ein Maß für die relative Fähigkeit eines Atoms, Elektronen eines anderen Atoms an sich zu ziehen [Mor01]. Sie wird nach einem Berechnungsverfahren von Linus C. Pauling (1901–1994) in willkürlichen Einheiten angegeben, wobei der größte Wert dem Fluor mit $EN_F = 4$ zugewiesen wird. Die Differenz ΔEN der Elektronegativitäten zweier Bindungsatome ist in einfachen Fällen ein Maß für die Polarität der Bindung und damit für die Ungleichverteilung der Ladungsträger entlang der Bindungsachse.

Nach dem Bilden der Differenzen $\Delta EN_{(C-D)} = 2,5 - 2,1 = 0,4$ bzw. $\Delta EN_{(O-D)} = 3,5 - 2,1 = 1,4$ für die Deuteronenbindungen in Brenztraubensäure stellt man jedoch

fest, dass in beiden Bindungen das Deuteron die geringere Elektronegativität besitzt und zudem die Differenz bei der *O-D*-Bindung *größer* als bei der *C-D*-Bindung ist. Demnach kann dieser Ansatz weder das negative Vorzeichen noch den geringeren Betrag des Feldgradienten in der Carboxylgruppe erklären.

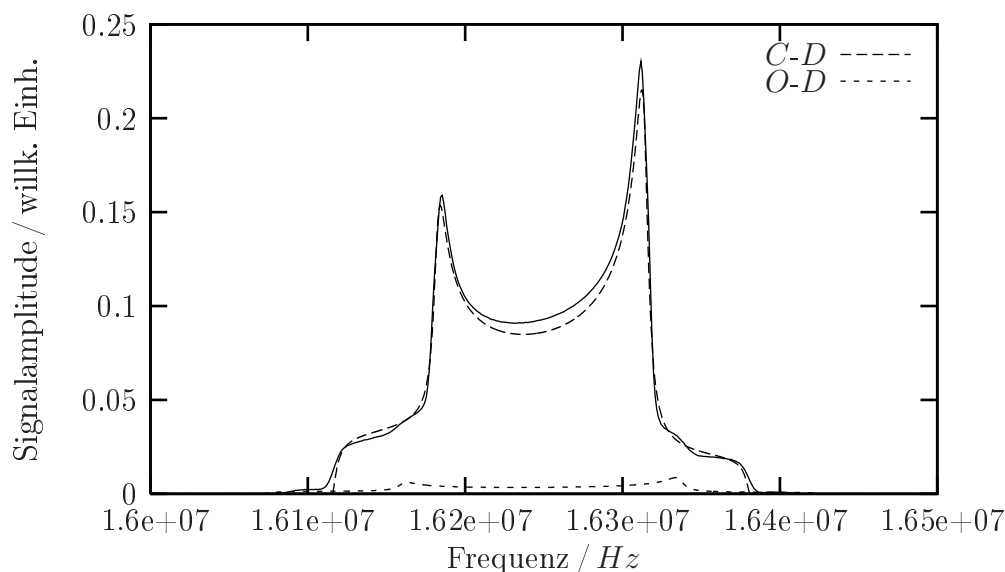


Abbildung 5.2: Deuteronensignal in *D*-Butanol mit einer negativen Polarisation von ca. 33%. Die gestrichelten Linien beschreiben die Beiträge der beiden Bindungstypen, die durchgezogene Linie zeigt das Gesamtsignal.

Bei vielen einfacher aufgebauten Molekülen ist es dennoch möglich, die NMR-Spektren anhand der Differenzen der Elektronegativitäten zu interpretieren. Abbildung (5.2) zeigt beispielsweise ein Deuteronenresonanzsignal in *D*-Butanol, bei dem die Deuteronen ebenfalls in *C-D*- und *O-D*-Bindungen gebunden sind. Dominiert wird die Resonanzlinie vom Signal der neun *C-D*-Bindungen, das ähnlich aufgespalten ist wie der Signalanteil der entsprechenden Bindungen in Brenztraubensäure. Der Anteil der *O-D*-Bindung zeigt das gleiche Spitzenverhältnis und ist tatsächlich ca. 10% weiter aufgespalten. Aufgrund der großen Untersetzung gegenüber den *C-D*-Bindungen ist er jedoch nur als Struktur in den Flanken des Gesamtsignals zu erkennen.

Beim Vergleich der weiteren Bindungstypen in den Molekülen fällt auf, dass das *D*-Butanol im Gegensatz zur Brenztraubensäure keine *O*-Doppelbindungen enthält. Sauerstoff gehört mit $EN_O = 3,5$ zu den elektronegativsten Atomen und übt damit eine „elektronenziehende“

Wirkung auf seine Bindungspartner aus. Durch die Erweiterung auf zwei Atombindungen verstärkt sich dieser negative induktive Effekt und bewirkt eine Verschiebung der Ladungsträger, die sich im ganzen Molekül bemerkbar macht. An den benachbarten *C*-Atomen entstehen dabei positive Partialladungen, die wiederum einen Abzug der Bindungselektronen aus der *O-D*-Bindung zur Folge haben. Die resultierende Verformung der Elektronenwolke könnte eine mögliche Erklärung liefern, warum in den Hydroxylgruppen von Brenztraubensäure und D-Butanol unterschiedliche elektrischen Feldgradienten vorherrschen.

Als eine charakteristische Eigenschaft der Carbonsäuren wurde in Kapitel 4.1.2 die Dimerbildung genannt. Dabei handelt es sich um die symmetrische Verbindung zweier Moleküle mit Hilfe einer Wasserstoffbrückenbindung. Diese bildet sich zwischen dem Deuteron aus der *O-D*-Bindung des einen Moleküls und dem partiell negativ geladenen Sauerstoff aus der Carboxyldoppelbindung des anderen Moleküls (siehe Abbildung 4.4). Die Brückenbindungen führen ebenfalls zu einer Verformung der Elektronenwolke um die Deuteronen und könnten demnach auch einen signifikanten Einfluss auf den elektrischen Feldgradienten entlang der Hydroxylgruppen haben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die induktiven Effekte der Sauerstoffdoppelbindungen als auch die Bildung von Brückenbindungen im Zusammenhang mit der Dimerisierung einen Einfluss auf die Elektronenorbitale im Brenztraubensäuremolekül haben. Doppelt gebundenen Sauerstoff findet man in der Keto- und in der Carboxylgruppe, wobei letztere wiederum durch die Dimersierung beeinflusst wird. Insgesamt wirkt demnach ein recht komplexes Zusammenspiel von Kräften auf die Bindungselektronen, das in der Summe die charakteristische Aufspaltung der Deuteronenresonanzlinie begründen könnte.

Anhand von Vergleichsspektren sollte man den Einfluß der einzelnen Wechselwirkungen systematisch untersuchen können: Dimerbildung tritt bei allen Carbonsäuren (z. B. bei Essigsäure oder Propionsäure) auf, während der induktive Effekt der Ketogruppe an einfachen Ketonen (z. B. an Aceton) untersucht werden könnte. Des Weiteren sollte eine Temperaturabhängigkeit der Signalform zu beobachten sein: Die Methylgruppe besitzt einen Rotationsfreiheitsgrad, bei dem sich die Sprungfrequenz mit der Temperatur ändert (*rotational narrowing*). In der Hydroxylgruppe bewegt sich das Deuteron nur entlang der *O-D*-Bindung, der elektrische Feldgradient und die Linienform werden hier nicht von der Temperatur beeinflusst.

5.1.3 Analyse des Flächenverhältnisses

Das Deuteronenresonanzsignal setzt sich additiv aus den Beiträgen der Deuteronen aus den unterschiedlichen Bindungen zusammen. Ein Molekül Brenztraubensäure enthält eine *O-D*-Bindung in der Carboxylgruppe und drei *C-D*-Bindungen in der Methylgruppe. Wenn jede Bindung in gleichem Maße zum Gesamtsignal beiträgt, dann erwartet man folglich ein Flächenverhältnis der beiden Teilsignale von (1 : 3).

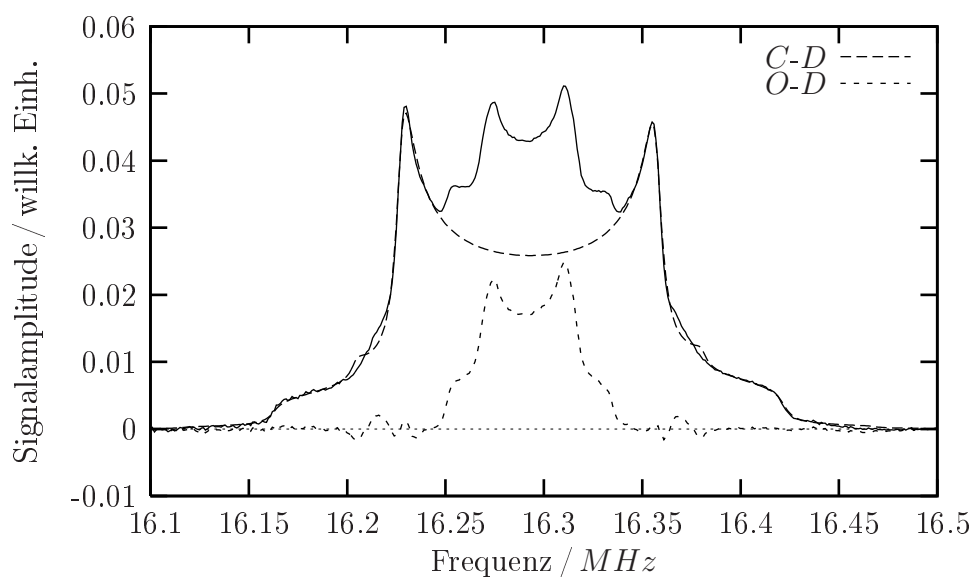


Abbildung 5.3: Zerlegung des Deuteronensignals in Brenztraubensäure. Die langgestrichelte Linie beschreibt die an den äußeren Doppelpeak angefittete Funktion, die kurzgestrichelte Linie zeigt das separierte innere Teilsignal.

In [Dul96] wird ein Verfahren vorgestellt, mit dessen Hilfe man – auf Grundlage der in Kapitel 3.4 festgestellten Aussagen über die Signalform – eine Fitfunktion an eine gemessene Deuteronenresonanzlinie anlegen kann. Auf diesem Verfahren aufbauend entstand das Programm `dbutfit`, welches zur Bestimmung der Deuteronenpolarisation in D-Butanol über die Asymmetriemethode entwickelt worden ist. Das Programm ermittelt über ein Iterationsverfahren alle wesentlichen Parameter der Resonanzlinie – die Verschiebungsfrequenzen, die dipolaren Verbreiterungen und die Amplituden der Signale sowie den Anteil der *O-D*-Bindung am Gesamtsignal.

Mit Hilfe dieses Programms wurde zunächst ein Graph an den äußeren Doppelpeak des Brenztraubensäuresignals angefittet. Dazu wurden die Datensätze des inneren Doppelpeaks ausgespart und der Anteil der *O-D*-Bindung im Programm manuell auf Null gesetzt. Durch

Subtraktion der erhaltenen Fitfunktion von der gemessenen Resonanzlinie wurde der innere Doppelpeak separiert. Dieser und die Fitfunktion sind als gestrichelte Linien in Abbildung (5.3) zu sehen.

Bildet man nun den Quotienten aus den Flächeneinheiten des inneren Signals und der Fitfunktion des äußeren Signals, so erhält man ein Verhältnis von ca. (1 : 4,46) anstatt des erwarteten Verhältnisses von (1 : 3). Die Ursache dieser Abweichung könnte darin liegen, dass zwar aufgrund der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Prozesse ein Wasserstoffaustausch zwischen den Bindungsstellen stattfindet, das dynamische Gleichgewicht dabei jedoch nicht bei einer statistischen Gleichverteilung der Deuteronen auf alle Bindungstypen liegt. In diesem Falle sollte man eine Veränderung des Flächenverhältnisses in Abhängigkeit vom Grad der Deuterierung feststellen können.

Die Verbindungen der Methylgruppe werden als relativ stabil angenommen; das Flächenverhältnis ist vermutlich deswegen herabgesetzt, weil sich die restlichen Protonen des nicht vollständig deuterierten Materials vornehmlich in der Hydroxylbindung befinden. Zudem kann aufgrund der Hygroskopie der Substanz ein weiterer Protonenaustausch während der Probenpräparation stattfinden.

Auch in D-Butanol entspricht das Flächenverhältnis der Signalbestandteile nicht dem theoretisch erwarteten Wert von (1 : 9). Bei dem in Abbildung (5.2) gezeigten Spektrum beträgt das Verhältnis sogar (1 : 24), was eine Abweichung von über 150 % bedeutet. Auch hier kann die Ursache dafür in einer Ungleichverteilung der Deuteronen auf die Bindungen liegen.

Die Entscheidung, wie hier beschrieben vorzugehen und das `dbutfit`-Programm nicht auf beide Signalbestandteile anzuwenden, fiel deswegen, weil es sich als untauglich herausstellte, das innere Teilsignal korrekt anzufitten. Der Grund dafür liegt in der „Hörnchenform“ des inneren Doppelpeaks, die wiederum durch die Abweichung des elektrischen Feldgradienten entlang der *O-D*-Bindung von einer Zylindersymmetrie verursacht wird. Die zusätzlichen Korrekturterme höherer Ordnungen tauchen in Gleichung (3.13) nicht auf und werden auch in dem Programm nicht berücksichtigt.

Aber auch die Anpassung der Fitfunktion an den äußeren Doppelpeak ist nicht perfekt, wie die Oszillationen bei ca. 16,22 MHz und ca. 16,37 MHz erkennen lassen. Es sieht so aus, als würden in den Flanken der Kurve noch Beiträge eines weiteren Signals stecken, das von einer anderen *O-D*-Bindung stammt und in der Anpassung unberücksichtigt blieb. Tatsächlich könnte es sein, dass das dynamische Gleichgewicht der in Kapitel 4.1.2 be-

schriebenen Keto-Enol-Tautomerie zwar klar auf der Seite der Keto-Form liegt, aber dass auch die Enol-Form in einem nicht zu vernachlässigenden Maße auftritt und ein Teilsignal beisteuert.

5.2 Messungen an der mehrfach isotopenmarkierten Probe

Die Hauptmotivation für die Erstellung dieser Arbeit lag im Studium der Polarisations-eigenschaften von Nukleonen in Brenztraubensäure. Insbesondere sollten die Vorhersagen der Theorien, die den Mechanismus der dynamischen Nukleonenpolarisation unter Mikrowelleneinstrahlung zu beschreiben versuchen, an verschiedenen Kernsorten überprüft werden. Dazu wurden die nachfolgend beschriebenen Experimente am ${}^4\text{He}$ -Verdampferkryostaten SOPHIE durchgeführt. Als Probe wurde dabei die in Kapitel 4.2 beschriebene, teildeuterierte und ${}^{13}\text{C}$ -markierte sowie mit dem Tritylradikal AH 111 501 dotierte Substanz verwendet.

5.2.1 Frequenzkurve für Deuteronen und ${}^{13}\text{C}$

Bei einer konstanten Temperatur von etwa 1 K und einem Magnetfeld von $2498,7\text{ mT}$ ($I = 588\text{ A}$) wurde eine so genannte *Frequenzkurve* aufgezeichnet. Das bedeutet, dass die Mikrowellenfrequenz ω von einem Anfangswert $\omega_0 = 69,815\text{ GHz}$ ausgehend in Abständen von 5 Minuten um jeweils $\Delta\omega = 5\text{ MHz}$ bis zum Endwert von $69,970\text{ GHz}$ erhöht wurde. Bei jedem dieser Schritte wurden sowohl für das ${}^{13}\text{C}$ als auch für die Deuteronen (${}^2\text{H}$) NMR-Messungen durchgeführt und die Resonanzkurven abgespeichert. Die Flächeneinheiten unter den Kurven wurden als Datenpaare zusammen mit dem Zeitpunkt der jeweiligen Messung ebenfalls gespeichert. Zur Auswertung der Frequenzkurve ist es nun erforderlich, diese Zeitpunkt-Flächeneinheiten-Datenpaare in Polarisations-Frequenz-Datenpaare umzurechnen.

Um die Werte für die Mikrowellenfrequenz ω zu erhalten, wird ein linearer Zusammenhang mit dem Zeitpunkt der Messung gemäß $\omega = \omega_0 + \frac{\Delta\omega}{300\text{ s}}$ unterstellt. Da der Anstieg der Frequenz nicht stetig, sondern sprunghaft erfolgte, liegt der systematische Fehler bei der Umrechnung in der Größenordnung von $\frac{\Delta\omega}{2}$.

Die Bestimmung der Polarisations aus den Flächeneinheiten gestaltet sich etwas aufwändiger: Zwar sind die Flächeneinheiten unter den gemessenen NMR-Signalen proportional zur Polarisations der jeweiligen Teilchensorte, der Proportionalitätsfaktor ist jedoch zunächst

unbekannt und muss mittels einer Eichung bestimmt werden. Im einfachsten Fall lässt man die Kerne ohne Einstrahlung von Mikrowellen relaxieren, bis sie sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter befinden und die TE-Polarisation erreicht haben. Deren Betrag ist bei bekanntem Verhältnis aus Temperatur und Magnetfeld durch die Brillouin-Funktion (2.10) gegeben. Leider war das Signal-Rausch-Verhältnis der TE-Signale für beide Kernsorten zu schwach, als dass man damit eine TE-Eichung hätte durchführen können.

Bestimmung der Deuteronenpolarisation

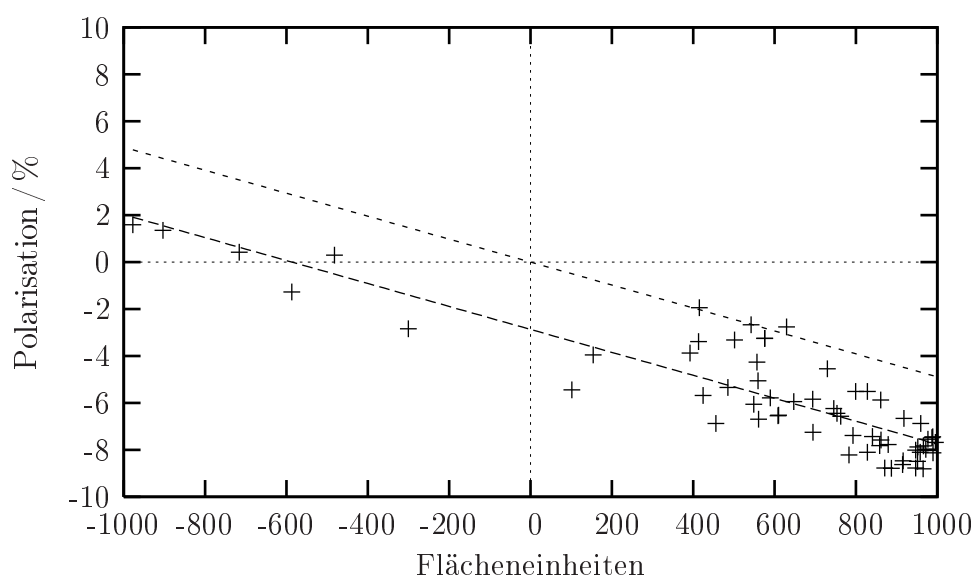


Abbildung 5.4: Vergleich der mittels Asymmetriemethode bestimmten Polarisation mit den Flächeneinheiten des jeweiligen Signals. Die Steigung der Regressionsgeraden gibt den Proportionalitätsfaktor an; die parallele Ursprungsgerade dient der direkten Umrechnung.

Bei Deuteronen besteht weiterhin die Möglichkeit, die Polarisation über die Asymmetriemethode aus der Form des NMR-Signals zu bestimmen (s. Kapitel 3.4.2). Diese Methode liefert jedoch nur dann verlässliche Werte, wenn die Signale im Gleichgewicht – also nicht während des Polarisationsaufbaus – aufgenommen wurden. Um die Fehler, die mit diesem Verfahren einhergehen, herauszumitteln und ihren Einfluss zu minimieren, werden für alle aufgenommenen Deuteronensignale die Polarisationswerte nach der Asymmetriemethode bestimmt und mit den Flächeneinheiten des jeweiligen Signals ins Verhältnis gesetzt. Abbildung (5.4) zeigt beide Größen gegeneinander aufgetragen. Mit Hilfe einer linearen Regression wird eine Gerade durch die Punkte gelegt, deren Steigung $(-4,889 \pm 0,338) \cdot 10^{-3} \%/\text{FE}$ in erster

Näherung den Proportionalitätsfaktor zwischen Flächeneinheiten und Polarisation angibt. Dass die Gerade nicht durch den Ursprung verläuft, hat apparative Ursachen und ist nicht weiter erheblich, da als Umrechnungsfaktor lediglich die Geradensteigung verwendet wird.

Bestimmung der ^{13}C -Polarisation

Bereits während der Frequenzkurve war zu erkennen, dass die Flächeneinheiten der Deuteronen- und die der ^{13}C -Signale synchron auf der Frequenzachse verlaufen. Sie weisen trotz unterschiedlicher Larmorfrequenzen bei denselben Mikrowellenfrequenzen die maximale positive und negative Polarisation auf – d. h. bei den Frequenzen, bei denen das elektronische Dipolreservoir am effektivsten gekühlt bzw. geheizt wird. Dies ist ein klarer Hinweis dafür, dass beide Kernsorten gemäß der Spintemperaturtheorie polarisieren und infolgedessen das Deuteronen- und das ^{13}C -Zeemanreservoir die gleiche Spintemperatur T_{ZN} besitzen; diese ist mit der Polarisation wiederum über die Brillouin-Funktion verknüpft. Mit Hilfe der \mathcal{B}_1 -Funktion (2.11) werden aus den Polarisationswerten der Deuteronen die entsprechenden Spintemperaturen bestimmt, die nach Annahme gleich den Spintemperaturen der ^{13}C -Kerne bei der gleichen Polarisationsfrequenz sind. Durch Einsetzen in die $\mathcal{B}_{\frac{1}{2}}$ -Funktion erhält man somit deren Polarisation. Ein einfaches Gleichsetzen der Polarisationen der beiden Kerne ist nicht zulässig, da es sich um Spin-1- bzw. Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen handelt, die zwar die gleiche Spintemperatur besitzen können, für die aber jeweils ein anderes Argument der Brillouin-Funktion den Zusammenhang mit der Polarisation liefert.

In Abbildung (5.5) ist dieses Verfahren in Form einer graphischen Auswertung umgesetzt worden. Man erkennt einen Ausschnitt aus Abbildung (2.2) mit dem Verlauf der Brillouin-Funktionen für Deuteronen und ^{13}C bei $B = 2,5 T$. Die Fläche unter dem NMR-Signal, das während der maximalen Deuteronenpolarisation aufgenommen wurde, beträgt etwa (-1010 ± 10) Flächeneinheiten; dies entspricht nach Abbildung (5.4) rund 5% Polarisation. In Abbildung (5.5) wird nun der Schnittpunkt einer horizontalen Hilfslinie auf Höhe der 5%-Marke mit der Brillouin-Funktion für Deuteronen auf die Abszisse projiziert und gibt dort die entsprechende Spintemperatur (etwa $0,0105 K$) des Nukleonenzeemanreservoirs an. Eingesetzt in die Brillouin-Funktion für ^{13}C erhält man mit ca. $(6,2 \pm 0,1)\%$ dessen Polarisation bei gleicher Spintemperatur.

Damit ist also bekannt, wie hoch die ^{13}C -Polarisation während der maximalen Deuteronenpolarisation war. Das Deuteronensignal wurde bei einer Mikrowellenfrequenz von ca. $(69885 \pm 5) MHz$ aufgenommen. Bei derselben Frequenz beträgt die Fläche unter dem NMR-Signal des ^{13}C ca. (-1000 ± 10) Flächeneinheiten, so dass man einen Proportionali-

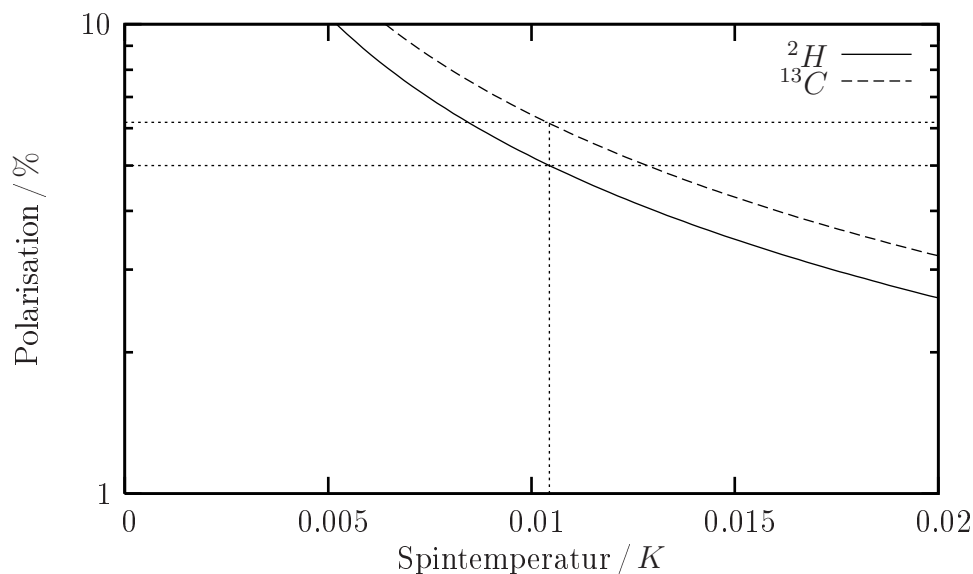


Abbildung 5.5: Bestimmung der ^{13}C -Polarisation aus der Deuteronenpolarisation über die Spintemperatur.

tätsfaktor zwischen Flächeneinheiten und Polarisation des ^{13}C von $(-6,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ \% / FE}$ erhält.

Somit ist es schließlich möglich, die Flächeneinheiten unter den NMR-Signalen beider Kernsorten in Polarisationen umzurechnen. In Abbildung (5.6) ist der Verlauf der Polarisationswerte als Funktion der Mikrowellenfrequenz aufgetragen.

Diskussion der Frequenzkurve

In Abbildung (5.6) ist zu erkennen, dass sich die Polarisationen der Deuteronen und der ^{13}C -Kerne in Abhängigkeit von der Polarisationsfrequenz nahezu synchron entwickeln. Die Deuteronenpolarisation hat bei ca. $69,885 \text{ GHz}$ ein Maximum mit etwa 5% Polarisation; die ^{13}C -Polarisation beträgt bei einer ca. 5 MHz kleineren Frequenz etwa 6,2%. Auch anhand des Nulldurchgangs beider Kurven bei ca. $69,915 \text{ GHz}$ ist zu erkennen, dass die Deuteronenpolarisation der ^{13}C -Polarisation um ungefähr 5 MHz vorausseilt. Da jedoch die Schrittweite der Frequenz während des Scans ebenfalls bei $\Delta\omega = 5 \text{ MHz}$ lag, kann man von einer Gleichheit im Rahmen der Fehlertoleranzen sprechen. Die maximale negative Polarisation besitzen beide Kernsorten bei ca. $69,950 \text{ GHz}$.

Die Differenz zwischen der optimalen Frequenz für positive und negative Polarisation beträgt bei beiden Kernsorten etwa 65 MHz und entspricht damit weder dem Doppelten der

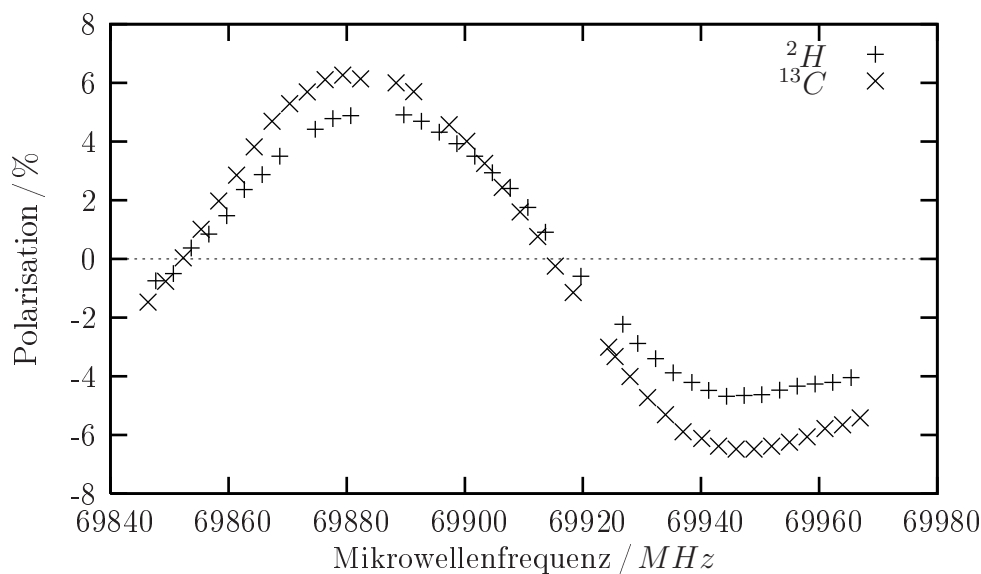


Abbildung 5.6: Frequenzkurve für Deuteronen und ^{13}C .

Larmorfrequenz der Deuteronen ($2 \cdot 16,3 \text{ MHz}$) noch dem der ^{13}C -Kerne ($2 \cdot 26,7 \text{ MHz}$) bei $2,5 \text{ T}$. Der Polarisationsmechanismus wird hier demnach nicht durch den Solid-State-Effekt, sondern durch die Spintemperaturtheorie beschrieben.

Dem Spintemperaturmodell aus Kapitel 2.3.2 zufolge sollte die Differenz zwischen den Polarisationsmaxima auf der Frequenzachse mit der ESR-Linienbreite des Radikals übereinstimmen. Tatsächlich beträgt die Abweichung über 60% und zeigt erneut, dass das anschauliche Modell zwar die Prozesse zumindest in den richtigen Größenordnungen beschreibt, aber keine quantitativen Aussagen zulässt. Zudem ist zu berücksichtigen, dass eine Verformung der Frequenzkurve stattgefunden haben könnte, weil die Kerne während der Messung zu keinem Zeitpunkt vollständig auspolariert waren.

5.2.2 Relaxationsmessung an Deuteronen und ^{13}C

Nachdem das Maximum der negativen Polarisation eindeutig durchlaufen worden ist, wurde die Frequenzkurve bei $69,970 \text{ GHz}$ abgebrochen. Anschließend wurden die Kerne noch ca. 15 min lang mit $69,950 \text{ GHz}$ in negativer Richtung polarisiert (ohne Abbildung), um schließlich die Mikrowellenquelle abzuschalten und die Nukleonen ca. 50 min lang relaxieren zu lassen. Die NMR-Messungen wurden dabei unverändert fortgesetzt.

Unterbricht man die dynamische Polarisation durch Abschalten der Mikrowellen, so fällt der Betrag der Nukleonpolarisation im Magnetfeld exponentiell mit einer Zeitkonstanten τ_{relax} gegen den Wert der TE-Polarisation ab. Für die Bestimmung der Relaxationszeit bei relativ hohen Polarisationen reicht es aus, eine zu Null abfallende Exponentialfunktion anzusetzen:

$$P(t) = P_0 \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau_{relax}}} \quad (5.1)$$

Dabei ist P_0 die Ausgangspolarisation zu einem willkürlich gewählten Zeitpunkt t_0 und τ_{relax} die Relaxationszeit der Kerne, die man durch Anfitzen einer solchen Exponentialfunktion an den Verlauf der Polarisation während der Relaxation bestimmen kann.

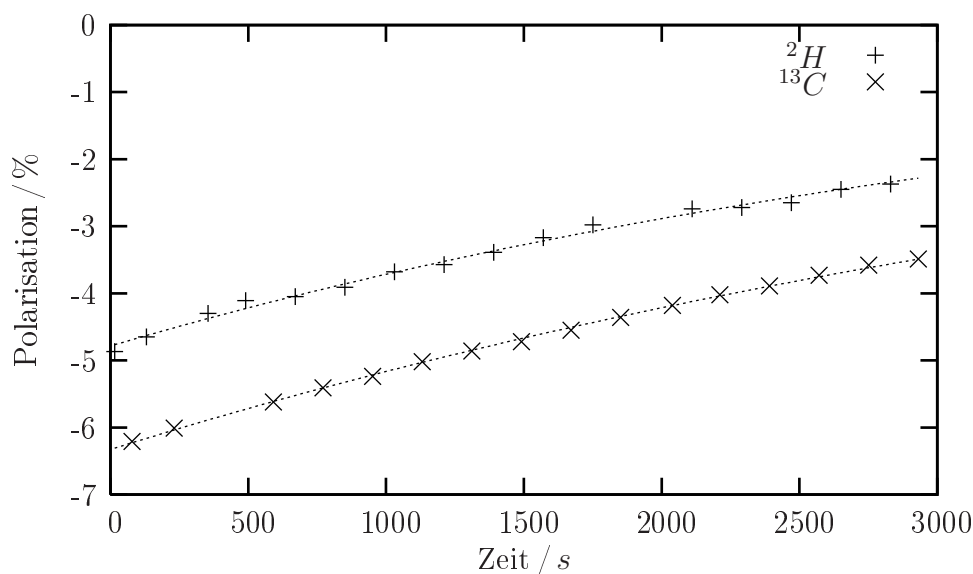


Abbildung 5.7: Relaxationsmessung für Deuteronen und ^{13}C .

Diskussion der Relaxationsmessung

Abbildung (5.7) zeigt die zeitlichen Verläufe der Polarisationen während der Relaxationsphase sowie die angefitzten Exponentialfunktionen. Auffällig ist, dass beide Kernsorten, obwohl sie unter Mikrowelleneinstrahlung gleiche Polarisationsverläufe zeigen, nach Abschalten der Mikrowellen leicht verschieden voneinander relaxieren. So ergibt sich für das Deuteron eine Relaxationszeit von $\tau_d = (3957 \pm 89) \text{ s}$ und für das ^{13}C eine von $\tau_{^{13}\text{C}} = (4924 \pm 37) \text{ s}$.

Dies scheint zunächst im Widerspruch zur Spintemperaturtheorie zu stehen, nach deren Aussagen alle nukleonischen Zeemanreservoirs eine gemeinsame Temperatur besitzen und in thermischem Kontakt mit dem Dipolreservoir der Elektronen stehen. Der Kontakt wird durch die Hyperfeinwechselwirkung hergestellt und sollte demnach auch nach Abschalten der Mikrowellen fortbestehen. Die Tatsache, dass die Kerne trotzdem mit verschiedenen Zeitkonstanten relaxieren, kann von Prozessen verursacht sein, die in der Theorie nicht explizit berücksichtigt werden und muss ihr folglich nicht notwendigerweise widersprechen. Zunächst ist anzumerken, dass die Spintemperaturtheorie – vor allem in der sehr kurzen und auf die Kernaussagen reduzierten Form, in der sie am Anfang dieser Arbeit präsentiert wurde – nicht vollständig ist und nicht alle Wechselwirkungen beschreibt, die zwischen den Kernen und ihrer Umgebung stattfinden. *Während* der dynamischen Polarisation reicht diese Beschreibung jedoch aus, da die Kopplung der Nukleonen an das elektronische Dipolsystem gegenüber anderen Wechselwirkungen dominierend ist [Bor71].

Die kürzere Relaxationszeit des Deuterons kann darin begründet sein, dass es als Spin-1-Teilchen ein elektrisches Quadrupolmoment besitzt, das in Wechselwirkung mit den elektrischen Feldgradienten entlang der chemischen Bindungen steht. Dies stellt eine direkte Kopplung an das Gitter dar – denn nichts anderes sind die chemischen Bindungen – und eröffnet dem Deuteron einen Relaxationskanal, den das ^{13}C nicht besitzt.

Da die einzelnen Relaxationsmöglichkeiten, die sich für ein Kernzeemansystem z. B. aus Wechselwirkungen mit dem Gitter ergeben, stark materialabhängig und somit im Einzelnen schwierig zu erfassen sind, wird in der Literatur ein pauschaler „Leckfaktor“ f eingeführt. Dieser repräsentiert die Gesamtheit aller Relaxationsprozesse, die *nicht* über die Kopplung an das elektronische Dipolsystem ablaufen [AG78], ist in der Regel jedoch quantitativ nicht zu ermitteln.

Das oben beschriebene Phänomen wurde in ähnlicher Weise bereits beim $^{14}\text{NH}_3$ -Target des SMC-Experiments am CERN beobachtet [SMC99]. Auch hier zeigte sich, dass das ^{14}N und die Protonen zunächst bei den gleichen Mikrowellenfrequenzen polarisierten und nach dem Abschalten der Mikrowellen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten relaxierten.

5.2.3 Frequenzkurve für Protonen und ^{13}C

In einer zweiten Messung wurde die oben beschriebene Frequenzkurve erneut aufgenommen. Diesmal wurden allerdings die NMR-Signale der Protonen anstelle der Deuteronen aufgenommen. Um die Polarisationskurve mit der vorherigen Messung vergleichen zu kön-

nen, wurde die Polarisationsfrequenz vom selben Anfangswert ($\omega_0 = 69,815 \text{ GHz}$) an gemessen. Die Frequenz wurde wieder in Schritten von $\Delta\omega = 5 \text{ MHz}$ erhöht, diesmal aber in Zeitabständen von 6 Minuten.

Nachdem beide Kernsorten ihre Polarisationsmaxima offensichtlich durchlaufen haben, wurde die Probe noch einmal für 12 *min* der optimalen Frequenz für die negative Protonenpolarisation und im Anschluss daran für 14 *min* der optimalen Frequenz für die maximale positive ^{13}C -Polarisation ausgesetzt. Danach wurden die Mikrowellen ausgeschaltet und über ca. 90 *min* die Relaxationskurven der Kerne aufgezeichnet. Nachdem die Kerne vollständig relaxiert waren, wurde eine Messung des TE-Signals der Protonen durchgeführt, um mit dessen Hilfe eine Eichung der Polarisation gegen die Flächeneinheiten vorzunehmen. Die Auswertung beginnt mit diesem letzten Schritt des Experiments.

Aufgrund der großen Differenz der Larmorfrequenzen von ^{13}C (26,7 MHz) und Protonen (106,3 MHz) bei 2,5 T war es nicht möglich, den NMR-Schwingkreis für beide Kernsorten über dieselbe Spule abzustimmen. Also wurden die NMR-Signale über zwei separate Spulen aufgenommen: Über eine einzelne, außenliegende Windung aus unisoliertem Draht wurde das Protonen-Signal gemessen und über eine im Probenbehälter liegende, fünfwindige Spule aus isoliertem Draht das Signal des ^{13}C . Damit sie sich untereinander möglichst wenig beeinflussen, mussten die Spulen sowohl zueinander als auch zum Polarisationsfeld senkrecht stehende Magnetfelder erzeugen.



Abbildung 5.8: Der Probenbehälter mit den zwei NMR-Spulen; links die einzelne Windung für die Protonen-NMR, rechts die innenliegende fünfwindige Spule für die ^{13}C -NMR.

Bestimmung der Protonenpolarisation mittels TE-Eichung

Der Proportionalitätsfaktor zwischen den Flächeneinheiten des NMR-Signals und der Polarisation der Protonen konnte bei diesem Experiment mit Hilfe einer TE-Eichung hergeleitet werden, die im Anschluss an die Relaxationsmessung (s. u.) durchgeführt wurde. Um nicht den kompletten Relaxationsvorgang bis hin zur TE-Polarisation abwarten zu müssen, wurde das Magnetfeld für eine kurze Zeit abgeschaltet, um dadurch die Polarisation in der Probe zunächst vollständig zu zerstören. Nach dem erneuten Einschalten des Magnetfeldes stieg die Polarisation asymptotisch gegen die TE-Polarisation. Um den Polarisationsaufbau etwas zu beschleunigen, wurde der Dampfdruck des Heliums im Kryostaten leicht erhöht,

was gleichzeitig eine Erhöhung der Temperatur zu Folge hatte. Diese wurde mit Hilfe eines Thermowiderstands zu $T \simeq 1,48 \text{ K}$ bestimmt. Als sich der Betrag der Flächeneinheiten des NMR-Signals in einem gewissen Rahmen ($\pm 10\%$) nicht mehr änderte, wurde das Experiment abgebrochen.

Die zeitliche Entwicklung der Polarisation kann durch eine Aufbaukurve gemäß

$$P(t) = P_{TE} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_{auf}}}\right) \quad (5.2)$$

beschrieben werden, bei der $P_{TE} = \lim_{t \rightarrow \infty} P(t)$ den Sättigungswert der Polarisation im thermischen Gleichgewicht darstellt. Die Aufbauzeit τ_{auf} beschreibt, wie schnell sich dieser Sättigungswert einstellt; sie ist für dessen Bestimmung jedoch irrelevant. Die Zeitkonstante t_0 berücksichtigt den willkürlich gewählten Ausgangszeitpunkt. Durch Anfitzen einer solchen Funktion an die gemessenen Flächeneinheiten erhält man die TE-Polarisation P_{TE} , die dann mit der entsprechenden Brillouin-Funktion (2.8) für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen gleichgesetzt werden kann.

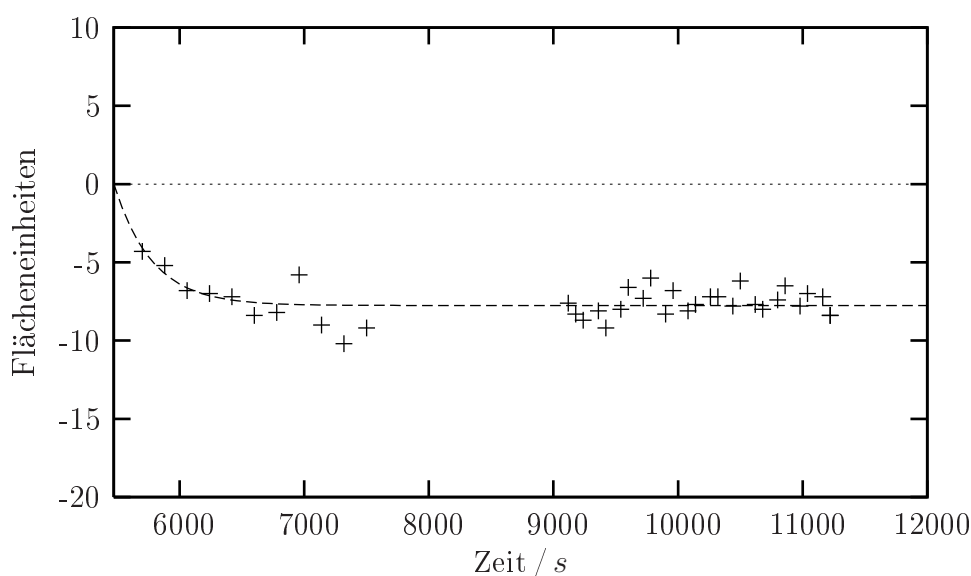


Abbildung 5.9: Bestimmung der TE-Polarisation der Protonen in Flächeneinheiten.

Abbildung (5.9) zeigt die zeitliche Entwicklung der NMR-Signale der Protonen ohne Mikrowelleneinstrahlung sowie die angefitzte Aufbaukurve, mit deren Hilfe die Sättigungspolarisation zu $P_{TE} = (-7,76 \pm 0,17) \text{ FE}$ bestimmt wurde. Die TE-Polarisation der Protonen

ist bei einem Magnetfeld der Stärke $B = 2,5 T$ und einer Temperatur von $T = 1,48 K$ durch $\mathcal{B}_{\frac{1}{2}}(2,5 T; 1,48 K) = 0,176 \%$ gegeben. Das Verhältnis der beiden Größen beträgt $-22,3 \cdot 10^{-3} \%/FE$ und liefert den gesuchten Proportionalitätsfaktor zwischen den Flächeneinheiten der NMR-Signale und der tatsächlichen Polarisierung der Protonen.

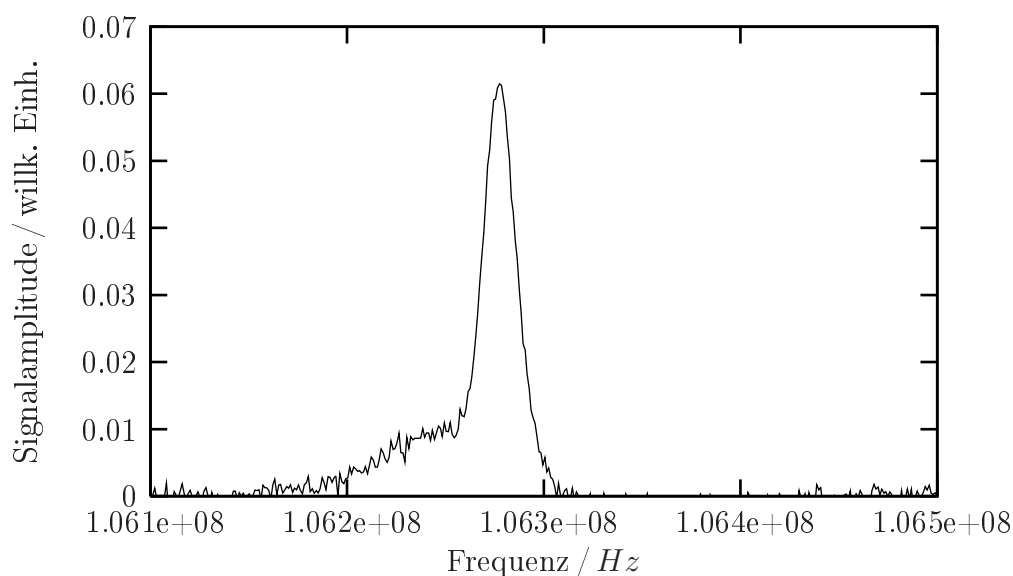


Abbildung 5.10: Resonanzsignal von Protonen in Brenztraubensäure.

Zur Fehlertoleranz der hier angegebenen Polarisationswerte sei Folgendes angemerkt: Abbildung (5.10) zeigt ein typisches Protonensignal, wie es im Laufe dieses Experiment aufgezeichnet wurde. Auffällig ist die ungewöhnliche Signalform, die dadurch zustande kommt, dass sich das Protonensignal – ähnlich wie das Deuteronensignal (siehe Kapitel 5.1) – aus zwei separaten Anteilen zusammensetzt. Das schmalere Signal mit der höheren Amplitude zeigt eine gegenüber dem flacheren, breiteren Signal deutlich verlängerte Relaxationszeit; zudem sind beide Signale um einige Kilohertz gegeneinander verschoben. Die Flächeneinheiten wurden stets über die aus beiden Anteilen zusammengesetzte NMR-Kurve bestimmt. Bei der Ermittlung der TE-Polarisation wurde lange genug abgewartet, bis sich die Signalform augenscheinlich nicht mehr geändert hat. Dies ist jedoch bei einer Frequenzkurve nicht bei jedem einzelnen Schritt möglich, so dass hier – vor allem um den Nulldurchgang der Polarisierung herum – ein signifikanter Fehler eingeflossen sein dürfte. Man könnte den Einfluss dieses Fehlers minimieren, indem man die Mikrowellenfrequenz erst dann um einen weiteren Schritt erhöht, wenn keine Veränderung der Signalform mehr stattfindet.

Bestimmung der ^{13}C -Polarisation

Im thermischen Gleichgewicht wiesen die NMR-Signale der ^{13}C -Kerne ein zu geringes Signal-Rausch-Verhältnis auf, um aus den Flächeneinheiten die TE-Polarisation ermitteln zu können.

Im Gegensatz zur vorherigen Messreihe, bei der von einer gemeinsamen Spintemperatur mit den Deuteronen ausgegangen wurde, kann die ^{13}C -Polarisation bei diesem Experiment auch nicht aus der Protonenpolarisation abgeleitet werden: Die ^{13}C -Larmorfrequenz stimmt von der Größenordnung her ungefähr mit der dipolaren Breite der Zeemanbänder der Radikalelektronen überein, so dass hier eine Ankopplung des nukleonischen Zeemanreservoirs an das elektronische Dipolreservoir stattfinden kann. Bei den Protonen kann diese Kopplung aufgrund der sehr viel höheren Larmorfrequenz nicht stattfinden; folglich kann sich auch keine gemeinsame Spintemperatur mit dem ^{13}C -Zeemanreservoir einstellen.

Weil die Rahmenbedingungen dieser Messreihe jedoch (fast) identisch mit denen des vorherigen Experiments waren, kann man davon ausgehen, dass sich in beiden Fällen dieselbe Maximalpolarisation des ^{13}C eingestellt hat. Im vorangegangenen Experiment überdeckte das maximale ^{13}C -NMR-Signal ca. 1000 Flächeneinheiten und entsprach einer Polarisation von etwa 6,2%. In diesem Experiment bringt es das maximale ^{13}C -Signal auf ca. 450 Flächeneinheiten, wobei die Abweichung um den groben Faktor 2 der – verglichen mit dem vorherigen Experiment – völlig veränderten Spulenkonfiguration zugeschrieben wird. Unter der Voraussetzung, dass die enorme Abweichung tatsächlich ausschließlich apparative Ursachen hat, erhält man für diese Messreihe den Proportionalitätsfaktor $-13,9 \cdot 10^{-3} \% / FE$ zwischen den Flächeneinheiten der NMR-Signale und der Polarisation.

Insbesondere an dieser Stelle gilt, dass die mit Hilfe dieses Faktors aus den Flächeneinheiten bestimmten Polarisationswerte lediglich qualitativer Natur sind und keine präzisen Aussagen über die tatsächliche Polarisation der Nukleonen treffen.

Diskussion der Frequenzkurve

Abbildung (5.11) zeigt die Entwicklung der Protonen- und ^{13}C -Polarisationen in Abhängigkeit von der Mikrowellenfrequenz. Der Verlauf der ^{13}C -Polarisation stimmt in guter Näherung mit dem aus der letzten Messung bekannten Bild überein. Man erhält ein Polarisationsmaximum bei ca. $69,840\text{ GHz}$ mit etwa 6% Polarisation und ein Minimum bei ca. $69,905\text{ GHz}$. Zu höheren Frequenzen hin beginnen die ^{13}C -Kerne bereits zu relaxieren. Das Frequenzintervall zwischen den Extrema beträgt auch hier ca. $(65 \pm 5)\text{ MHz}$. Die Verschiebung der Maxima auf der Frequenzachse um ca. -40 MHz gegenüber der vorherigen

rigen Messung liegt – bezogen auf die Elektronenlarmorfrequenz – im Promillebereich und ist auf ein geringfügig schwächeres Magnetfeld am Probenort zurückzuführen. Dies könnte z. B. durch Hysteresiseffekte des Magneten oder einen minimal abweichenden Magnetstrom verursacht worden sein.

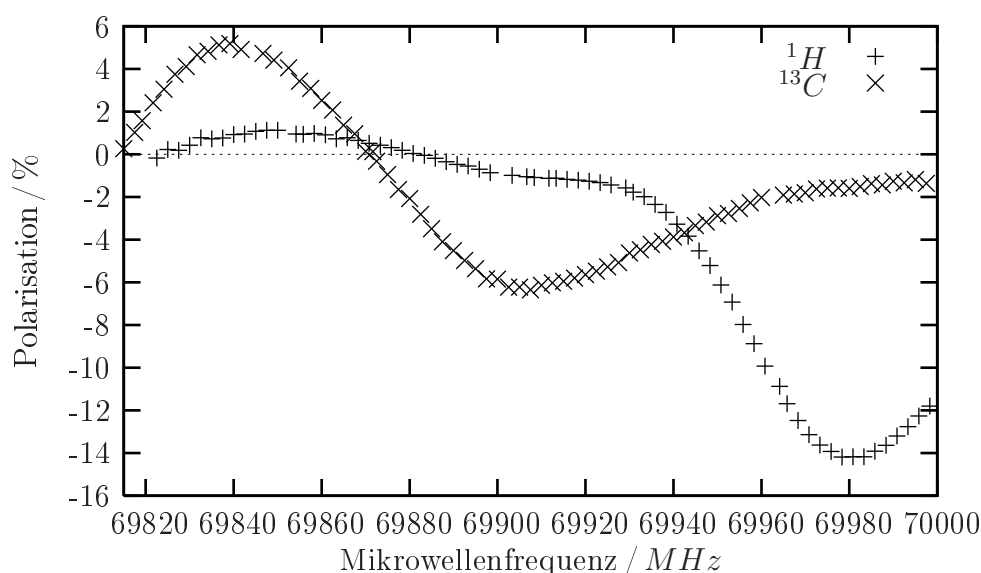


Abbildung 5.11: Frequenzkurve für Protonen und ^{13}C .

In demselben Frequenzbereich, in dem die ^{13}C -Kerne gemäß der Spintemperaturtheorie polarisieren, zeigt sich auch bei der Protonenpolarisation eine kleine Erhöhung in der Größenordnung von etwa 1 %. Dies ist auf einen Spintemperatureffekt, das „Thermal Mixing“, zurückzuführen. Analog zu den ^{13}C -Kernen findet in diesem Frequenzbereich eine Kopplung des Protonenzeemanreservoirs an das elektronische Dipolreservoir statt. Diese ist jedoch aufgrund der großen Differenz zwischen der Larmorfrequenz der Protonen und der dipolaren Breite der Zeemanbänder der Radikalelektronen nur sehr schwach.

Zu höheren Frequenzen hin zeigt sich ganz klar der Solid-State-Effekt als dominierender Polarisationsmechanismus. Die Polarisation verzeichnet einen steilen Abfall bis zu einem Minimum bei ca. $69,980\text{ GHz}$ mit einer maximalen negativen Polarisation von etwa 14 %. Das Frequenzintervall zwischen dem Maximum und dem Nulldurchgang beträgt ca. 100 MHz und entspricht damit bis auf eine geringe Abweichung – die jedoch in der Größenordnung der Frequenzschrittweite liegt – der Protonenlarmorfrequenz von $\omega_p = 106,3\text{ MHz}$ bei $B = 2,5\text{ T}$. Das Maximum der positiven Polarisation bei kleineren Mikrowellenfrequenzen wurde während dieses Experiments nicht gemessen.

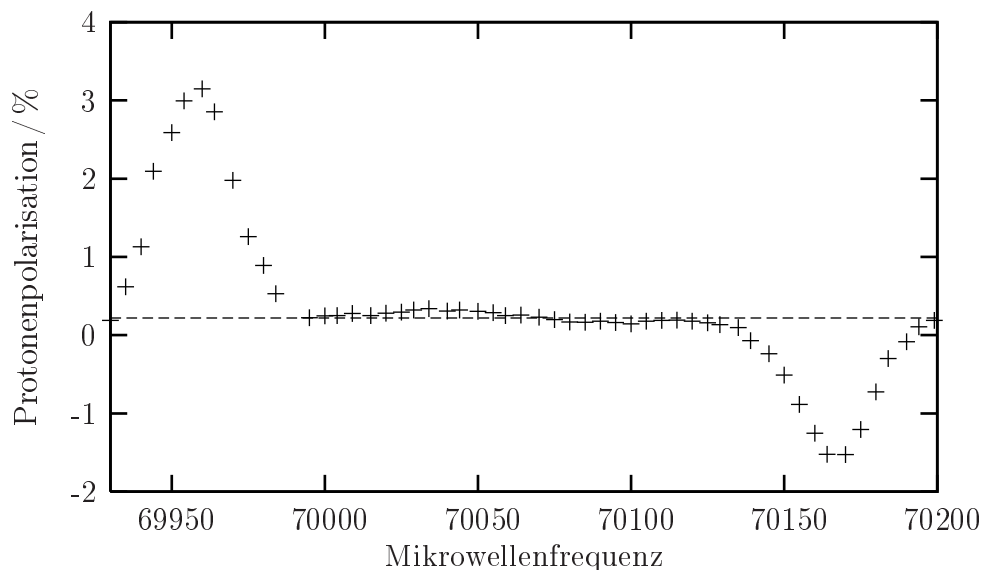


Abbildung 5.12: Frequenzkurve für Protonen in trityl-dotiertem Propandiol. Die waagerechte Gerade auf der Höhe von 0,22 % zeigt die TE-Polarisation der Protonen an. Quelle: [GMR02].

In Abbildung (5.12) ist eine Frequenzkurve für Protonen in Propandiol ($C_3H_8O_2$) – dotiert mit dem Tritylradikal *OX063* – zu sehen, bei der ein ähnliches Polarisationsverhalten beobachtet wurde. Anhand der beiden Polarisationsmaxima erkennt man den Solid-State-Effekt als dominierenden Polarisationsmechanismus. Das Frequenzintervall zwischen den Maxima entspricht genau dem Doppelten der Protonenlarmorfrequenz. Andererseits ist aber auch hier eine schwache Erhöhung der Polarisation um das Zentrum der Elektronenresonanz zu erkennen. Dieser Effekt wird dem Thermal Mixing zugesprochen und kann als Indikator für eine Art „Wärmeleck“ zwischen dem nukleonischen Zeemanreservoir und dem elektronischen Dipolreservoir interpretiert werden [GMR02].

Verglichen mit den Protonen in der Brenztraubensäure fällt die Polarisationserhöhung um die Elektronenresonanz beim Propandiol deutlich geringer aus. Dies lässt die Vermutung zu, dass in der Säure neben dem Thermal Mixing auch eine direkte Spin-Spin-Kopplung der Protonen an die ^{13}C -Kerne stattfindet. In Propandiol wäre dieser Effekt hingegen – aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung des Kohlenstoffs – nicht wahrnehmbar.

Die Ursache für die unterschiedlichen Maximalpolarisationen der Protonen in den beiden Substanzen ist nicht weiter untersucht worden.

5.2.4 Relaxationsmessung an Protonen und ^{13}C

In Abbildung (5.13) sind die zeitlichen Verläufe der Protonen- und ^{13}C -Polarisation nach dem Abschalten der Mikrowellen nach etwa 1500 s zu erkennen.

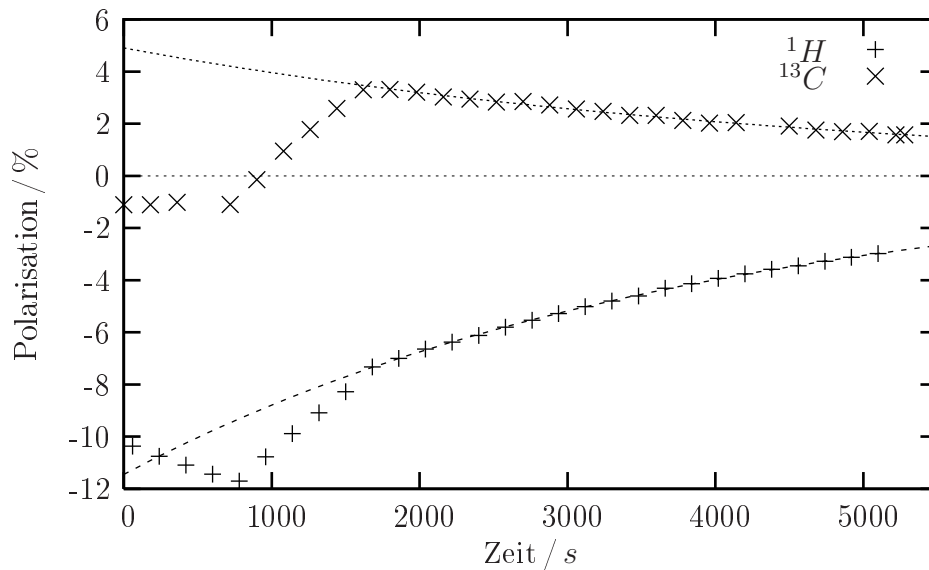


Abbildung 5.13: Relaxationsmessung für Protonen und ^{13}C .

Die Relaxationszeit des ^{13}C beträgt $\tau_{^{13}\text{C}} = (4654 \pm 99) \text{ s}$ und entspricht damit in guter Näherung dem Wert aus der vorherigen Messung. Die Abweichung von ca. 6% kann durch die um etwa $0,5 \text{ K}$ erhöhte Temperatur im Kryostaten bei diesem Experiment verursacht worden sein. Für die Protonen erhält man eine Relaxationszeit von $\tau_p = (3785 \pm 16) \text{ s}$.

Vor dem Abschalten der Mikrowellen wurde die Probe für ca. 12 min mit einer Mikrowellenfrequenz von $69,980 \text{ GHz}$ bestrahlt, wodurch sich die Protonenpolarisation von $-10,4 \%$ auf $-11,7 \%$ erhöhte. Die ^{13}C -Polarisation verblieb währenddessen konstant bei $(-1,1 \pm 0,1) \%$. Anschließend wurde die Mikrowellenfrequenz für weitere 14 min auf $69,835 \text{ GHz}$ geändert, was einen Anstieg der ^{13}C -Polarisation von $-1,1 \%$ auf $+3,3 \%$ bewirkte. Auffällig ist, dass sich hierbei auch die Protonenpolarisation in die gleiche Richtung entwickelte und von $-11,7 \%$ auf $-7,3 \%$ zurückfiel. Die Zeitkonstante dieser Entwicklung beträgt $\tau_p = (1995 \pm 66) \text{ s}$ und ist damit nur etwa halb so groß wie die der ungestörten Relaxation.

Diskussion der Relaxationsmessung

Auch anhand dieser Relaxationsmessung werden die verschiedenen Polarisationsmechanismen, denen die beiden Kernsorten unterliegen, deutlich. Bei der Bestrahlung mit der optimalen Polarisationsfrequenz $\omega_e + \omega_p$ für die Protonen bleibt die ^{13}C -Polarisation unverändert. Die Frequenz ist zu hoch, um eine Wechselwirkung der ^{13}C -Kerne mit den Radikalelektronen anzuregen. Bei den Protonen hingegen werden genau die Dipolübergänge induziert, die zu einer Erhöhung des Polarisationsgrads führen.

Die optimale Polarisationsfrequenz für das ^{13}C ist diejenige, bei der das elektronische Dipolreservoir am effektivsten gekühlt wird. Aufgrund seiner – wenn auch schwachen – Kopplung hieran zeigt auch das Protonenzeemanreservoir eine geringfügige Änderung seiner Temperatur. Dies führt dazu, dass die Relaxation der Protonen von einem positiven Polarisationsprozess überlagert wird, so dass die negative Polarisierung der Protonen insgesamt schneller abfällt, als während der ungestörten Relaxation.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der Vergangenheit fanden immer wieder Methoden und Konzepte aus der physikalischen Grundlagenforschung eine Anwendung in der Medizin. Man denke an prominente Beispiele, wie die Röntgendiagnostik, die Computertomographie (CT) oder Bestrahlungstherapien mit ionisierender Strahlung.

Auch im Bereich der modernen, protonenunabhängigen Magnetresonanz- bzw. Kernspintomographie (MRT) überschneiden sich die Forschungsinteressen der Medizin mit denen der experimentellen Kern- und Teilchenphysik: In beiden Forschungsgebieten werden Atomkerne mittels der DNP polarisiert. Das gemeinsame Ziel ist eine Optimierung zu möglichst hohen Polarisierungen hin, um auf der einen Seite eine kontrastreiche Abbildung von krankem Gewebe und auf der anderen Seite ein Targetmaterial mit bestmöglichen Eigenschaften – d. h. einer möglichst hohen *figure of merit* (vgl. Gleichung 1.6) – zu erhalten. Einen weiteren Berührungspunkt stellt das Messprinzip der kernmagnetischen Resonanz (NMR) dar. Bei teilchenphysikalischen Experimenten erfolgt hiermit die Messung der Nukleonpolarisation, während die gepulste NMR die Grundlage der bildgebenden Kernspintomographie ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Polarisationsseigenschaften der Nukleonen in teilweise deuterierter Brenztraubensäure studiert. Sie nimmt eine Schlüsselfunktion im Kohlenhydratstoffwechsel lebender Zellen ein und eignet sich zudem als ein Indikator für eine mögliche Tumorbildung in Gewebe. Die Motivation für das Anfertigen dieser Arbeit lag somit nicht darin, die Substanz für die Verwendung als polarisiertes Festkörpertarget in teilchenphysikalischen Experimenten zu optimieren, sondern sie im Hinblick auf einen möglichen Einsatz für die MRT-Diagnostik am Menschen zu studieren.

Es galt herauszufinden, welche Polarisationsmechanismen für die einzelnen Kerne in dem Molekül dominierend sind, in welcher Größenordnung die Kerne bei einer Radikalkonzentration von $9 \cdot 10^{18} e^-/cm^3$ polarisieren und mit welchen Zeitkonstanten sie relaxieren. Eine weitere Fragestellung bestand darin, die Form des Deuteronenresonanzsignals in der Brenztraubensäure zu deuten bzw. die intramolekularen Kräfte soweit zu verstehen, dass eine plausible Interpretation der Signalform möglich wird.

Zu Letzterem kann man zusammenfassend sagen, dass die – z.B. im Vergleich mit D-Butanol – ungewöhnlich erscheinende Aufspaltung der Signalbestandteile und das umgekehrte Spitzenverhältnis des äußeren und des inneren Teilsignals höchstwahrscheinlich durch die stark „elektronenziehenden“ Effekte der Sauerstoffdoppelbindungen in dem Molekül hervorgerufen werden. Die Abweichung des Flächenverhältnisses der Signalanteile von dem Verhältnis der jeweiligen Bindungen ist auf eine Ungleichverteilung der Deuteronen auf die beiden Bindungstypen im Molekül zurückzuführen.

Als Ergebnis der Frequenzkurven und der Relaxationsmessungen lässt sich zusammenfassen, dass die Deuteronen und die ^{13}C -Kerne in der Brenztraubensäure gemäß der Spintemperaturtheorie polarisieren, während die Protonenpolarisation vom Solid-State-Effekt dominiert wird. Im Rahmen der Messungen der Frequenzkurven wurden Maximalpolarisationen von ca. 5% bzw. 6% für die Deuteronen und ^{13}C -Kerne sowie ca. 14% für die Protonen gemessen. Mit etwas höheren Werten ist zu rechnen, wenn man die Kerne bei den ermittelten Mikrowellenfrequenzen über einen längeren Zeitraum auspolarisiert.

Die Relaxationsmessungen unterstreichen die Aussagen über die Polarisationsmechanismen. Der gegenüber den ^{13}C -Kernen leicht beschleunigte Abfall der Deuteronenpolarisation lässt sich über deren Quadrupolkopplung an das Bindungsgitter begründen. Das Abklingen der Protonenpolarisation wird durch entgegengerichtetes Polarisieren der ^{13}C -Kerne beschleunigt, was einerseits auf das – wenn auch schwache – Thermal Mixing mit dem elektronischen Dipolreservoir zurückzuführen ist. Andererseits sind auch direkte Dipolwechselwirkungen der Protonen mit den ^{13}C -Kernen nicht auszuschließen.

Der Ursprung der Deuteronensignalform ist – bis auf einige in dieser Arbeit getroffene Annahmen – immer noch nicht vollständig verstanden. Weiteren Aufschluss können Vergleichsmessungen mit chemisch verwandten Substanzen, wie z. B. Essigsäure oder Propionsäure, liefern, mit deren Hilfe man nach dem „Ausschlussverfahren“ den Einfluss einzelner Molekülgruppen auf die Signalform studieren kann. Leider ist es in bisherigen Versuchen nicht

gelungen, deuterierte Ameisen- bzw. Essigsäure amorph einzufrieren, um sie dynamisch zu polarisieren und entsprechende Signale aufzunehmen.

Für ein weiterführendes Studium der dynamischen Nukleonenpolarisation in Brenztraubensäure sollten Messungen bei noch tieferen Temperaturen und stärkeren Magnetfeldern in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischkryostaten durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang sind auch temperatur- und magnetfeldabhängige Polarisationsmessreihen von Interesse.

Des Weiteren ist der Einfluss der Radikalkonzentration sowie derjenige von radikalspezifischen Größen, wie der Breite der ESR-Linie oder der elektronischen Relaxationszeit, von Interesse. Brenztraubensäure ist allerdings eine stark polare Substanz, so dass einige Radikale aufgrund der geringen Löslichkeit bereits von vornherein für diesen Vergleich ausscheiden (vgl. Kapitel 4.2).

Für die medizinische Anwendung ist insbesondere die protonierte und ^{13}C -markierte Brenztraubensäure von Relevanz. Das Ziel weiterer Versuchsreihen wird es sein, diese Substanz im Hinblick auf die maximale ^{13}C -Polarisation sowie eine Erhöhung der nukleonischen Relaxationszeit in der flüssigen Phase zu optimieren.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Orientierungsmöglichkeiten für einen Drehimpuls mit $j = 2$	9
2.2	TE-Polarisation in Abhängigkeit von der Temperatur	11
2.3	Schema des Solid State Effekts	13
2.4	Besetzungszahlverteilungen der Elektronen in der Spintemperaturtheorie .	15
2.5	Blockschaltbild des 4He -Verdampferkryostaten SOPHIE	17
3.1	Schematische Darstellung des NMR-Aufbaus	19
3.2	Wahrscheinlichkeit eines Kernzeemanübergangs	21
3.3	Deuteronenresonanz mit der gepulsten NMR	25
3.4	^{13}C -Magnetresonanzaufnahme einer Ratte	28
3.5	Energieniveaus des Deuteronenspinsystems	31
4.1	Strukturformel von Brenztraubensäure	35
4.2	Strukturformel von ATP	36
4.3	Schematische Darstellung des Kohlenhydrat-Stoffwechsels	38
4.4	Dimerisierung von Brenztraubensäure	39
4.5	Keto-Enol-Tautomerie	41
4.6	ESR-Linie des Radikals <i>AH111 501</i> im V-Band bei $2,5 T$	42
4.7	Strukturformel des Tritylradikals <i>AH111 501</i>	43
5.1	Deuteronensignal in Brenztraubensäure	46
5.2	Deuteronensignal in D-Butanol	48
5.3	Zerlegung des Deuteronensignals in Brenztraubensäure	50
5.4	Vergleich der Asymmetriemethode mit den Flächeneinheiten	53
5.5	Bestimmung der ^{13}C -Polarisation aus der 2H -Spintemperatur	55
5.6	Frequenzkurve für Deuteronen und ^{13}C	56
5.7	Relaxationsmessung für Deuteronen und ^{13}C	57
5.8	Probenbehälter mit zwei NMR-Spulen	59

5.9	Bestimmung der TE-Polarisation der Protonen in Flächeneinheiten	60
5.10	Resonanzsignal von Protonen in Brenztraubensäure	61
5.11	Frequenzkurve für Protonen und ^{13}C	63
5.12	Frequenzkurve für Protonen in Propandiol	64
5.13	Relaxationsmessung für Protonen und ^{13}C	65

Tabellenverzeichnis

2.1	Spin, g-Faktor, Magneton und Larmorfrequenz einiger Teilchen	8
4.1	Massendichte, Schmelz- und Siedepunkt verschiedener Substanzen ähnlicher Molmasse	40

Literaturverzeichnis

- [AG78] ABRAGAM, A. und M. GOLDMAN: *Principles of Dynamic nuclear polarisation*. Reports on Progress in Physics, 41:395–467, März 1978.
- [ALWE⁺04] ARDENKJÆR-LARSEN, J. H., J. WOLBER, F. ELLNER, B. FRIDLUND, A. GRAM, H. JÓHANNESSON, G. HANSSON, L. H. HANSSON, M. H. LERCHE, S. MÅNSSON, R. SERVIN, M. THANING und K. GOLMAN: *Generating highly polarized nuclear spins in solution using dynamic nuclear polarization*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 526:173–181, Juni 2004.
- [Bor71] BORGHINI, M.: *Mechanisms of Nuclear Dynamic Polarization by Electron-Nucleus Dipolar Coupling*. In: SHAPIRO, G. (Herausgeber): *Proceedings of the second International Conference on Polarized Targets*, Seiten 1–32, Berkeley, 1971.
- [BTS03] BERG, J. M., J. L. TYMOCZKO und L. STRYER: *Biochemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 5. Auflage, 2003.
- [Dem00] DEMTRÖDER, W.: *Atome, Moleküle und Festkörper*, Band 3 der Reihe *Experimentalphysik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Auflage, 2000.
- [Dö00] DÖSSEL, O.: *Bildgebende Verfahren in der Medizin*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [Dul96] DULYA, CH. M.: *The Polarization of Deuterons in Butanol and of Nitrogen Nuclei in Ammonia*. Dissertation, University of California, 1996.
- [EGH⁺96] EBERT, M., T. GROSSMANN, W. HEIL, E. W. OTTEN, R. SURKAU, M. LEDUC, P. BACHERT, M. V. KNOPP, L. R. SCHAD und M. THELEN: *Nuclear*

magnetic resonance imaging with hyperpolarized ^3He . The Lancet, 347:1297–1299, 1996.

- [GALP⁺03] GOLMAN, K., J. H. ARDENKJÆR-LARSEN, J. ST. PETERSSON, S. MÅNSSON und I. LEUNACH: *Molecular imaging with endogenous substances.* Proceedings of the National Academy of Science, 100:10435–10439, September 2003.
- [GHH⁺04] GOERTZ, ST., J. HARMSSEN, J. HECKMANN, CH. HESS, W. MEYER, E. RADTKE und G. REICHERZ: *Highest polarizations in deuterated compounds.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 526:43–52, Juni 2004.
- [GMR02] GOERTZ, ST., W. MEYER und G. REICHERZ: *Polarized H, D and ^3He Targets for Particle Physics Experiments.* Progress in Particle and Nuclear Physics, 49:403–489, August 2002.
- [Goe02] GOERTZ, ST.: *Spintemperatur und magnetische Resonanz verdünnter elektronischer Systeme – Ein Weg zur Optimierung polarisierbarer Festkörper-Targetmaterialien.* Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum, April 2002.
- [Har97] HARMSSEN, J.: *Ein ^4He -Verdampfer-Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets.* Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Januar 1997.
- [Har02] HARMSSEN, J.: *Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Butanol- d_{10} als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente.* Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Januar 2002.
- [Hec04] HECKMANN, J.: *Elektronenspinresonanz polarisierbarer Festkörper-Targetmaterialien bei 2.5 T.* Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, November 2004.
- [Heß05] HESS, CH.: *Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets.* Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, März 2005.
- [HST77] HARATA, K., N. SAKABE und J. TANAKA: *Pyruvic Acid.* Acta Crystallographica, 33:210–212, Januar 1977.

- [Joh00] JOHN, A. P.: *Washington D.C. Talk*. News for Patients, Caregivers and Physicians, 1, Winter 2000. <http://www.apjohncancerinstitute.org/newsletter-old2.htm>.
- [Kre88] KRESTEL, E.: *Bildgebende Systeme für die medizinische Diagnostik*. Siemens Aktiengesellschaft, Berlin, München, 2. Auflage, 1988.
- [LML⁺01] LEE, M.-S., E.-J. MOON, S.-W. LEE, M. S. KIM, K.-W. KIM und Y.-J. KIM: *Angiogenic Activity of Pyruvic Acid in in Vivo and in Vitro Angiogenesis Models*. Cancer Research, 61:3290–3293, April 2001.
- [LP97] LÖFFLER, G. und P. E. PETRIDES: *Biochemie und Pathobiochemie*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 5. Auflage, 1997.
- [Mor01] MORTIMER, CH. E.: *Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 7. Auflage, 2001.
- [PRSZ97] POVH, B., K. RITH, CH. SCHOLZ und F. ZETSCHKE: *Teilchen und Kerne*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 4. Auflage, 1997.
- [Rei94] REICHERZ, G.: *Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets*. Dissertation, Universität Bonn, Mai 1994.
- [RPS03] REIMER, P., P. M. PARIZEL und F.-A. STICHNOTH: *Klinische MR-Bildgebung*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Auflage, 2003.
- [SB02] SCHLEGEL, W. und J. BILLE: *Medizinische Strahlenphysik*, Band 2 der Reihe *Medizinische Physik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [Sch06] SCHIEMANN, M.: *Polarisationsmessungen an mit Trityl-Radikalen dotiertem D-Butanol*. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, September 2006.
- [SMC99] SPIN MUON COLLABORATION, THE: *The polarized double cell target of the SMC*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 437:23–67, 1999.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Menschen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke ganz besonders Herrn Prof. Dr. Werner Meyer für die Ermöglichung dieser Arbeit, für das herausfordernde Thema und die fachliche Unterstützung.

Mein Dank gilt außerdem der gesamten Bochumer PT-Gruppe: Herrn Dr. Gerhard Reichertz für die Unterstützung „vor Ort“ im Labor und bei der Auswertung der Experimente; den Herren Dr. Jörg Heckmann und Dr. Eric Radtke für das Lesen der Manuskripte inklusive Korrekturen und Anregungen; Christian Heß für die „Aha!“-Momente im Zusammenhang mit der gepulsten NMR sowie PD Dr. Stefan Goertz für die geduldigen und aufschlussreichen Telefonate.

Meinen Bürokollegen Martin und Patrick danke ich für das freundliche Miteinander und die vielen fachlichen und außerfachlichen Gespräche.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Frau Sabrina danken, die mir durch ihr Vertrauen in mich stets Kraft und Zuversicht geschenkt hat.

