

RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

**Untersuchung der magnetfeldabhängigen
dynamischen Kernspin-Polarisation
von chemisch dotiertem deuterisierten Butanol**

Diplomarbeit
am Fachbereich Experimentalphysik I
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Markus Große-Stoltenberg

Bochum, Juli 1998

Referent : Prof. Dr. W. Meyer, Inst. f. Experimentalphysik I der RUB
Korreferent : Prof. Dr. H. Koch, Inst. f. Experimentalphysik I der RUB

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
1 Polarisationsmechanismen	5
1.1 Natürliche Polarisation	5
1.2 Resonanzsignalform von deuterisiertem Butanol	8
1.3 Dynamische Polarisation	13
1.3.1 Solid State Effect	13
1.3.2 Differential Solid State Effekt	15
1.3.3 Equal Spin Temperature Theorie	16
2 Experimenteller Aufbau des polarisierten Targets	19
2.1 Das Mikrowellensystem	20
2.1.1 Die Mikrowellengeneratoren	21
2.1.1.1 Die 70 GHz IMPATT-Diode	21
2.1.1.2 Die Phase-Lock-Loop Elektronik	21
2.1.1.3 Die 56 GHz IMPATT-Diode	22
2.1.1.4 Leistungsmessung der 56 GHz IMPATT-Diode	22
2.1.2 Das Leistungsproblem	26
2.1.3 Einsatz in der Messung	27
2.2 Das Deuteron als Neutronentarget	28
2.3 Das NMR-System	29
2.3.1 Polarisationsbestimmung	30
2.3.1.1 Polarisationsberechnung über das R-Verhältnis	30
2.3.1.2 Polarisationsbestimmung über Flächeneinheiten	32
2.3.1.3 Fit-Methode	32
2.4 Tieftemperaturerzeugung	33
2.4.1 ⁴ He-Verdampferkryostat	33
2.5 Das Target	36
2.5.1 Die Wahl des Targetmaterials	37
2.5.2 Targetherstellung	39
2.5.3 Einfrierprozeß	40
2.5.4 Targetbehälter und Schwingkreisspule	43
3 Die Polarisations-Vergleichsmessung	44
3.1 Bekannte Meßergebnisse	44
3.2 Frequenzabhängigkeit der Polarisation	45
3.3 Maximalpolarisation	47
3.4 Aufbau- und Relaxationszeiten	50
3.5 Spindiffusion, Kopplungsmechanismen und mögliche Ursachen für das anomale Polarisationsverhalten deuterisierten Butanols	52
3.5.1 Kopplungsmechanismen und Spindiffusion	52
3.5.2 Spindiffusion bei Verschiebung der Kernlarmorfrequenz	53
3.5.2.1 Spindiffusion in amorphen Festkörpern	53
3.5.2.2 Spindiffusion in monokristallinen Festkörpern	54
3.5.2.3 Einflüsse von Fremdsubstanzen auf die Spindiffusion	55
3.5.3 Zusätzliche Relaxationskanäle	56
3.5.4 Ein thermodynamischer Ansatz	56
4 Zusammenfassung und Ausblick	59

	2
5 Anhang _____	61
5.1 Messung der Magnetfeldhomogenität des normalleitenden Bochumer C-Magneten _	61
5.2 Elektronenspinresonanz-Signale _____	66
Literaturverzeichnis _____	68
Verzeichnis der Abbildungen _____	71
Verzeichnis der Tabellen _____	72

Einleitung

Die heute anerkannte Vorstellung vom Aufbau der Materie wird durch das sogenannte Standardmodell beschrieben. Viele Erkenntnisse, die das Fundament dieses Modells bilden und das Verständnis teilchenphysikalischer Reaktionen ermöglichen, wurden durch Wechselwirkung hochenergetischer Teilchen gewonnen. Um spinabhängige Effekte dieser Teilchenwechselwirkungen berücksichtigen zu können bedient man sich u. a. polarisierter Festkörpertargets. So wurden durch tiefinelastische Streuung an polarisierten Festkörpertargets die spinabhängigen Strukturfunktionen der Nukleonen untersucht (NA 47 Experiment der SMC¹, E 143 / E 155 Experimente am SLAC²). Ein weiteres aktuelles Ziel ist die Bestimmung der genauen Spinverteilung auf die Konstituenten des Nukleons. Aktuelle Experimente die sich dieser Problematik annehmen sind das GDH-Experiment, welches Aufschluß über die Gültigkeit der Gerasimov-Drell-Hearn-Summenregel liefern soll und das derzeit in Vorbereitung begriffene COMPASS³-Experiment, dessen Ziel es ist, den Anteil des Gluonenspins am Nukleonenspin zu bestimmen.

Das Hauptforschungsgebiet der Bochumer PT⁴-Gruppe ist die Entwicklung und Optimierung von renomierten und neuen Targetmaterialien sowie die entsprechende experimentelle Umsetzung für den Einsatz in Streu- und Produktionsexperimenten, welche zur Untersuchung o. g. spinabhängiger Effekte dienen. Um eine hohe Qualität der Meßergebnisse von Untersuchungen mittels tiefinelastischer Streuung zu gewährleisten und um mit einem Minimum an Strahlzeit zum gewünschten Ergebnis zu gelangen, ist eines der Ziele Targets herzustellen, die sich unter anderem durch einen sehr hohen Polarisationsgrad auszeichnen.

Um hohe Nukleonenpolarisationen zu ermöglichen, bedient man sich vorwiegend der sogenannten dynamischen Polarisation.

Bei einer Voruntersuchung für das am CERN durchgeführte NA 47 Experiment der SMC, in der das geeignetste Targetmaterial für dieses Experiment gefunden werden sollte, zeigte sich bei Messungen der Deuteronen-Polarisation in jeweils mit EDDBA⁵-dotiertem deuterisierten Butanol und Propandiol unter Verwendung verschiedener Magnetfelder ein anomales Polarisationsverhalten [Tr⁺90]. Entgegen der Vorstellungen der gebräuchlichen dynamischen Polarisationstheorien, führte oberhalb von 2.5 T die Verwendung stärkerer Magnetfelder zu niedrigeren Polarisationsergebnissen. Bei weiteren Untersuchungen der Bonner PT-Gruppe zeigte TEMPO⁶-dotiertes D-Butanol⁷ ein ähnliches Verhalten.

Das Thema dieser Arbeit ist, die bisher zu diesem Sachverhalt bekannten Ergebnisse um Meßpunkte bei einer niedrigeren Magnetfeldstärke von 2.0 T zu erweitern und einen Vergleich zwischen Maximalpolarisationen bei 2.0 T und

¹ Spin Myon Collaboration

² Stanford Linear ACcellerator

³ COmmon Muon and Proton Apparatus for Structure and Spektroskopy

⁴ Polarisiertes Target

⁵ Natrium bis[2-Ethyl-2-Hydroxyutyrato(2-)]-oxochromat(V)monohydrat in perdeuterierter Form

⁶ 2,2,6,6-TEtraMethyl-Piperidin-1-Oxyl

⁷ 1-Butanol D10

2.5 T zu ermöglichen. Dies ist nicht nur interessant unter dem Gesichtspunkt die Magnetfeldstärke zu finden, bei welcher sich maximale Kernspin-Polarisationen für diese Art von Target erreichen lassen. Durch weitere Meßpunkte könnte sich auch die Möglichkeit ergeben, einem Erklärungsansatz für dieses Phänomen zu finden. Aus daraus resultierenden, fortlaufenden Untersuchungen könnte man zum Verständnis der verantwortlichen Mechanismen gelangen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil werden Polarisationsmechanismen anhand mehrerer Modelle vorgestellt und kurz erklärt. Der darauffolgende Teil bezieht sich auf die experimentellen Aufbauten des Bochumer Polarisierten Targets SOPHIE⁸, wobei der Schwerpunkt auf für dieses Experiment relevanten Besonderheiten liegt. Besonderes Augenmerk fällt hier auf die Anforderungen der NMR⁹ und des Mikrowellensystems an die Targetkonfiguration, sowie Untersuchungen, die zu einer diesbezüglichen Optimierung führten.

Im dritten Teil werden die erlangten Ergebnissen sowie deren Analyse und mögliche Erklärungsansätze für das anomale Polarisationsverhalten von chemisch dotierten deuterisierten Alkoholen vorgestellt.

⁸ Spin Orientation Physics Investigation Equipment

⁹ Nuclear Magnetic Resonance

1 Polarisationsmechanismen

Die Polarisation läßt sich zunächst, nach den entsprechenden Erzeugungsmechanismen, in natürliche und dynamische Polarisation unterteilen. Die wichtigsten Grundlagen der Polarisationstheorie seien zu Beginn kurz erklärt.

1.1 Natürliche Polarisation

Auf ein Spinsystem \vec{I} in einem Festkörper wirke ein starkes Magnetfeld \vec{B} in z-Richtung. Dies hat eine Zeemanaufspaltung der Energiezustände zur Folge. Die Energiezustände der Spins lassen sich durch einen Hamiltonoperator beschreiben:

$$H_{IZ} := -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g_i \cdot \mu_i \cdot \vec{I} \cdot \vec{B}$$

$\vec{\mu}$: magnetisches Moment

$$\mu_i = \frac{\hbar \cdot |e|}{2m_i} \text{ (Magneton)}$$

g_i : g-Faktor

\vec{I} : Spin in Einheiten von \hbar

Die Quantisierungsachse sei die z-Achse. Die zugehörigen Energieeigenwerte des Hamiltonoperators sind $E = -g_i \cdot B \cdot \mu_i \cdot m$, wobei m die Werte von $-l$ bis $+l$ in ganzzahligen Schritten annehmen kann. Die Besetzung der Zustände läßt sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter durch die Boltzmannstatistik beschreiben. Die Spinsysteme, welche hier von vorrangigem Interesse sind, sind die Elektronen und die in Moleküle eingebundenen Wasserstoffkerne bzw. Deuteronen.

Die bestehende natürliche Polarisation wird dadurch gesteigert, daß man die Temperatur auf Bereiche $\leq 1\text{K}$ erniedrigt, wodurch eine größere Anzahl von Kernen bzw. Elektronen des jeweiligen Spinensembles in tieferliegende Zustände übergeht. Im einfachen Fall eines Spin 1/2 Systems bedeutet dies, daß der energieärmere der beiden Spinzustände stärker besetzt wird.

Dies ist die sogenannte natürliche Polarisation, oder Polarisation im thermischen Gleichgewicht. Die durch Aufspaltung im Magnetfeld entstandenen Subniveaus werden gemäß

$$N_A = N_B \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)}$$

k_B = Boltzmannkonstante

T = Gittertemperatur

besetzt. Hierbei sind N_A und N_B Besetzungszahlen benachbarter Energieniveaus.

Die Vektorpolarisation eines Spinsystems vom Spin S ist definiert als:

$$P := \frac{\langle I_z \rangle}{I} = \frac{\sum_{m=-I}^I m N_m}{I \sum_{m=-I}^I N_m}$$

Das thermische Gleichgewicht tritt nach einer bestimmten Relaxationszeit ein, die durch die Eigenschaften des Spinsystems bestimmt ist. Wichtigster Mechanismus ist hier die Wechselwirkung des Spinsystems mit dem Gitter des Festkörpers. Die Polarisation lässt sich aus der Brillouinfunktion berechnen

$$P = \frac{2I+1}{2I} \cdot \coth\left(\frac{2I+1}{2I} \cdot \frac{g_i \cdot \mu_i \cdot I \cdot B}{k_B \cdot T}\right) - \frac{1}{2I} \cdot \coth\left(\frac{1}{2I} \cdot \frac{g_i \cdot \mu_i \cdot I \cdot B}{k_B \cdot T}\right)$$

Hieraus ergeben sich für die Polarisationen von Spin 1/2 und Spin 1 Teilchen:

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}} = \tanh\left(\frac{g_i \cdot \mu_i \cdot B}{2k_B T}\right)$$

und

$$P_1 = \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} = \frac{4 \tanh\left(\frac{g_i \cdot \mu_i \cdot B}{2k_B T}\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{g_i \cdot \mu_i \cdot B}{2k_B T}\right)}$$

Die Tensorpolarisation eines Teilchens ist definiert als

$$T := \frac{\langle 3I_z^2 - I(I+1) \rangle}{I(2I+1)}$$

für Spin 1 Teilchen ergibt sich daraus die Tensorpolarisation zu:

$$T = \frac{N_1 + N_{-1} - 2N_0}{N_1 + N_0 + N_{-1}}$$

Anschaulich ist dies als eine auf die Summe der Besetzungszahlen normierte Abweichung der Besetzungszahl N_0 , in Bezug auf den Mittelwert der Besetzungszahlen der Niveaus N_1 und N_{-1} , zu verstehen.

Für den Fall des thermischen Gleichgewichts erhält man:

$$T = \frac{4 \tanh^2 \left(\frac{g_i \cdot \mu_i \cdot B}{2k_B T} \right)}{3 + \tanh^2 \left(\frac{g_i \cdot \mu_i \cdot B}{2k_B T} \right)}$$

Aus obigen Formeln zur natürlichen Polarisation läßt sich sofort erkennen, daß für hohe Polarisation das Verhältnis B/T möglichst groß werden muß. Damit überhaupt eine makroskopisch meßbare Ausrichtung von Spins durch ein Magnetfeld erreicht werden kann, muß die magnetischen Energie $\mu \cdot B$ in der Größenordnung der thermischen Energie $k_B \cdot T$ sein. Will man unter Ausnutzung der thermischen Polarisation hohe Polarisationswerte erzielen, benötigt man extrem hohe Magnetfelder und sehr niedrige Temperaturen. Bei dieser sogenannten `Brute Force` Methode kommen Magnetfelder von bis zu 10 T bei Temperaturen hinab zu 10 mK zum Einsatz. Es werden Protonen-Polarisationen von einigen 10 % erreicht. Dies ist nicht nur technisch sehr aufwendig, es führt auch, bedingt durch die schwache Spin-Gitter-Wechselwirkung, zu extrem langen Polarisationsaufbauzeiten, die in der Größenordnung von Wochen liegen. Um dennoch hohe Kernspin-Polarisation bei vertretbarem Aufwand zu erreichen, bedient man sich der dynamischen Polarisation. Am Bochumer Polarisierten Target SOPHIE ist derzeit ein ^4He -Verdampferkryostat zur Erzeugung der tiefen Temperaturbereiche in Betrieb. Er erreicht Temperaturen von ca. 1 K. Das notwendige Magnetfeld wird durch einen normaleitenden C-Magnet erzeugt, welcher Magnetfelder von bis zu 2.5 T erreicht. Bei diesen Werten liegt die Polarisation von Protonen im thermischen Gleichgewicht bei 0.25 %, die von Deuteronen aufgrund des wesentlich geringeren magnetischen Momentes nur bei 0.05 % (siehe Tabelle 1-1). Da bei solch geringen Polarisierungen Streuexperimente an polarisierten Targets nicht sinnvoll sind, nutzt man die bei oben genannten Werten von Magnetfeldstärke und Temperatur schon bei ca. 90 % liegende Elektronenpolarisation aus, indem man diese mittels mikrowelleninduzierter Übergänge auf die Kerne überträgt.

T[K]	B = 2.0 T			B = 2.5 T		
	Pe	Pp	Pd	Pe	Pp	Pd
293	0,459	0,0007	0,00014	0,574	0,00087	0,00018
1	87,281	0,204	0,042	93,299	0,255	0,052
0,5	99,082	0,409	0,084	99,760	0,511	0,105
0,03	100	6,801	1,393	100	8,494	1,742

Tabelle 1-1: Natürliche Polarisation bei verschiedenen Gittertemperaturen

1.2 Resonanzsignalform von deuterisiertem Butanol

Im Falle eines Spinsystems, daß sich aus Teilchen, mit einem Spin von 1 oder mehr, zusammensetzt, treten im Magnetfeld drei oder mehr Energieniveaus auf. Zusätzlich müssen Effekte höherer Ordnung berücksichtigt werden. Als Beispiel diene hier das Deuteron. Das Deuteron hat ein Quadrupolmoment, welches mit dem elektrischen Feldgradienten (soweit vorhanden) des Festkörpers wechselwirkt und somit eine Verschiebung der Energieniveaus in Abhängigkeit vom Winkel zwischen den Achsen des elektrischen Feldgradienten der molekularen Bindung des Deuterons und des äußeren Magnetfeldes bewirkt.

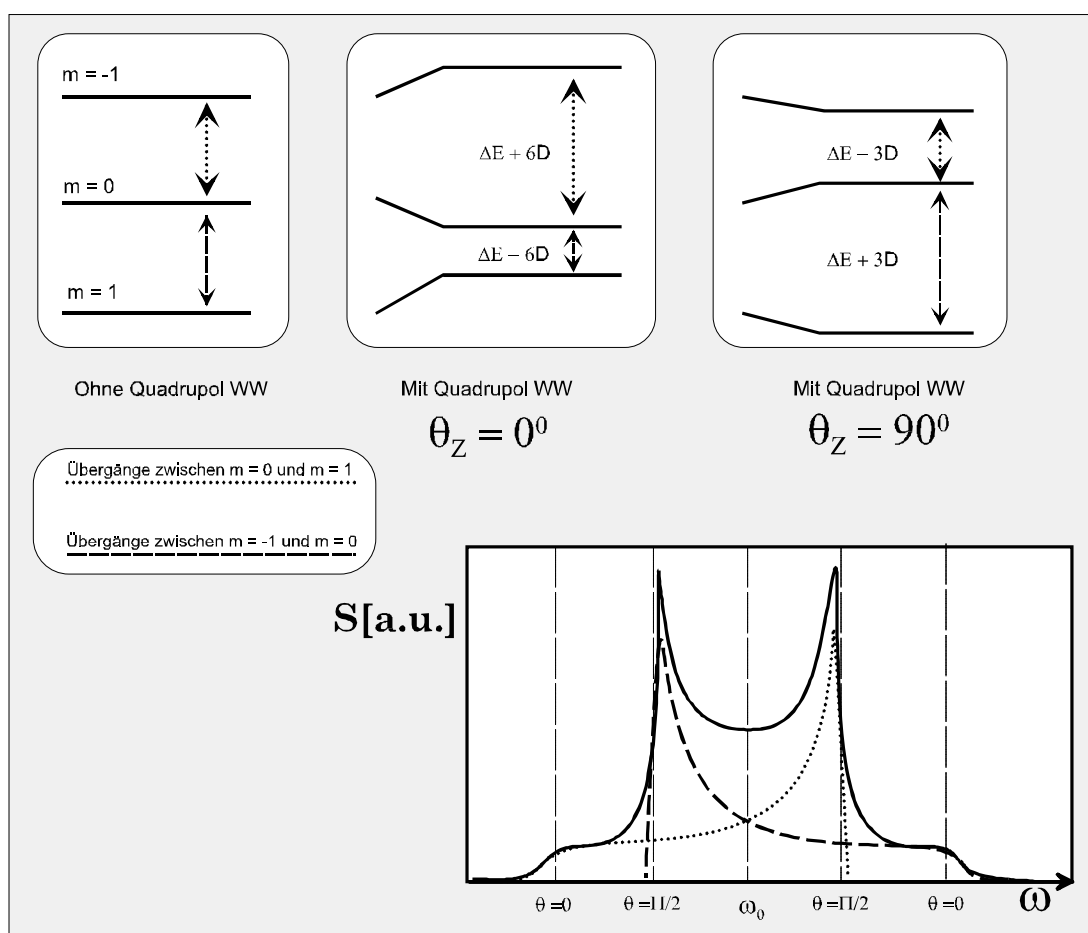


Abbildung 1-1: Deuteronen-Polarisation

Für den Fall, daß bei Axialsymmetrie¹⁰ des Feldgradienten die Zeemanwechselwirkungsenergie groß ist gegen die Energie der Quadrupolwechselwirkung, so daß die Bedingung (erweitert aus [Hu⁺77])

¹⁰ Eine Diskussion für den Fall eines asymmetrischen elektrischen Feldgradienten findet sich in [Dul 96].

$$\frac{g \cdot e \cdot \hbar \cdot B}{2 \cdot m_e} \gg |e^2 \cdot q \cdot Q| \quad eQ = \text{Quadrupolmoment des Deuterons}$$

$eq =$ Wert des elektrischen Feldgradienten in Richtung der Hauptachse des Feldgradiententensors

erfüllt ist, erhält man aus Störungsrechnung erster Ordnung den Zusatzterm

$$E(m) = D \cdot \left(3m^2 - \frac{I \cdot (I+1)}{2} \right) \cdot (3 \cos^2 \theta_z - 1)$$

$$\text{mit } D = \frac{e^2 \cdot q \cdot Q}{8 \cdot I \cdot (2I+1)} \quad \text{für } 0 \leq \theta_z \leq \frac{\pi}{2},$$

und $\theta_z =$ Winkel zwischen der Achsen des Magnetfeldes und des elektrischen Feldgradienten

Die Energie der einzelnen nach der magnetischen Quantenzahl m aufgespaltenen Niveaus ergibt sich in Abhängigkeit vom Winkel θ unter Berücksichtigung des Störterms zu:

$$\begin{aligned} E(1, \theta) &= -g_d \cdot \mu_K \cdot B + (+2) \cdot D \cdot (3 \cos^2 \theta_z - 1) \\ E(0, \theta) &= 0 + (-1) \cdot D \cdot (3 \cos^2 \theta_z - 1) \\ E(-1, \theta) &= g_d \cdot \mu_K \cdot B + (+2) \cdot D \cdot (3 \cos^2 \theta_z - 1) \end{aligned}$$

Hieraus errechnen sich die Übergangsenergien zu:

$$\begin{aligned} E(0, \theta) - E(1, \theta) &= g_d \cdot \mu_K \cdot B - 3 \cdot D \cdot (3 \cos^2 \theta_z - 1) \\ E(-1, \theta) - E(0, \theta) &= g_d \cdot \mu_K \cdot B + 3 \cdot D \cdot (3 \cos^2 \theta_z - 1) \end{aligned}$$

Betrachtet man die Beträge der Übergangsenergien so ergibt sich

$$\text{mit } \hbar \omega_0 = g_d \cdot \mu_K \cdot B$$

für $\theta = 0$:

$$\omega_{m=0 \rightarrow m=1} = \frac{E(0,0) - E(1,0)}{\hbar} = \omega_0 - 6D$$

$$\text{bzw: } \omega_{m=-1 \rightarrow m=0} = \frac{E(-1,0) - E(0,0)}{\hbar} = \omega_0 + 6D$$

und für $\theta = \frac{\pi}{2}$:
$$\omega_{m=0 \rightarrow m=1} = \frac{E(0, \frac{\pi}{2}) - E(1, \frac{\pi}{2})}{\hbar} = \omega_0 + \frac{3D}{\hbar}$$

und
$$\omega_{m=-1 \rightarrow m=0} = \frac{E(-1, \frac{\pi}{2}) - E(0, \frac{\pi}{2})}{\hbar} = \omega_0 - \frac{3D}{\hbar}$$

Hieraus ergibt sich der Resonanzfrequenzbereich der beiden Übergänge zu:

$$\omega_0 + \frac{6D}{\hbar} \geq \omega_{m=-1 \rightarrow m=0} \geq \omega_0 - \frac{3D}{\hbar}$$

und
$$\omega_0 + \frac{3D}{\hbar} \geq \omega_{m=0 \rightarrow m=1} \geq \omega_0 - \frac{6D}{\hbar}$$

Aus der amorphen Festkörperstruktur des glasartig gefrorenen D-Butanols¹¹ resultiert eine räumliche Gleichverteilung (Abbildung 1-2) der Ausrichtungen der C-D Bindungen der Butanolmoleküle, und der entsprechenden Feldgradienten. Aus der Gleichverteilung bedingt sich wie folgt das in Abbildung 1-1 dargestellte Polarisationsignal:

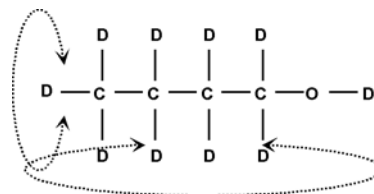


Abbildung 1-2: Gleichverteilung der C-D Bindungen

Die Anzahl der Spins mit einem bestimmten Winkel θ des elektrischen Feldgradienten zum Polarisationsmagnetfeld ist der Intensität des entsprechenden NMR-Resonanzsignals proportional. Für die Anzahl der Deuteronenspins dN , deren elektrischer Feldgradient in einen infinitesimalen Winkelanteil $d\theta$ zeigt, ergibt sich:

$$\int_0^V dN(V) = \int_0^V \rho dV = \int_{r=0}^R \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{N_0}{\frac{4}{3}\pi R^3} r^2 \sin\theta dr d\varphi d\theta = \int_{\theta=-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} N_0 \sin\theta d\theta$$

$$\Rightarrow dN(\theta) = \frac{1}{2} N_0 \sin\theta d\theta$$

¹¹ 1-Butanol-D₁₀ (D₉ C₄ O D)

Führt man nun eine Ableitung nach θ durch,

$$\frac{dN(\theta)}{d\theta} = \frac{1}{2} N_0 \sin \theta$$

so ergibt sich, daß die Maxima der Resonanzbereiche der beiden Übergänge bei $\theta = \frac{\pi}{2}$ liegen. Damit sind die entsprechenden Übergangsfrequenzen bei $\omega_0 + \frac{3D}{\hbar}$, für den Übergang zwischen $m = 0$ und $m = 1$, bzw. $\omega_0 - \frac{3D}{\hbar}$ für den Übergang zwischen $m = -1$ und $m = 0$ zu finden.

Die Minima liegen bei $\theta = 0$ entsprechend den Resonanzfrequenzen $\omega_0 - \frac{6D}{\hbar}$ für den Übergang zwischen $m = 0$ und $m = 1$ bzw. $\omega_0 + \frac{6D}{\hbar}$ für den Übergang zwischen $m = -1$ und $m = 0$.

Um den Signalverlauf zwischen Minimum und Maximum des Signals qualitativ beschreiben zu können, muß $N(\theta)$ als Funktion der Resonanzfrequenz dargestellt werden. Die Herleitung wird im folgenden für die beiden möglichen Übergänge parallel durchgeführt, wobei bei unterschiedlichen Vorzeichen die des Überganges von $m = 0 \rightarrow m = 1$ jeweils die unteren sind.

Für die beiden Übergänge ergibt sich nach oben durchgeführter Betrachtung der Übergangsenergien die Resonanzfrequenz in Abhängigkeit vom Winkel θ :

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{3D}{\hbar} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$$

woraus sich $\cos \theta$ errechnen läßt:

$$\cos \theta = \sqrt{\pm \frac{\hbar}{9D} \cdot (\omega - \omega_0) + \frac{1}{3}}$$

der Betrag der Ableitung der Resonanzfrequenz nach dem Winkel θ ergibt :

$$\left| \frac{d\omega}{d\theta} \right| = \frac{18D}{\hbar} \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta$$

woraus nach Ersetzung von $\cos \theta$ und mit $\frac{dN(\theta)}{d\theta} = \frac{1}{2} N_0 \sin \theta$ folgt:

$$\frac{dN}{d\omega} = \frac{N_0 \cdot \hbar}{18D \cdot \sqrt{\pm \frac{\hbar \cdot (\omega - \omega_0)}{9D} + \frac{1}{3}}}$$

Mittels einer Transformation der Frequenz gelangt man zu einem Ausdruck, aus welchem der Signalverlauf leichter ersichtlich ist. Diese wird so gewählt, daß der Nullpunkt der Frequenz auf das untere Ende [bzw. das obere Ende] des Frequenzbereichs transformiert wird:

$$\omega_T = \omega - \omega_0 \pm \frac{3D}{\hbar}$$

Hieraus erhält man direkt durch Einsetzen in o. g. Gleichung:

$$\frac{dN}{d\omega} = \frac{1}{6} \cdot N_0 \sqrt{\pm \frac{\hbar}{D \cdot \omega_T}}$$

Da die Intensität des Resonanzsignals zu $\frac{dN}{d\omega}$, wie oben bereits erwähnt, proportional ist, folgt: $I \propto \frac{1}{\sqrt{\omega_T}}$ für den Übergang von $m = -1 \rightarrow m = 0$ bzw.

$I \propto \frac{1}{\sqrt{-\omega_T}}$ für den Übergang von $m = 0 \rightarrow m = 1$. Bei dieser theoretischen Betrachtung ist die endliche Linienbreite der Energieniveaus vernachlässigt worden, aufgrund derer die Maxima des Resonanzsignals selbstverständlich keine unendliche Intensität haben. Das Resonanzsignal der O-D Bindungen kann durch obige Herleitung ebenfalls in erster Näherung beschrieben werden. Der Resonanzbereich ist hier jedoch aufgrund des von der C-D Bindung verschiedenen Betrags des elektrischen Feldgradienten nicht der gleiche. Da in einem Butanolmolekül neun C-D Bindungen und nur eine O-D Bindung vorhanden sind, ist das Intensitätsverhältnis der zugehörigen Signale ebenfalls etwa 9:1. Experimentell ist eine Überlagerung der beiden Signale an einem kleinen zusätzlichen Peak in Höhe von $\theta = \frac{\pi}{2}$ zu erkennen (Abbildung 2-9). Dieser ist der O-D Bindung zuzuordnen.

Die für die beiden Übergänge von $m = 0 \rightarrow m = 1$ und $m = -1 \rightarrow m = 0$ für die C-D Bindung experimentell erwarteten Resonanzsignale sind in Abbildung 1-1 gestrichelt dargestellt. Die durchgezogene Kurve stellt die zugehörige Summenkurve dar.

1.3 Dynamische Polarisation

Bei Materialien, welche keine nennenswerte Verbreiterung der ESR-Linie zeigen, (wie z. B. Lanthan-Magnesium-Nitrat: $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ dotiert mit Nd^{3+} [Mey88]), lässt sich der Polarisationsmechanismus durch ein sehr einfaches Modell beschreiben. Dieses ist das Modell des Solid State Effects (SSE). Jedoch beschreibt dieses Modell die Polarisationseffekte bei anderen Targetmaterialien, wie z. B. organischen Targetmaterialen (Alkoholen und Diolen), Ammoniak oder ^6LiD nur unzureichend. Die hier verwendeten Modelle sind der sogenannte Differential Solid State Effect (DSSE) und das Modell der Equal Spin Temperature Theorie (EST-Theorie).

Um die Elektronenpolarisation auf die Kerne zu übertragen werden ungepaarte Elektronen benötigt, durch welche ein simultaner Spinflip von Elektronen- und Kernspin ermöglicht wird. Diese paramagnetischen Zentren können u. a. durch Bestrahlung mit einem intensiven Elektronenstrahl in das Material eingebracht werden. Diese Methode wird z. B. bei NH_3 und ^6LiD angewandt ([Ri+84], [Goe95]).

Bei organischen Substanzen werden die Radikale in Form von chemischen Fremdstoffen eingemischt, so auch bei dem hier im wesentlichen behandelten deuterisierten Butanol [Kapitel 2.5]. Es werden in der Größenordnung von 10^{19} - $10^{20} \frac{\text{Spins}}{\text{g}}$ in das Material eingebracht.

Die im Magnetfeld aufgespaltenen Niveaus sind den verschiedenen Ausrichtungen von Elektronen- und Kernspin zuzuordnen. (Siehe Abbildung 1-3). Übergänge zwischen diesen Niveaus werden durch Umklappen der Spins verursacht. Bei 2.5 T beträgt die Elektronen Larmorfrequenz $\nu_e = 70 \text{ GHz}$, die der Protonen $\nu_p = 106 \text{ MHz}$ und die der Deuteronen $\nu_D = 16 \text{ MHz}$.

1.3.1 Solid State Effect

Strahlt man Mikrowellen mit einer Frequenz, die der Differenz zwischen der Elektronen- und der Kernlarmorfrequenz entspricht, ein (Abbildung 1-4), so kommt es zu simultanen Spinumklappprozessen der Elektronen und Kerne, welche einer Umbesetzung der Zustände entsprechen. Die Folge ist eine positive Polarisation der Kernspins. Mittels der sogenannten Spindiffusion wird die Ausrichtung der Kernspins durch gekoppelte Übergänge mit umliegenden Kernspins auf diese übertragen und der Kernspin steht wieder für den dynamischen Pumpprozess zur Verfügung. Für Elektronen besteht die Möglichkeit direkt über ein Phonon an das Gitter des Festkörpers zu koppeln. Die daraus resultierende Relaxationszeit der Elektronen ist mit $\tau_e \approx 10^{-3} \text{ s}$ wesentlich kürzer als die der Kerne $\tau_n \approx 10^3 \text{ s}$. Die Elektronen stehen somit sehr schnell für weitere gekoppelte Spinumklappprozesse zur Verfügung. Die sehr viel länger auf dem angeregten Niveau verharrenden Kerne führen so zu einer Überbesetzung dieser selektiv gepumpten Energieniveaus.

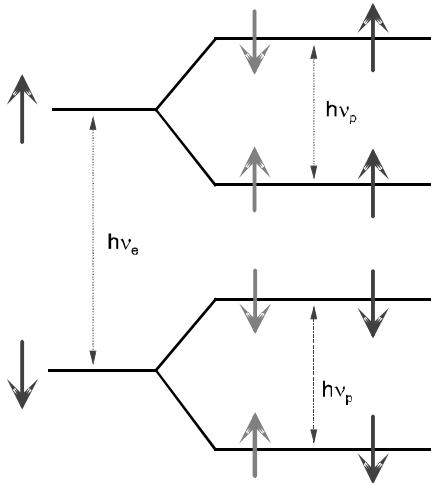


Abbildung 1-3: Termschema des gekoppelten Elektron-Proton Systems

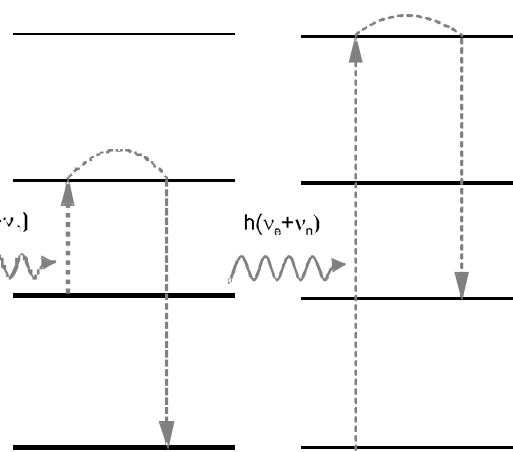


Abbildung 1-4: Pumpschema für positive dynamische Polarisierung

Abbildung 1-5: Pumpschema für negative dynamische Polarisierung

Die geringere Übergangswahrscheinlichkeit der Kerne erklärt sich aus der Bedingung, nur durch einen mit einem Elektronenspin gekoppelten Übergang in ihren ursprünglichen Spinzustand zurückkehren zu können. Eine direkte Energieabgabe an das Gitter über Phononen ist den Kernen nicht möglich.

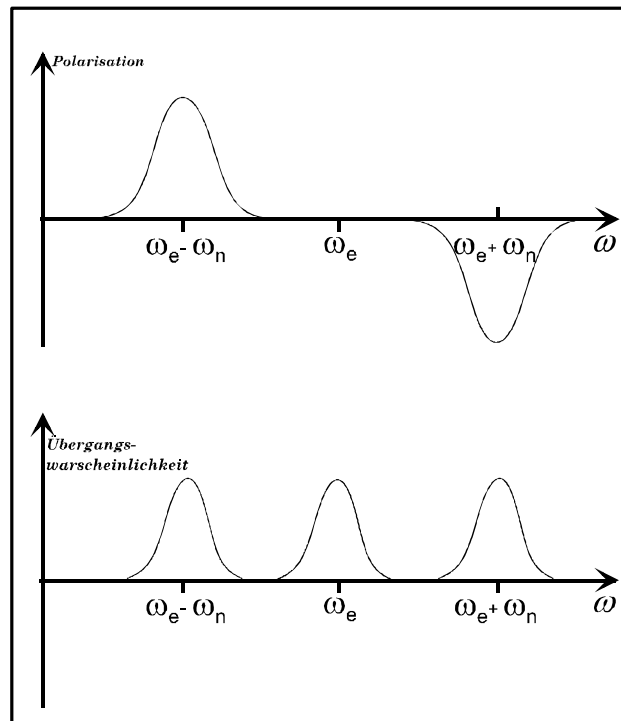


Abbildung 1-6: Frequenzabhängige Übergangswahrscheinlichkeit und Polarisation (SSE)

Analog zum oben beschriebenen Mechanismus läßt sich negative Kernspin-Polarisation durch Mikrowelleneinstrahlung erreichen, welche bei einer Frequenz liegt, die der Summe der Elektronen- und Kernlarmorfrequenz entspricht (Abbildung 1-5).

In Abbildung 1-6 ist die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den einzelnen in Abbildung 1-3 dargestellten Energieniveaus skizziert.

Bei konstanter Targettemperatur erzeugt höhere Leistung der Mikrowelleneinstrahlung höhere Kernspin-Polarisationswerte. Hierbei muß allerdings beachtet werden, daß eine Abfuhr der durch die Strahlung eingebrachten Leistung gewährleistet ist. Steigt die Temperatur des Targets aufgrund der eingebrachten Leistung, so verringert sich die natürliche Polarisation der Elektronen, was einerseits zu einer Verringerung der Effizienz des SSE-Mechanismus (da $P_N \leq P_e$) und andererseits zu einer Verkürzung der Kernspin-Relaxationszeiten führt [AG78]. Dies kann zur Folge haben, daß die Kernspin-Polarisation trotz verstärkten Pumpens absinkt.

Man geht für den SSE davon aus, daß die ^{12}ESR -Linie des Targetmaterials sehr schmal ist. Dies ist allerdings bei den gebräuchlichen Targetmaterialien nicht der Fall. Der sogenannte Differential Solid State Effect berücksichtigt die Linienverbreiterung.

1.3.2 Differential Solid State Effekt

Geht man von verbreiterten ESR-Linien aus, so versagt das Modell des SSE. Die Übergangswahrscheinlichkeiten, welche zu den beiden Polarisationszuständen führen, überlagern sich in einem bestimmten Frequenzbereich und arbeiten dadurch in einem Bereich um die Elektronenresonanzfrequenz gegeneinander (Abbildung 1-7). Will man einen Übergang anregen (z. B. Abbildung 1-4), so wird automatisch zu einem gewissen Anteil auch der diesem Polarisationsprozeß entgegenwirkende Übergang induziert (z. B. Abbildung 1-5). Hieraus resultiert eine geringere Maximalpolarisation als sie durch eine Beschreibung mittels des SSE erwartet würde.

Sowohl beim SSE als auch beim DSSE wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt. Trotz der im Vergleich zur Anzahl der zu polarisierenden Kerne geringen Anzahl von freien Elektronen, sind die Abstände zwischen eben diesen Elektronen zu gering, als daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Ihnen vernachlässigbar wäre. Ein Modell, welches diese Wechselwirkung berücksichtigt, ist die Equal Spin Temperature Theorie.

¹² Elektronen-Spin-Resonanz

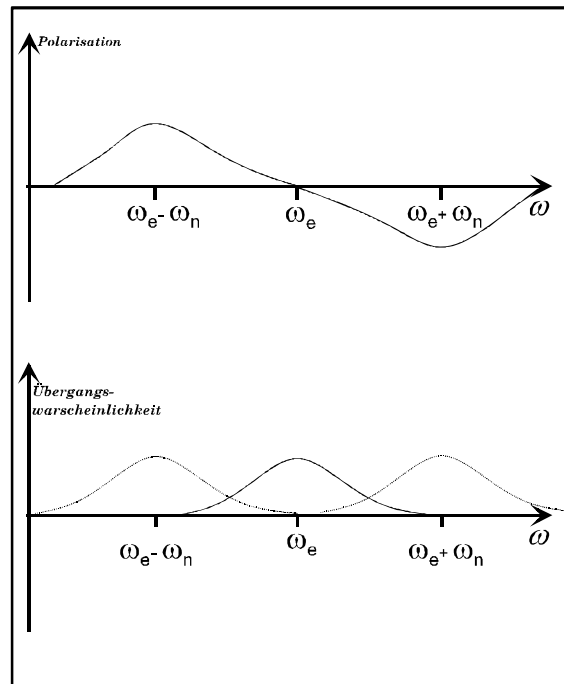


Abbildung 1-7: Frequenzabhängige Übergangswahrscheinlichkeit und Polarisation (DSSE)

1.3.3 Equal Spin Temperature Theorie

Die Modelle des SSE und des DSSE beruhen auf Erklärung der Einzelprozesse zwischen Elektronen und Kernen. In der EST-Theorie hingegen betrachtet man nun das Verhalten von thermodynamischen Systemen. Essentiell für dieses Modell ist die Verbreiterung der elektronischen Zeemaniveaus zu Bändern. Diese Verbreiterungen werden durch verschiedene Mechanismen verursacht. Davon seien hier nur die Verbreiterung durch Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronen (homogen) und durch die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung der Elektronen mit umliegenden Nachbarkernen (inhomogen) erwähnt.

Betrachtet man ein Spinsystem von Teilchen gleicher Sorte, so sind in einem Magnetfeld durch den Zeemaneffekt die Energieniveaus nach der magnetischen Quantenzahl m aufgespalten und die spinbehafteten Teilchen auf die einzelnen Energieniveaus verteilt. Im thermischen Gleichgewicht gilt für diese Verteilung die Boltzmann-Statistik. Diesem Spinsystem läßt sich eine Temperatur zuordnen. Für den Fall eines Elektronenspin-Systems bezeichnet man diese Temperatur, welche aus der Wechselwirkung mit dem Magnetfeld resultiert, als Zeemantemperatur T_{ze} oder als Temperatur des Zeemanreservoirs der Elektronen.

Die vormals als scharf betrachteten Energieniveaus der Elektronen verbreitern sich aufgrund der oben beschriebenen Mechanismen zu Bändern, denen im Modell der EST-Theorie ebenfalls eine Temperatur zugeordnet werden kann, welche nicht mit der Zeemantemperatur des Systems übereinstimmen muß. Die Besetzungszahlen innerhalb eines Bandes lassen sich als Boltzmannverteilt beschreiben. Die zugehörige Temperatur wird als Temperatur des Elektronen

Spin-Spin-Dipolreservoirs T_{SS} bezeichnet (Abbildung 1-8). Diese Temperatur stimmt im thermischen Gleichgewicht mit der Zeemantemperatur des Systems überein (Abbildung 1-8 (a)).

Um eine Umbesetzung der Energiezustände innerhalb der Energiebänder zu

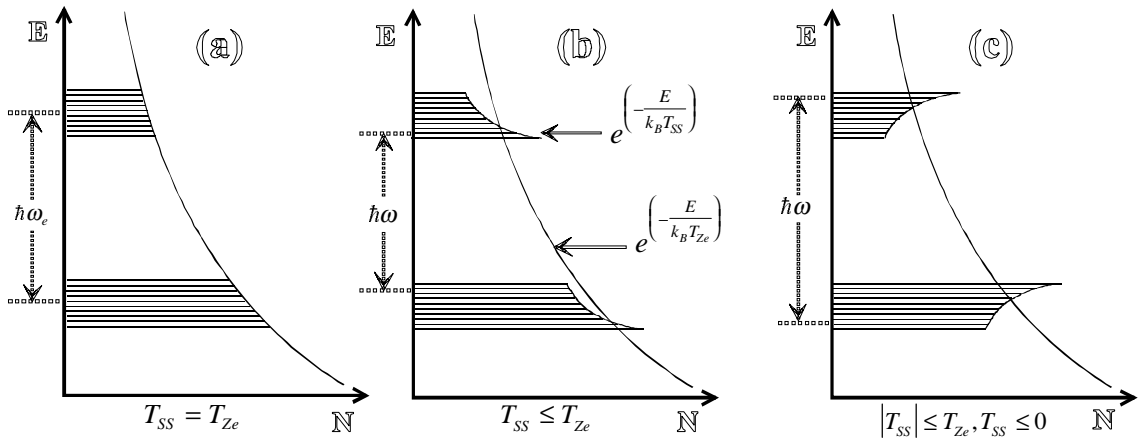


Abbildung 1-8: Besetzungszahlen der Elektronenniveaus bei unterschiedlichen Temperaturen der Energiereservoirs

erzeugen, strahlt man Mikrowellen geeigneter Frequenz in das System ein. Die Frequenz der Strahlung liegt knapp über (oder unter, je nach gewünschter Kernspin-Polarisationsrichtung) der Elektronen-Larmorfrequenz. Die durch die Abweichung der Mikrowellenfrequenz von der Elektronen-Larmorfrequenz nicht für den elektronischen Übergang benötigte (oder fehlende) eingestrahlte Energie muß aus Energieerhaltungsgründen vom Spinreservoir der Elektronen aufgenommen (bzw. aus diesem abgegeben) werden. Der Ausgleich findet durch Umordnung der Elektronenspins durch gekoppelte simultane Umklappprozesse statt, was eine Änderung der Entropie des Elektronen Spin-Spin Reservoirs zur Folge hat. Im Falle einer eingestrahlten Mikrowellenenergie von $\hbar\omega_e + \Delta E$, bei

einer ESR-Linie, welche ihr Maximum bei einer Energie von $\hbar\omega_e$ hat, muß nun die Energie ΔE vom Spinreservoir der Elektronen aufgenommen werden. Dies führt zu einer Überbesetzung der höheren Energiezustände, woraus eine negative Temperatur des Elektronen Spin-Spin Reservoirs T_{SS} resultiert. Für den umgekehrten Falle einer Mikrowellenfrequenz von $\hbar\omega_e - \Delta E$ gilt eine analoge Betrachtung.

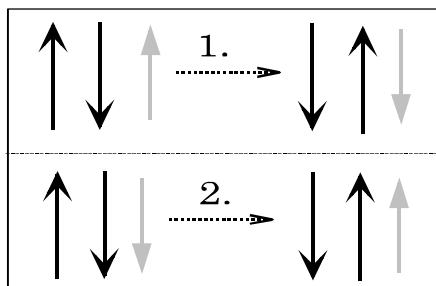


Abbildung 1-9: Cross-Relaxation Übergang zweier Elektronenspins gekoppelt mit einem Kern-Spinflip

Den zu polarisierenden Kernspins kann ebenso wie den Elektronen ein Zeemanenergiereservoir zugeordnet werden, welches sich durch eine Temperatur T_{ZN}

charakterisieren läßt. Das Kühlen („Heizen“) des Elektronen Spin-Spin Reservoirs wird auf das Kernzeeman-Reservoir übertragen (sog. thermal mixing), da beide Reservoirs miteinander in thermischem Kontakt stehen. Die Übertragung findet in Form von verbotenen Cross-Relaxationsprozessen der Elektronen, gekoppelt mit einem Kernspinflip, statt (Abbildung 1-9).

Diese Übergänge genügen nicht den quantenmechanischen Auswahlregeln für Dipolübergänge, werden aber durch die schwache Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Kern- und Elektronenspins ermöglicht.

Modifikation der Temperatur des Kernzeeman-Reservoirs ist gleichbedeutend mit Veränderung der Kernspin-Polarisation. Die Kernspin-Polarisation steigt mit $|T_{ZN}| \rightarrow 0$, wobei $T_{ZN} > 0$ positiver und $T_{ZN} < 0$ negativer Kernspin-Polarisation entspricht.

2 Experimenteller Aufbau des polarisierten Targets

Der experimentelle Aufbau (Abbildung 2-1) für Messungen an einem Polari-
sierten Festkörpertarget setzt sich aus verschiedenen Komponenten¹³ zusam-
men.

Tiefemperatuerzeugung	<ul style="list-style-type: none"> – Kryostat * – Pumpsystem – Thermo- und Levelmetrie – Steuerung der Pumpen und Ventile – Druckmessung und -auslese
Magnet	<ul style="list-style-type: none"> – 2.5 Tesla normalleitender C-Magnet * – Stromversorgung
Mikrowellensystem	<ul style="list-style-type: none"> – 70 GHz IMPATT Diode * – 56 GHz IMPATT Diode * – Mikrowellenleiter – Frequenzauslese – Leistungsmessung *
NMR¹⁴	<ul style="list-style-type: none"> – Liverpool NMR-Box* – Schwingkreisspule* – NMR-Leiter – Computergestützte Daten- auslese und Analyse *
Target	<ul style="list-style-type: none"> – Herstellungapparaturen * – Targetcontainer*

¹³ Die mit `*` gekennzeichneten Komponenten werden im folgenden beschrieben.

¹⁴ Nuclear Magnetic Resonance

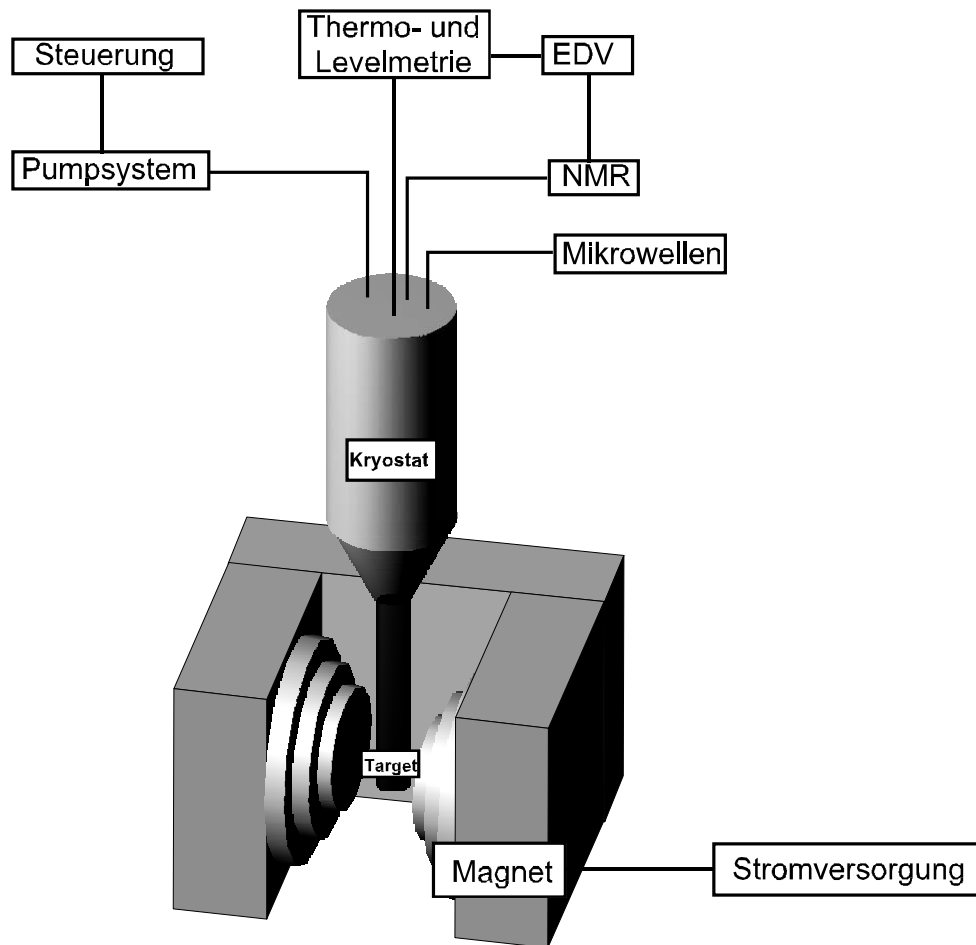


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau des Bochumer Polarisierten Targets SOPHIE

2.1 Das Mikrowellensystem

Das Bochumer Mikrowellensystem setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- I. Mikrowellengeneratoren
- II. Temperaturregelung der 70 GHz-Diode zur Variation der Frequenz
- III. Leistungsmeß-Einrichtung
- IV. Frequenzmesser mit Phase-Lock-Loop-Elektronik zur Frequenzstabilisierung
- V. Allen-Bradley-Widerstand in der Funktion eines Bolometers

An dieser Stelle werden nur Grundlagen, prinzipieller Aufbau und für diese Messung relevanten Geräteeigenschaften, Anordnungen und Problematiken beschrieben. Eine ausführlichere Beschreibung des Bochumer Mikrowellensystems findet sich in [Sch97].

2.1.1 Die Mikrowellengeneratoren

Als Mikrowellengeneratoren werden zwei IMPATT¹⁵-Dioden verwendet, die in verschiedenen Frequenzbereichen arbeiten.

2.1.1.1 Die 70 GHz IMPATT-Diode

Bei einem Magnetfeld von 2.5 Tesla, wie es in Bochum verwendet wird, beträgt die Elektronen-Larmorfrequenz 70 GHz. Der für diesen Frequenzbereich verwendete Halbleiter-Frequenzgenerator ist ein 'Fixed Frequency Oscillator', was bedeutet, daß Variation der Ausgangsfrequenz nur über einen sehr kleinen Frequenzbereich möglich ist. Um dennoch über einen gewissen Frequenzhub verfügen zu können macht sich zunutze, daß die Ausgangsfrequenz der Diode temperaturabhängig ist. Temperaturveränderungen werden durch ein regelbares Peltier-Kühlelement erzeugt, welches die Diode auf Betriebstemperaturen zwischen 10⁰ C und 70⁰ C stabilisiert. Bei einer Centerfrequenz von 70 GHz erreicht die Diode ihren maximalen Frequenzhub von ca. 180 MHz. Dieser Maximalhub steht aber nur bei größtmöglicher Variation der Temperatur zur Verfügung. Um eine komplette Meßreihe der Frequenzabhängigkeit der Deuteronen-Polarisation in D-Butanol durchführen zu können benötigt man einen Frequenzhub der Diode von ca. 350 MHz. Um beide Polarisationsrichtungen berücksichtigen zu können muß entsprechend das Magnetfeld ein- oder mehrmals angepaßt und dementsprechend die NMR neu abgestimmt werden.

Der Diode ist ein Regulator vorgeschaltet, der sie vor zu hohen Eingangsströmen schützt. Durch manuelle Veränderung der Regulatorspannung kann zusätzlich Einfluß auf die Mikrowellenfrequenz genommen werden.

Die Kennlinie der 70 GHz-Diode zeigt eine sehr starke Frequenzabhängigkeit der Leistung. Permanente Nachregelung der Leistung sind für jeden einzelnen Meßpunkt einer frequenzabhängigen Polarisationskurve unerlässlich, um Fehler der Polarisationswerte durch unterschiedlich hohe Mikrowellenleistungen bei einzelnen Meßwerten gering zu halten. Genaue Daten zu den Spezifikationen der Diode und entsprechende Graphen finden sich in [Sch97]. In Abbildung 2-2 ist die Abhängigkeit der Leistung von der Frequenz und der Regulatorspannung aufgetragen. Zu sehen ist, daß unabhängig von der gewählten Regulatorspannung die Leistung bei steigender Frequenz zumindest in den Bereichen geringerer Leistung stetig zunimmt.

2.1.1.2 Die Phase-Lock-Loop Elektronik

Die Phase-Lock-Loop-Elektronik, welche sich momentan ausschließlich in Kombination mit der 70 GHz-Diode verwenden läßt, ermöglicht eine Feinabstimmung der Frequenz durch Vergleich eines ausgekoppelten Anteils der Mikrowellen mit einem Referenzsignal. Die Frequenz wird automatisch nachgeregelt. Diese Technik ermöglicht eine sehr hohe Frequenzstabilität und -genauigkeit, die im 'locked Modus' der benutzten Apparatur bei $\frac{\Delta\nu}{\nu} \leq 5 \cdot 10^{-5}$ liegt. Infolge dessen lassen sich Fehler aufgrund von Frequenzungenauigkeiten vernachlässigen.

¹⁵ IMPact ionization Avalanche and Transit Time

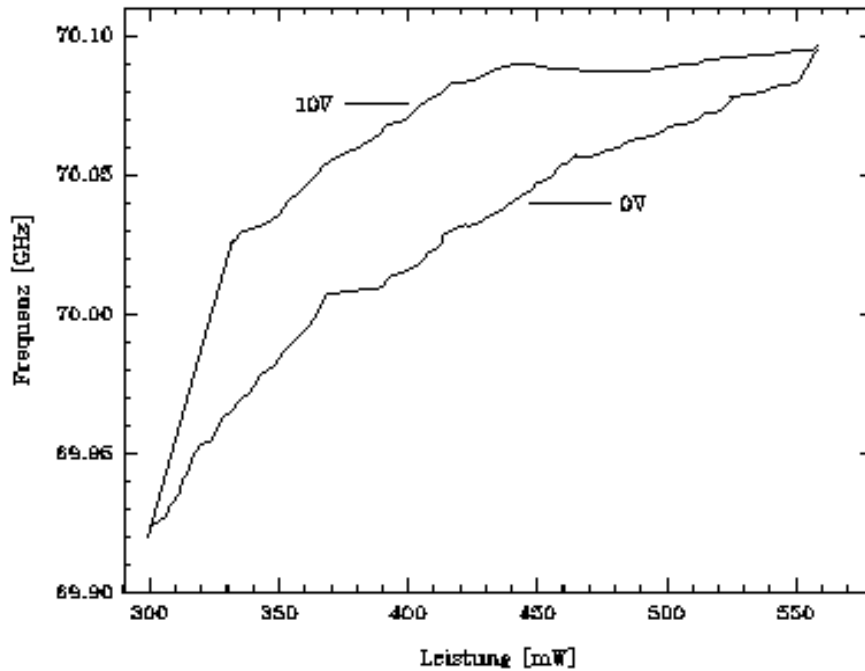


Abbildung 2-2: Frequenzabhängige Mikrowellenleistung der 70 GHz-Diode für zwei verschiedene Regulatorspannungen

2.1.1.3 Die 56 GHz IMPATT-Diode

Im Gegensatz zur eben beschriebenen 70 GHz-Diode ist die 56 GHz-Diode kein 'Fixed Frequency Oscillator'. Als Folge verfügt sie über einen sehr viel größeren Frequenzhub, welcher sich über einen Bereich von 3 GHz erstreckt. Vorteil hierbei ist, daß sich komplette Polarisationskurven in einer Meßreihe aufnehmen lassen. Als Nachteil erweist sich, daß unter dem sehr großen Frequenzhub die Genauigkeit der Frequenzeinstellung leidet. Diese wird direkt an der Diode mittels einer Mikrometerschraube eingestellt. Die Frequenzeinstellung verlangt sehr viel Feingefühl. Nach Einstellung einer Frequenz dauert es oft einige 10 s bis die Frequenz ausreichend stabil bleibt. Da sich Messungen dynamischer Polarisations-signale von D-Butanol bei 1K über einige Sekunden oder Minuten erstrecken, muß die Frequenz permanent auf ihre Stabilität kontrolliert werden, um etwaige Meßpunkte bei Abdriften der Frequenz direkt wiederholen zu können.

2.1.1.4 Leistungsmessung der 56 GHz IMPATT-Diode

Bei vorab durchgeführten Messungen wurden die Herstellerangaben zur Leistungs- und Frequenzabhängigkeit überprüft. Der Aufbau zur Leistungsmessung ist in Abbildung 2-3 schematisch skizziert. Dieser Leistungsmessung kommt eine sehr große Bedeutung zu, da die erreichbaren Mikrowellenleistungen von großem Einfluß auf die zu wählende Targetkonfiguration sind. Die einzelnen für

die jeweilige Abstimmung von Mikrowellen, NMR und Target relevanten Gesichtspunkte werden in den entsprechenden Kapiteln diskutiert.

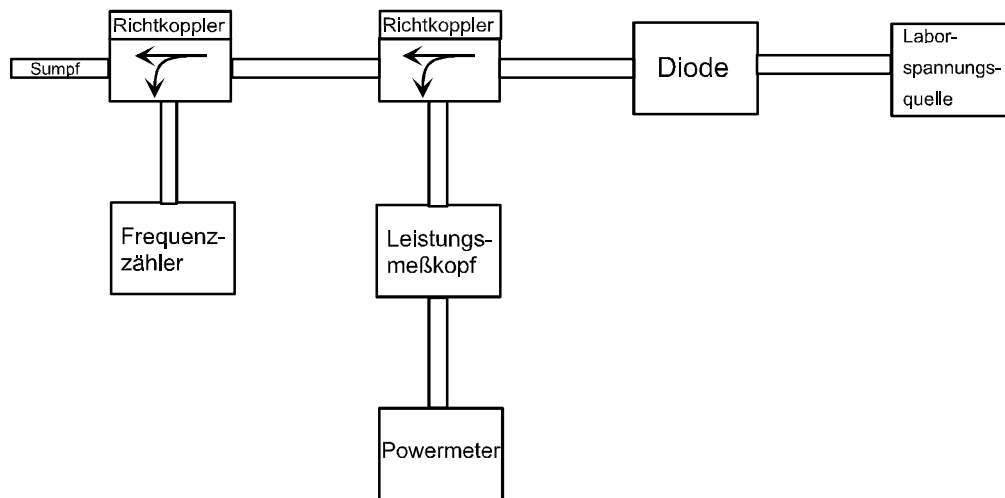


Abbildung 2-3: Experimenteller Aufbau zur Leistungsmessung der 56 GHz-Diode

Zur Spannungsversorgung für die Diode wird eine Laborspannungsquelle verwendet. Bei einer Betriebsspannung von 36 V benötigt die Diode einen Strom von 300 mA. Die bei der Leistungsmessung aufgenommenen und errechneten Leistungsdaten sind zusammen mit den Herstellerangaben in Tabelle 2-1 aufgeführt und in Abbildung 2-4 dargestellt.

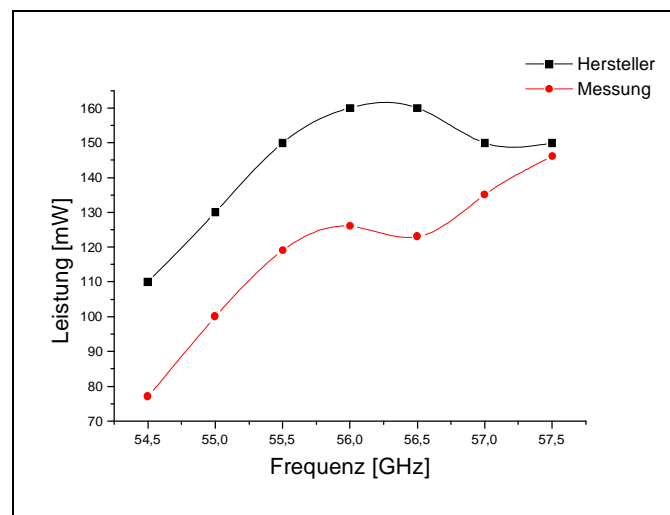


Abbildung 2-4: Frequenzabhängigkeit der Leistung der 56 GHz-Diode

Bei der Leistungsmessung wurden verschiedene Abschwächungsfaktoren berücksichtigt. Dies ist zum einen der Abschwächungsfaktor des verwendeten 20 dB Richtkopplers Nr. 1013, welcher dem Leistungsmeßkopf vorgeschaltet ist. Da nur Angaben des Herstellers zur Leistungsabschwächung bei drei Frequenzen im Abstand von je 9 GHz existieren (entnommen aus [Sch97]), die

Abhängigkeit der Abschwächung von der Frequenz aber stark nichtlinear ist, kommt auf diesem Weg ein großer Unsicherheitsfaktor in die gemessenen

Frequenz [GHz]	Leistung Hersteller [mW]	Leistung gemessen [mW]
54.5	110	77
55.0	130	100
55.5	150	119
56.0	160	126
56.5	160	123
57.0	150	135
57.5	150	146

Tabelle 2-1: Frequenzabhängige Leistung der 56 GHz-Diode

Daten. Die geringe Anzahl der Meßpunkte erschwert eine Interpolation oder Extrapolation auf nicht angegebene Frequenzen.

Zusätzlich ist der Abschwächungsfaktor des Leistungsmeßkopfes ebenfalls frequenzabhängig. An die sieben auf dem Meßkopf angegebenen Abschwächungsfaktoren für verschiedene Frequenzen konnte ein Polynom 5. Grades angefügt werden, aus der sich die Abschwächungsfaktoren für die gemessenen Frequenzen abschätzen bzw. interpolieren ließen. Unter Inbezugnahme der errechneten kompletten Leistungsabschwächungen für die verschiedenen Frequenzen konnten somit die gemessenen Leistungswerte entsprechend korrigiert werden. Die für die Mikrowellenleistung gemessenen Werte stimmen also in der Größenordnung mit den Herstellerangaben überein, nicht jedoch in der Form der Frequenzkurve. Mögliche Gründe hierfür können darin liegen, daß die Abschwächungsfaktoren nicht exakt bestimmt sind. Aber auch mikrowellentechnische Ursachen sind denkbar, wie zum Beispiel Interferenzen bzw. Reflektionen, die an Flanschen entstehen. Die Abweichung der gemessenen Leistungsdaten spielt für die Polarisations-Vergleichsmessung jedoch lediglich eine untergeordnete Rolle, da die Mikrowellenausgangsleistung im von uns genutzten sehr kleinen Frequenzhub von einigen hundert MHz keinen großen Schwankungen unterliegt. Außerdem muß die Charakteristik der Ausgangsleistung nicht notgedrungen der Charakteristik des Mikrowellenleistungseintrags in der Cavity ähnlich sein, da diverse Abschwächungsfaktoren, Reflektionen ect. die Charakteristik der Mikrowellenstrahlung auf ihrem Weg in die Cavity beeinflussen bzw. verändern können. Man ist aus diesem Grunde ohnehin gezwungen die Mikrowellenleistung in der Cavity für jede Frequenz einzeln nachzuregulieren. Die Leistungskurve gibt jedoch einen Anhaltspunkt, welchen Leistungseintrag man für die Messung einer kompletten Polarisationskurve konstant halten kann. Während einer Polarisationsmessung kann die in die Cavity eingestrahlte Leistung mittels eines in der Cavity angebrachten als Bolometer kalibrierten Widerstandes bestimmt werden. Kurven der bolometrischen Kalibration (Kalibration über die Abdampfpraten von Helium aus der Cavity bei Mikrowelleneinstrahlung der 70 GHz-Diode) sind in Abbildung 2-5 zu sehen.

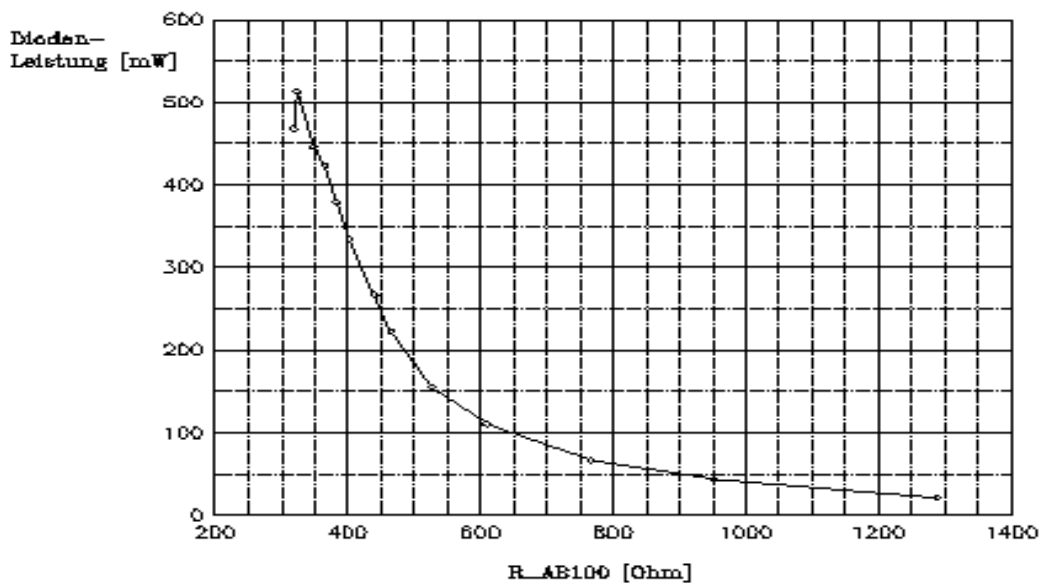
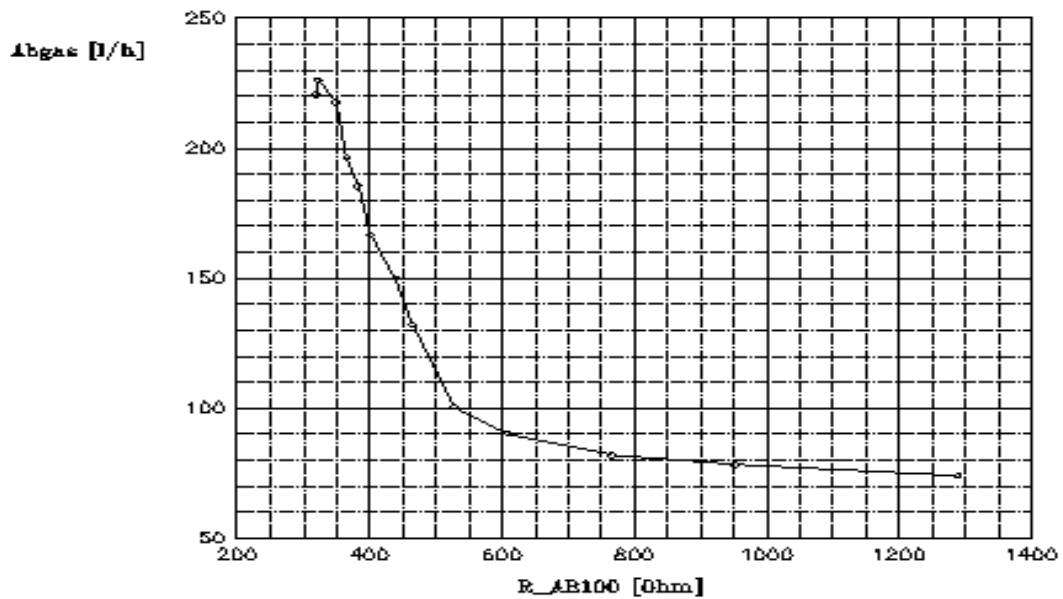


Abbildung 2-5: Kalibration des Allen-Bradley Widerstandes in Bezug auf eingestrahlte Mikrowellenleistung

Wird mehr Mikrowellenleistung in die Cavity eingestrahlt verursacht dies höhere Abdampfraten. Als Richtwert gilt, daß bei einer Temperatur von 1K pro mW eingebrachter Leistung etwa 1.2 l ⁴He-Gas verdampfen [Har97]. Bei der Kalibrationsmessung wurde eine Reihe von Werten eines (für Mikrowellenleistung empfindlichen) Widerstandes zusammen mit den entsprechenden Abdampfraten in Abhängigkeit von der Ausgangsleistung der Diode aufgenommen.

Die in einem bestimmten Experiment in der Cavity erreichbare Temperatur kann aufgrund der Unbestimmtheit der Grundbelastung des Kryostaten nicht im Vorfeld bestimmt werden. Da eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit des Widerstandes besteht, sollte diese Kalibration im Rahmen jeder auf Absolutwerten der Mikrowellenleistungen basierenden Messung wiederholt bzw. verifiziert werden.

2.1.2 Das Leistungsproblem

Mittels der oben bereits beschriebenen Kalibration ist die in die Cavity eingestrahlte Mikrowellenleistung mit hinreichender Genauigkeit bestimmbar, um eine ausreichende Nachregulierung der Leistung für den angestrebten Maximalpolarisationsvergleich zu ermöglichen.

Mehr eingestrahlte Leistung kann höhere Kernspin-Polarisation erzeugen, da mehr Spinübergänge induziert werden. Sie bringt aber auch zusätzlichen Wärmeeintrag in die Cavity. Dieser Wärmeeintrag führt zu einer Erhöhung der Temperatur im Target, als Folge nimmt die thermische Elektronenpolarisation ab. Die Entropie des Elektronen Spin-Spin Reservoirs steigt und kann somit das Kernzeeman-Reservoir nicht mehr gleichermaßen kühlen. Außerdem sind die Relaxationszeiten der Kernspins stark temperaturabhängig. Es gilt also die Leistung so zu wählen, daß eine möglichst große Anzahl von Spinübergängen stattfindet, die Temperatur im Target aber nicht wesentlich erhöht wird. Als Richtwert gilt bei einer Temperatur von 1K eine Mikrowellenleistung von etwa

50-100 $\frac{mW}{cm^3}$ Targetmaterial.

Aus einem Vergleich von Abbildung 2-2 und Abbildung 2-4 ist zu ersehen, daß die Ausgangsleistung der 56 GHz-Diode wesentlich geringer ist, als die der 70 GHz-Diode. Die 56 GHz-Diode wurde infolge dessen weitestgehend am Limit der von ihr erreichbaren Leistung genutzt. Die Leistung der 70 GHz-Diode wurde auf den mit der 56 GHz-Diode erreichten Leistungswert entsprechend gedrosselt. Dies erreichte man mit einem manuell einstellbaren Mikrowellenabschwächer.

Nur ein Bruchteil der Ausgangsleistung der jeweiligen Diode wird bis in die Cavity transportiert (Abbildung 2-5). Die eingestrahlte Mikrowellenleistung ist mit den Abdampfraten korreliert. Der Offset der Abgasrate resultiert aus der thermischen Grundbelastung des Kryostaten. Aus den Abdampfraten läßt sich die eingestrahlte Mikrowellenleistung errechnen). Bei Messung von Protonentargets eines Volumens von 1-2 cm³ wird mit der 70 GHz-Diode ein vielfaches der hier erreichbaren Mikrowellenleistung verwendet. Es stellt sich also die zentrale Frage, ob die eingestrahlte Leistung für das verwendete Targetvolumen ausreichend ist. Da es bei dieser Messung nicht auf die Größe der Maximalpolarisation ankommt, sondern lediglich auf das Verhältnis bei verschiedenen Frequenzen, liegt das Hauptaugenmerk auf der Möglichkeit ein TE¹⁶-Signal der Probe zu messen und somit eine gute Kalibration der dynamischen Signale zu ermöglichen (Kapitel 2.3.1.2). Wie im Kapitel über Targetmaterialien noch ein-

¹⁶ Thermal Equilibrium

gehend beschrieben wird, ist die Qualität des TE-Signals empfindlich von der Größe der Targets abhängig.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine aussagekräftige Leistungsmessung in der Cavity am Ort des Targets stattfinden muß, und daß die Eigenschaften des Mikrowellensystems von diversen Faktoren eines experimentellen Aufbaus und den speziellen Gegebenheiten empfindlich beeinflusst werden. Die Leistungs- und Frequenzvariabilität schränken dabei die Möglichkeiten in Bezug auf Targetgröße und Polarisationsdetektion mittels NMR stark ein. Es konnte mit der 56 GHz-Diode für die Polarisations-Vergleichsmessung von chemisch dotiertem D-Butanol bei unterschiedlichen Magnetfeldern (und unterschiedlichen Mikrowellenfrequenzen) ein Mikrowellenleistungseintrag in die Cavity konstant gehalten werden, der bei Werten des bolometrisch kalibrierten Widerstandes von 1200Ω bzw. 1500Ω zwischen 5 mW und 15 mW lag (Abbildung 2-5). Die geringe Leistung (und dadurch geringe Kernspin-Polarisation) ist jedoch ausreichend um einen Vergleich zwischen Polarisationswerten bei verschiedenen Magnetfeldstärken durchzuführen.

2.1.3 Einsatz in der Messung

Der experimentelle Aufbau ist im wesentlichen identisch zu dem bei der Leistungsmessung der 56 GHz-Diode verwendeten Aufbau. Statt des Sumpfes wird am Ausgang des Richtkopplers ein EH-Tuner angebracht, der den Übergang zum Mikrowellenleiter bildet. Die Mikrowellenübertragung zum Target wird außerhalb des Kryostaten durch überdimensionierte Wellenleiter (Rechteckhohlleiter) ermöglicht, die sich durch einen geringen Leistungsverlust auszeichnen. Innerhalb des Kryostaten findet die Übertragung der Mikrowellen durch einen Rundleiter aus Edelstahl statt. Hier wurde ein Kompromiß aus guter elektrischer und schlechter Wärmeleitfähigkeit geschlossen. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit ist wichtig um den hohen vertikalen Temperaturgradienten innerhalb des Kryostaten aufrecht zu erhalten.

Der EH-Tuner ist ein Resonator mit variabler Resonatorlänge. Variation der Resonatorlänge ermöglicht durch kontrollierte Fehlanpassung der Mikrowellen an den Rechteckhohlleiter eine Minimierung von Reflektionen, die sowohl beim Übergang auf den Rundleiter im Kryostaten, als auch durch sonstige Fehlanpassungen verursacht werden. Der Rundleiter mündet schließlich in eine Multimoden-Cavity. Diese befindet sich in der Verdampferkammer des Kryostaten. Der vertikale obere Abschluß der Cavity wird durch einen Mikrowellenspiegel realisiert, der am Ende des Mikrowellenleiters oberhalb des Targets angebracht ist.

2.2 Das Deuteron als Neutronentarget

Um ein polarisiertes Neutronentarget zu erhalten nutzt man die Polarisation der Neutronen innerhalb von polarisierten Deuteronen. Ein reines Neutronentarget steht in Form eines Festkörpers selbstverständlich nicht zur Verfügung.

Die Neutronenpolarisation ist nicht mit der meßbaren Polarisation der Deuteronen identisch. Deuteronen befinden sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 94 % in einem S-Zustand mit Bahndrehimpuls $l = 0$. Dies hat eine identische Ausrichtung des Neutronen- (und Protonenspins) und Deuteronenspins zur Folge. Das Deuteron kann aufgrund der Paritätserhaltung nicht in einem Zustand mit ungeradem l vorliegen. Die Beimischung eines

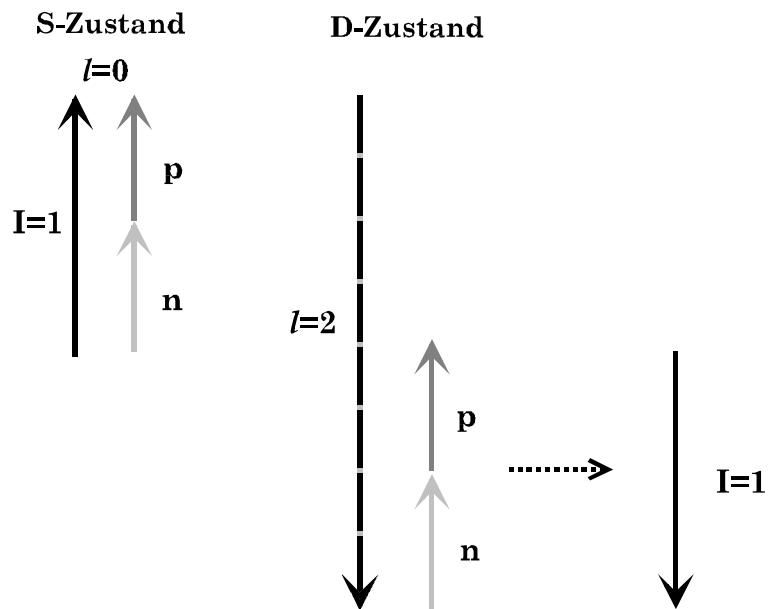


Abbildung 2-6: Spinzustände des Deuterons

Die Beimischung eines

D-Zustandes vom Bahndrehimpuls $l = 2$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 6 % eröffnet den Neutronenspin jedoch auch die Möglichkeit einer den Deuteronenspins entgegengesetzten Ausrichtung. Im Falle eines reinen $l = 0$ Zustandes hätte man eine kugelsymmetrische Wellenfunktion des Deuterons. Ein elektrisches Quadrupolmoment wäre nicht vorhanden. Das magnetische Dipolmoment des Deuterons müßte sich durch Addition der Dipolmomente von Proton und Neutron ergeben. Dies ist nicht der Fall. Aufgrund der Beimischung des D-Zustandes verfügt das Deuteron über ein magnetisches Moment von

$$\mu_d = 0,857 \cdot \mu_N \neq \mu_p + \mu_n = (2,792 - 1,913) \cdot \mu_N = 0,879 \cdot \mu_N$$

und ein Quadrupolmoment von: $Q = 0,282 \text{ e} \cdot \text{fm}^2$ mit $e = \text{Elementarladung}$.

Quantenmechanisch läßt sich eine 75-prozentige Wahrscheinlichkeit für eine entgegengesetzte Ausrichtung des Protonen- und Neutronenspins gegenüber der Spinausrichtung des Deuterons im D-Zustand errechnen. Dieser Effekt ist invariant unter Vertauschung der Polarisationsrichtung, weshalb sich insgesamt ($l = 0, 2$) die Neutronenpolarisation zu 91 % [Mey88] der Deuteronenpolarisation ergibt.

2.3 Das NMR-System

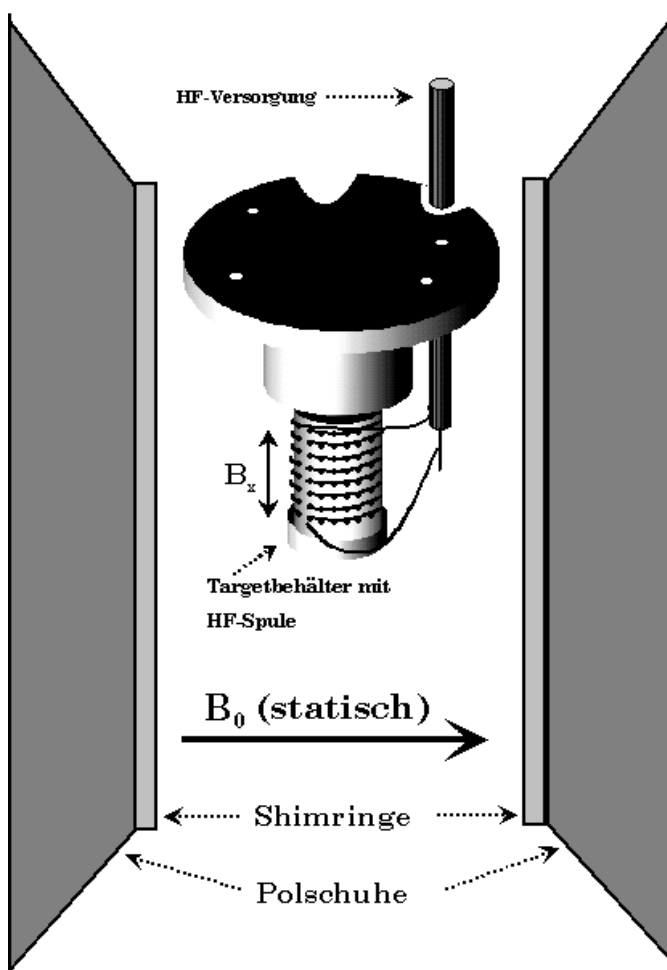


Abbildung 2-7: Magnet und NMR-Spule

Das Herzstück des NMR Systems ist die sogenannte Liverpool NMR-Box, welche im wesentlichen aus dem RLC-Schwingkreis besteht, dessen Spule allerdings um das Target positioniert ist. Dieser Schwingkreis ist auf die Larmorfrequenz des zu detektierenden Überganges abgestimmt. Die Spule dieses Schwingkreises umschließt mit dem Target auch das enthaltene Kernspinensemble. Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, spalten in Anwesenheit eines Magnetfeldes die Kernniveaus mit Spin I in $2I+1$ Unterzustände auf. Durch diese Aufspaltung wird die Entartung der magnetischen Unterzustände aufgehoben. Unterschiedliche Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus, seien sie thermischen Ursprungs oder das Ergebnis

dynamischer Anregungsprozesse, verursachen eine bestimmte Polarisation des Kernspinensembles. Durch die Polarisation entsteht eine Kernmagnetisierung, die der Kernspin-Polarisation direkt proportional ist. Die der Kernmagnetisierung proportionale Kernsuszeptibilität steht somit in direktem Verhältnis zur Polarisation der Kernspins. Dies macht man sich bei der NMR zunutze. Durch die Spule wird dem statischen Magnetfeld B_0 ein Hochfrequenzfeld mit der Kernlarmorfrequenz ω_L überlagert. Durch dieses Feld werden Kernübergänge mit $\Delta m = \pm 1$ erzeugt. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist der Besetzungszahldifferenz der beiden Zustände, zwischen welchen der Übergang stattfindet, proportional. Die durch die Übergänge bedingte Änderung der Suszeptibilität führt zu einer Veränderung des induktiven Blindwiderstandes des Schwingkreises. Somit nimmt die Polarisation direkten Einfluß auf die im Schwingkreis enthaltene Energie. Durch die nachgeschaltete Elektronik werden diese Effekte verstärkt. Das zugehörige Signal wird durch Computerauslese sichtbar gemacht.

Die Dimensionierung der Spule des HF-Schwingkreises wird dem jeweils zu untersuchenden Targetmaterial angepaßt. Im Gegensatz zur Aufnahme von Proton-NMR-Signalen, wird für die signalschwächeren Deuteronen eine Spule mit mehr Windungen verwendet um eine höhere Induktion zu erreichen. Die Verbindung zwischen Spule und den anderen Komponenten des Schwingkreises innerhalb der NMR-Box wird durch ein Koaxialkabel realisiert. Um Transmissionsverluste zu minimieren wird das Kabel auf ein Vielfaches der halben Wellenlänge der Kernlarmorfrequenz angepaßt.

Die genaue elektronische Umsetzung des Schwingkreises und die entsprechenden theoretischen Betrachtungen finden sich in [Rei94] bzw. in [Pau93]. Um die Struktur der Resonanzlinie zu erhalten und bei Deuteronensignalen die unterschiedlichen Übergangsfrequenzen zu berücksichtigen, betreibt man den NMR-Schwingkreis nicht bei fester Frequenz, sondern `fährt` mit der Frequenz über die Resonanzlinie. Dieses geschieht je nach Güte des Signal-Rauschverhältnisses mit unterschiedlicher Häufigkeit (50-4000 mal). Diese einzelnen sogenannten Sweeps werden aufsummiert und somit das Signal-Rauschverhältnis erheblich verbessert.

2.3.1 Polarisationsbestimmung

2.3.1.1 Polarisationsberechnung über das R-Verhältnis

Aufgrund der Quadrupolverstärkung der in Abbildung 2-8 dargestellten Energieniveaus ergibt sich das in Abbildung 2-9 dargestellte Polarisationsignal. Die genaue Zusammensetzung des Signals ist in Abbildung 1-1 dargestellt und im darauffolgenden Text erläutert.

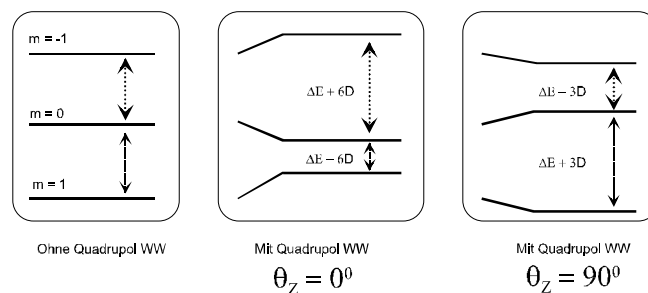


Abbildung 2-8: Quadrupolverstärkung der Energieniveaus im Deuteron

Die in Abbildung 2-9 mit h_1 und h_2 bezeichneten Peakhöhen sind, wenn man apparative Einflüsse außer acht läßt, in erster Näherung ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeiten der entsprechenden Übergänge (h_1 : $m = 0 \rightarrow m = 1$; h_2 : $m = -1 \rightarrow m = 0$). Aus dem Verhältnis der Peakhöhen läßt sich die Polarisation der Deuteronen berechnen:

$$\text{mit } R = \frac{h_1}{h_2}$$

ergibt sich für die Vektorpolarisation:
$$P_v = \frac{R^2 - 1}{R^2 + R + 1}$$

und für die Tensorpolarisation [Mey88]:
$$P_t = \frac{R^2 - 2R + 1}{R^2 + R + 1}$$

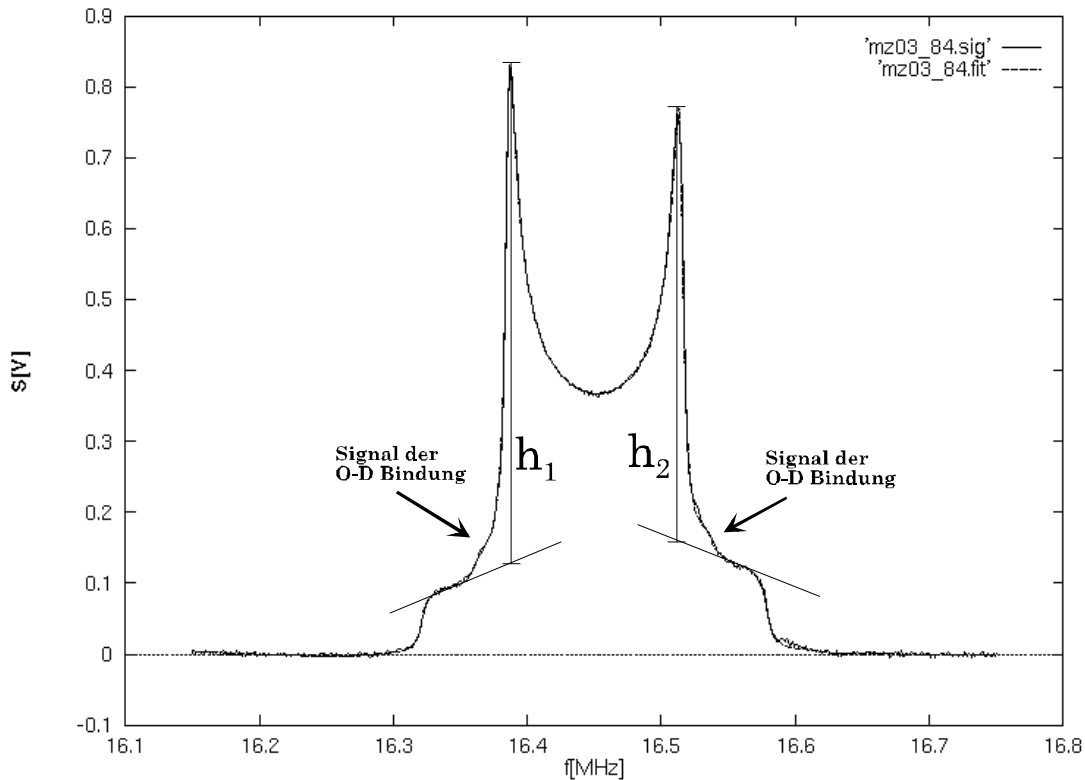


Abbildung 2-9: Polarisationsignal von EDDB-dotiertem D-Butanol bei 2.5 T

Für die Vektorpolarisation ergibt sich z. B. bei einem R-Wert von 1.2 eine Polarisation von 12 % und bei einem R-Wert von 2 eine Polarisation von 43 %. Allerdings können derartige Polarisationsbestimmungen ungenau sein, da apparative Einflüsse einen großen Einfluß auf das Verhältnis der Peakhöhen haben können. Auf jeden Fall gilt es, das R-Verhältnis der Peakhöhen für beide Polarisationsrichtungen zu betrachten, um eine Überbewertung eines der Signale durch die Elektronik auszuschließen. Es wird bei vielen Messungen auf dieses Verfahren zurückgegriffen, da zur Bestimmung der dynamischen Polarisationswerte mittels der in Kapitel 2.3.1.2 beschriebene Methode ein natürliches Polarisationsignal ausreichender Qualität benötigt wird. Insbesondere bei kleinen Targetvolumina kann es sich als äußerst schwierig erweisen ein natürliches Polarisationsignal ausreichender Qualität messen zu können.

2.3.1.2 Polarisationsbestimmung über Flächeneinheiten

Eine genauere Möglichkeit die Polarisation zu bestimmen macht sich die Tatsache zu nutze, daß die Fläche unter dem Polarisationsignal proportional zur Polarisation ist. Die Flächeneinheiten lassen sich in Polarisationswerte umrechnen, indem man sie über das natürliche Polarisationsignal kalibriert:

$$P_{dyn} = \frac{F_{dyn}}{F_{TE}} \cdot P_{TE}$$

mit: P_{dyn} = Dynamische Polarisation

P_{TE} = Polarisation im thermischen Gleichgewicht (TE - Polarisation)

F_{dyn} = Fläche unter dem dynamischen Polarisationsignal

F_{TE} = Fläche unter dem TE - Polarisationsignal

Die NMR-Signale natürlicher Polarisation von Deuteronen sind sehr schwach, weswegen es, wie bereits erwähnt, nicht immer möglich ist ein solches Signal mit ausreichendem Signal-Rauschverhältnis zu messen. Es kommt hier stark auf die Dimensionierung des Targets und der Targetspule an.

Um einen eventuellen Polarisationsoffset bei der Berechnung des R-Verhältnisses einer Polarisationsrichtung zu vermeiden, empfiehlt es sich Polarisationswerte beider Berechnungsmethoden gegeneinander aufzutragen. Eine Überbewertung einer der beiden Polarisationsrichtungen ist somit sofort sichtbar und korrigierbar.

2.3.1.3 Fit-Methode

In den letzten Jahren wird weitestgehend die sogenannte Fit-Methode [Du⁺97] zur Polarisationsbestimmung verwendet, die sich durch die derzeit bestmögliche Genauigkeit auszeichnet. An das gemessene Resonanzsignal wird eine Funktion angepaßt, welche zusätzlich zu der in Kapitel 1.2 hergeleiteten Signalformfunktion die endliche Linienbreite der einzelnen Energieniveaus und Signalverbreiterung durch apparative Einflüsse berücksichtigt. Aus den Parametern der Fit-Funktion sind direkt die Übergangswahrscheinlichkeiten der beiden möglichen Übergänge und damit das R-Verhältnis abzulesen. Die Qualität eines derartigen Fits ist in Abbildung 2-9 zu sehen. Auch hier gilt es, im Vergleich die Polarisationswerte zu betrachten, die über die Flächeneinheiten bestimmt wurden, um eventuelle apparative Einflüsse korrigieren zu können.

2.4 Tieftemperaturerzeugung

Betrachtet man ein geschlossenes, nicht komplett mit einer Flüssigkeit gefülltes, Gefäß und nimmt dies als ein thermodynamisch abgeschlossenes System an, so stellt man fest, dass sich über der Flüssigkeit ein bestimmter Dampfdruck einstellt. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen den in die Gasphase verdampfenden und den in die Flüssigkeit kondensierenden Teilchen. Öffnet man das thermodynamische System und transportiert die verdampften Teilchen kontinuierlich ab, so kann die Flüssigkeit permanent Teilchen in die Gasphase abgeben. So wird der Flüssigkeit Energie entzogen, da die Teilchen größter kinetischer Energie abgegeben werden. Dieser Energieverlust bedingt eine Temperaturerniedrigung, was man sich beim Betrieb eines ^4He -Verdampferkryostaten zunutze macht.

2.4.1 ^4He -Verdampferkryostat

Als Kühlmittel wird flüssiges ^4He verwendet. Dieses liegt bei Temperaturen von 1 K in suprafluidem Zustand vor und ermöglicht somit eine optimale Kühlung des Targetmaterials. Über die Transferline¹⁷ wird flüssiges Helium in den Separator transportiert (Abbildung 2-10). Hier wird der gasförmige Anteil mittels einer Drehschieberpumpe abtransportiert und somit das flüssige Helium nach oben beschriebenen Mechanismus vorgekühlt. Das flüssige Helium kann während der Abkühlphase über einen Bypass direkt in die Cavity eingebracht werden. Im eigentlichen Betrieb wird das Helium aus dem Separator über Wärmetauscher in die Cavity eingelassen, wo der eigentliche Kühlprozess durch Verdampfung stattfindet. Das aus der Cavity abgepumpte gasförmige Helium dient zur weiteren Vorkühlung des in den Wärmetauscher einlaufenden flüssigen Heliums. Um das in der Cavity produzierte Heliumgas wirkungsvoll abtransportieren zu können, stehen zwei Roots-Pumpstände mit einer Leistung von 3000 m³/h (bzw. 8000 m³/h¹⁸) zur Verfügung. Der Kryostat erreicht bei Temperaturen von 1K Kühlleistungen von etwa 500 mW [Har97]. Da der Dampfdruck von ^4He bei Temperaturen unterhalb von 1 K stark abnimmt kann dort dem System nicht mehr genug Energie entzogen werden um weitere Temperaturerniedrigungen zu erreichen. Trotz der Vakuumisolierung des Kryostaten und der angebrachten Wärmeschilde ist ein Wärmeinput in der Größenordnung von 60 mW in die Cavity zu verzeichnen. Zusätzliche Wärmebelastung entsteht durch die für die dynamische Polarisierung notwendige Mikrowelleneinstrahlung. Der im Bochumer Polarisierten Target benutzte Kryostat ist ein als Toploader ausgelegter ^4He -Verdampferkryostat vom Roubeau-Typ [Rou66]. Schnelle Targetwechsel sind durch Herausnehmen des Einsatzes möglich, ohne dass ein Aufwärmen des Kryostaten notwendig ist. Eine genaue Beschreibung dieses Kryostaten findet sich in [Har97]. Wie man in Abbildung 2-11 sieht, ist die erreichbare Polarisierung stark temperaturabhängig, weshalb es wünschenswert ist hohe Kühlleistungen zu erreichen um tiefe Temperaturen zu ermöglichen.

¹⁷ Vakuumisolierte Verbindung vom He-Dewar zum Kryostaten

¹⁸ Derzeit im Aufbau

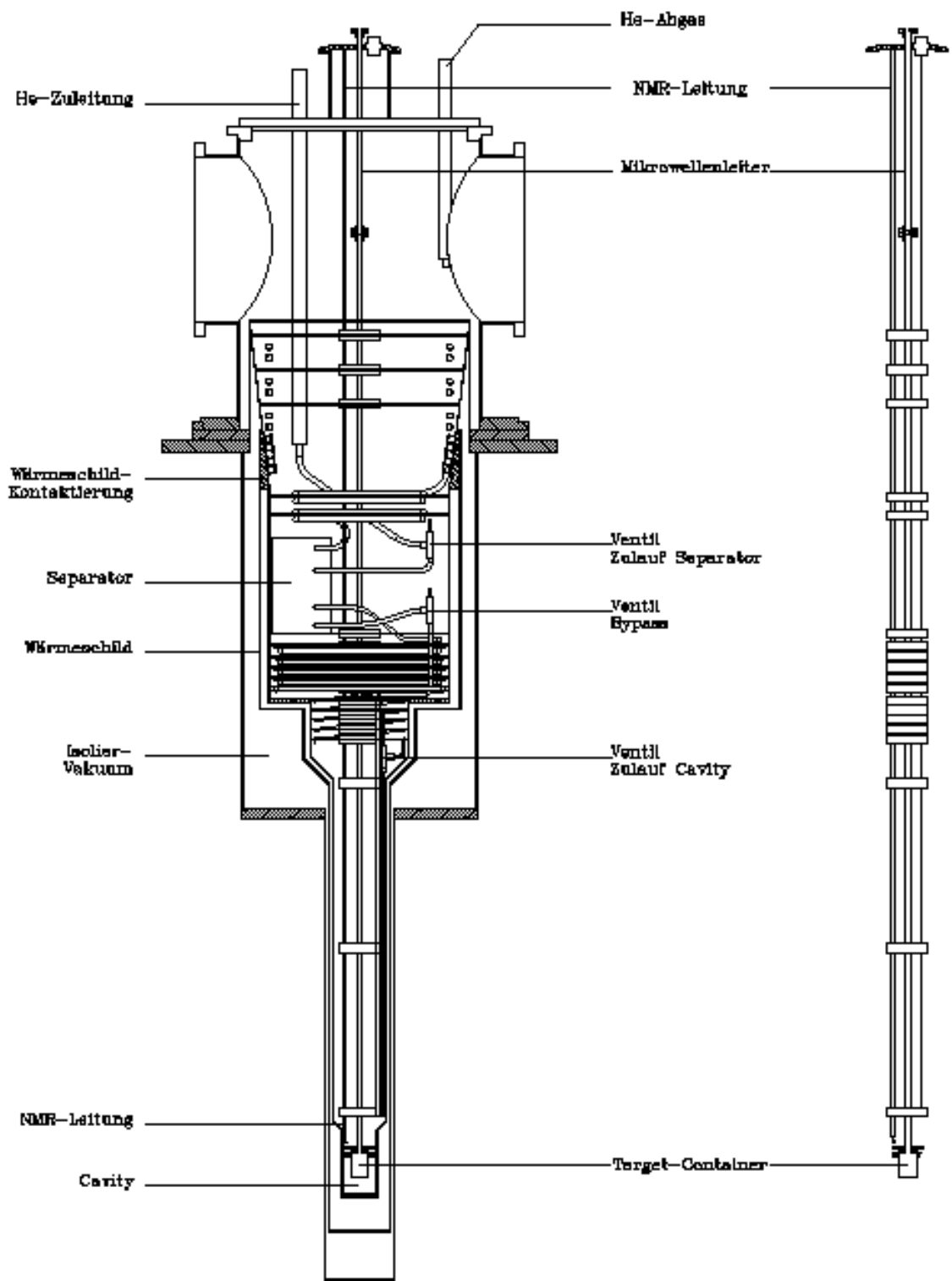


Abbildung 2-10: ^4He -Verdampferkryostat [Har97]

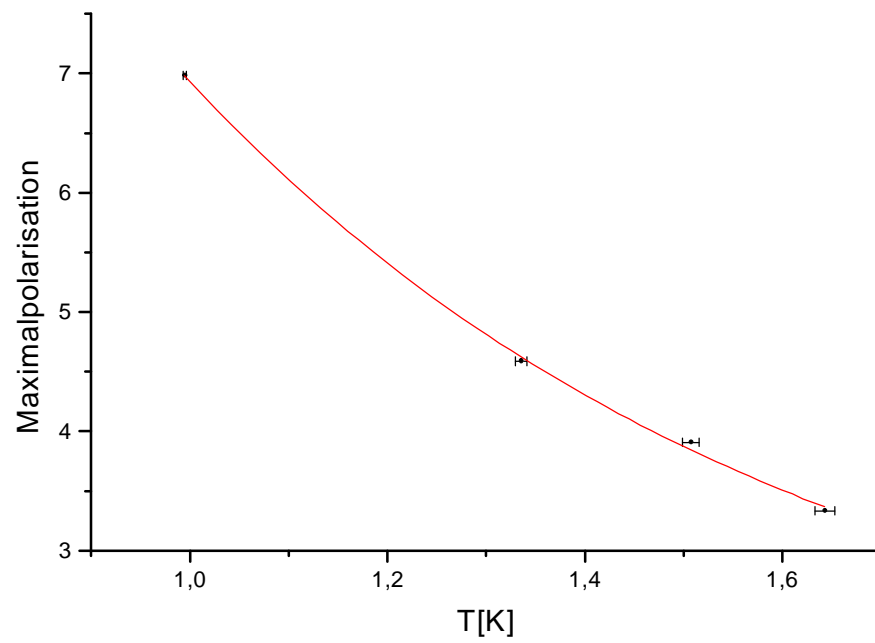


Abbildung 2-11: Maximalpolarisation von 1-Butanol-d₁₀ + TEMPO bei 2.5 T, bei verschiedenen Temperaturen

Bei der Herstellung eines Butanoltargets mit Porphyrexid als freiem Radikal, ist eine Beimischung von destilliertem Wasser nötig, da sich das Radikal nicht ohne weiteres in Butanol löst. Das Wasser hat aber vermutlich noch einen weiteren Effekt. Bei D-Butanol-Gemischen mit EDDBA hat sich gezeigt, daß beim Einfrierungsprozeß die Anwesenheit der D₂O Moleküle effektiv eine Mikrokristallbildung verhindert [TN90]. Untersuchungen von S. Takala und T.O. Niinikoski über die Glaseigenschaften von dotierten Alkoholen ergaben, daß die Mikrokristallbildung zu einer starken Abnahme der erreichbaren Polarisierung und einem großen Anstieg der Spin-Gitter Relaxationsrate führt.

2.5.1 Die Wahl des Targetmaterials

Mehrere Faktoren sind für die Wahl des Targetmaterials von grundlegender Bedeutung:

1. Hohe Maximalpolarisation

2. Hoher Dilution-Faktor

Die Anzahl der polarisierbaren Nukleonen muß möglichst groß sein. Hier kommt es darauf an, daß innerhalb eines Moleküls das Verhältnis der Wasserstoffatome (bzw. Deuteriumatome) zu anderen Atomen mit nicht polarisierbaren Kernen möglichst groß ist, was sowohl für das Target-, als auch für das Dotierungsmaterial gilt. Die Größe, die dieses Verhältnis beschreibt, ist der Dilution-Faktor k :

$$k = \frac{N_p}{N_G}$$

N_p = Anzahl der polarisierbaren Nukleonen

N_G = Gesamtzahl der Nukleonen

Einige Dilution-Faktoren von chemisch dotierten Materialien sind in Tabelle 2-2 aufgeführt.

Unter diesem Gesichtspunkt optimale Targetmaterialien sind H₂, HD, und D₂. Eine genaue Diskussion der Möglichkeiten für den Einsatz dieser Materialien als polarisiertes Festkörpertarget findet sich in [Rad97]. Untersuchungen hierzu finden zur Zeit am Bochumer Polarisierten Target statt. Hier sei nur angemerkt, daß das H₂-Molekül bei tiefen Temperaturen vornehmlich im energieärmeren Para-Zustand vorliegt, in dem die Kernspins antiparallel ausgerichtet sind und somit keine Polarisierung möglich ist. Anders bei D₂ und HD, die Gegenstand aktueller Untersuchungen sind.

Im teilchenphysikalischen Experiment geht der Dilution-Faktor ebenso wie die Polarisierung umgekehrt quadratisch in die benötigte Meßzeit ein, was die Bedeutung der Optimierung dieser Parameter verdeutlicht.

3. Strahlenresistenz

Alkohole sind für den Einsatz in Protonen- und Elektronenstrahlexperimenten bei höheren Strahlströmen eher ungeeignet, da sie aufgrund ihrer langkettigen Molekularstruktur leicht aufbrechen.

Durch die Bestrahlung im Experiment werden aber auch zusätzliche paramagnetische Zentren in das Material eingebracht [Mey85]. Diese tragen aufgrund ihres von eingemischten paramagnetischen Zentren verschiedenen g-Faktors nicht zur Steigerung der Kernspin-Polarisation bei. Jedoch wird die Kopplung der Kernspins ans Gitter mittels dieser Elektronen ermöglicht, wodurch die Relaxationszeiten verkürzt werden.

Wichtig ist, ob derartige Schädigungen im gewählten Material reparabel bzw. reversibel sind. Eine Methode zur Wiederaufbereitung organischen Targetmaterials, ist das sogenannte Annealing [Mey88]. Hierbei wird das Targetmaterial bis zum Devitrifikationspunkt aufgeheizt. Strahlungsschäden im Material werden hierdurch fast vollständig behoben. Die zusätzlich eingebrachten paramagnetischen Zentren werden zerstört. Eine wesentlich höhere Strahlenresistenz zeigen die strahlendotierten, kristallinen Materialien, die mittlerweile als Standard für Experimente mit intensiven Teilchenstrahlen gelten.

Material <i>mt=Massenteile</i>	Dilution-Faktor [%]
1-Butanol (C ₄ H ₉ OH)	13,51
1-Butanol-d ₁₀ (C ₄ D ₉ OD)	23,81
H ₂ O	11,11
D ₂ O	20,00
TEMPO	11,54
EDBA	11,49
Porphyrexid	6,83
100 mt Butanol + 0,5 mt TEMPO	13,50
100 mt 1-Butanol-d ₁₀ + 0,5 mt TEMPO	23,69
100 mt Butanol + 0,5 mt Porphyrexid + 5 mt H ₂ O	13,37
100 mt 1-Butanol-d ₁₀ + 0,5 mt Porphyrexid + 5 mt D ₂ O	23,54
100 mt 1-Butanol-d ₁₀ + 4,13 mt EDBA + 5,08 mt D ₂ O	23,14

Tabelle 2-2: Dilution-Faktoren

4. Kurze Polarisationsaufbauzeiten

Dies ist besonders wichtig wenn bei Temperaturen im 100 mK-Bereich polarisiert wird, da hier die Aufbauzeiten erheblich länger sind als im Bereich von 1K. Kurze Aufbauzeiten sind im Sinne eines schnell durchführbaren Wechsels der Polarisationsrichtung wünschenswert.

5. Lange Relaxationszeiten

Dies ermöglicht nicht nur höhere Polarisationswerte, sondern ist auch besonders wichtig wenn im sogenannten Frozen Spin Mode gearbeitet wird. Bei derartigen Messungen wird das Polarisationsmagnetfeld nach Erreichen der gewünschten Polarisation abgeschaltet und die Polarisation nur noch durch Haltespulen wesentlich geringerer Magnetfeldstärke aufrecht erhalten [Krä⁺], wodurch dem Experiment ein wesentlich größerer freier Raumwinkel zur Teilchendetektion zur Verfügung gestellt wird.

6. Gute Lagerungsfähigkeit und Haltbarkeit

7. Einfache Targetherstellung

Gerade in Bezug auf die Reproduzierbarkeit des Targetmaterials und entsprechender Polarisationsmessungen ist eine einfache Targetherstellung sehr wichtig, wie auch wenn es um die Herstellung großer Mengen des Materials für Targets mit großer Massenbelegung geht (SMC).

Allein aufgrund offensichtlicher Materialeigenschaften läßt sich schwerlich die Qualität eines Targetmaterials, in Bezug auf den Polarisationsgrad, prognostizieren. So ist z. B. Butanol sehr gut polarisierbar, hingegen läßt sich Dodecanol nur minimal dynamisch polarisieren [Zaw98], obwohl beide Moleküle vom Aufbau her sehr ähnlich sind. Sie unterscheiden sich nur in der Länge der Kohlenwasserstoffkette.

Zu den am meisten verwendeten Targetmaterialien gehören Butanol, Propanol, sowie deren deuterisierte Formen als Vertreter der Materialien, die chemisch dotiert werden. Als strahlendotierte Targets werden zumeist Ammoniak und Lithiumhydrid (bzw. in deuterisierter Form: ND₃ und ⁶LiD) verwendet.

Einer der Hauptvorteile bei Targetmaterialien organischen Ursprungs ist die einfache Herstellung. Die zu Polarisationserzeugung nötigen freien Elektronen werden durch Einmischen von freien Radikalen in das Material eingebracht. Im Falle von Butanol sind dies zum einen Cr V Komplexe (in unserem Fall EDDB), Porphyrexid und TEMPO. Weiterhin zeichnen sich diese Targetsubstanzen durch sehr kurze Polarisationsaufbauzeiten, die bei Temperaturen von 1 K in der Größenordnung von Minuten liegen, aus.

Höhere Dotierung des Targetmaterials bedingt einerseits ein Verkürzung der Polarisationsaufbauzeiten, andererseits aber, wie oben bereits erwähnt, kürzere Relaxationszeiten der Kernspins. Es gilt also die Dotierung so zu wählen, daß eine hohe Kernspin-Polarisation erreicht werden kann, die Aufbauzeiten sich jedoch für das Experiment im praktikablen Rahmen bewegen. Alkohole haben darüber hinaus den Vorteil, daß keine polarisierbaren Restkerne, wie z. B. der Stickstoff in NH₃, vorhanden sind.

2.5.2 Targetherstellung

Das Butanol wird zu Beginn mit gasförmigem Stickstoff für ca. 20 min. durchgespült, um im Butanol gelösten Sauerstoff herauszulösen. Die Targetsubstanzen werden eingewogen. Anschließend wird im Falle von TEMPO das Radikal direkt eingemischt und unter Luftabschluß durch leichtes Schütteln gelöst. Porphyrexid hingegen muß zunächst mit destilliertem Wasser gemischt werden, da es sich nicht in Butanol löst.

Die genauen Zusammensetzungen der in der Polarisations-Vergleichsmessung verwendeten Targetmaterialien sind:

94,92 mt 1 Butanol D10 + 5,08 mt D₂O + 4,13 mt EDDBA

[mt = Massenteile]

Dies entspricht einer Konzentration der freien Elektronenspins von $6,35 \cdot 10^{19} \frac{\text{Spins}}{\text{g}}$ und einem Verhältnis von polarisierbaren Kernspins zu freien

Elektronen von $\approx 1000/1$. Dieses Targetmaterial wurde bereits im NA 47 Experiment der SMC am CERN eingestetzt und uns freundlicherweise für diese Messung zur Verfügung gestellt.

Und:

100 mt 1 Butanol D + 0,5 mt TEMPO

Dies entspricht einer Konzentration der freien Elektronenspins von $1,92 \cdot 10^{19} \frac{\text{Spins}}{\text{g}}$ und einem Verhältnis von polarisierbaren Kernspins zu freien

Elektronenspins von $\approx 3000/1$. Dieses Targetmaterial wurde in Bochum unter Verwendung der unten beschriebenen Apparatur hergestellt.

Das in den mit TEMPO-dotierten Targets verwendete Butanol hat laut Hersteller einen Deuterisierungsgrad von 99 %. Für die mit EDDBA-dotierten Targets wurde Butanol eines Deuterisierungsgrades von über 99 % verwendet. Außerdem wurde für das hier verwendete Butanol der Deuterisierungsgrad abhängig von den einzelnen molekulintern Bindungen gemessen [Bül91].

2.5.3 Einfrierprozeß

Ein schnelles und kontrolliertes Einfrieren des Targetmaterials ist unerlässlich um ein unerwünschtes Auskristallisieren des Targetmaterials zu verhindern.

Man kann das Target sowohl als Blocktarget, als auch, wie im folgenden ausführlich beschrieben wird, als Kugeltarget herstellen. Der Vorteil eines Blocktargets ist der bessere Füllfaktor. Beim Einsatz des Targets im dynamischen Polarisationsexperiment ermöglicht ein Kugeltarget jedoch eine erheblich bessere Kühlung des Materials.

Kugeltargets werden in Bochum mittels einer Apparatur (Abbildung 2-16) hergestellt, deren wichtigster Bestandteil ein doppelwandiger Glaskolben ist, durch dessen Mitte ein helixförmiges Glasrohr verläuft. Ein Vakuum zwischen den äußeren Glaswänden dient zur thermischen Isolierung. Über einen Glasheber wird in wohldosierter Menge Stickstoff aus einem Dewargefäß in die Helix eingebracht. Dieser sollte gleichmäßig durch die Helix in den sich darunter befindenden Auffangbehälter fließen. Der Zwischenraum zwischen Außenhülle

und Glasspirale wird mit LN2²¹ gefüllt, um die Spirale zu kühlen und ein Sieden des durchfließenden LN2 zu verhindern. Aus einer Spritze werden Tröpfchen des noch flüssigen Targetmaterials in die Auffangöffnung der Helix eingegeben. Der Stickstoffdurchfluß bewirkt eine kontrollierte aber schnelle Verfestigung des Targetmaterials, das dann in Form von glasartig gefrorenen Kugeln im Auffangbehälter gesammelt wird.

Der ständig nachfließende Stickstoff sorgt dafür, daß der Auffangbehälter stets mit LN2 gefüllt bleibt.

Ein feinmaschiges Metallgitter deckt den Auffangbehälter ab, um ein Herausspringen der fertigen Kugeln zu unterbinden. Der Auffangbehälter befindet sich in einer Styroporwanne, die ebenfalls mit LN2 gefüllt ist, um ein Sieden des LN2 innerhalb des Auffangbehälters zu verhindern. Die Austrittsöffnung der Glasspirale wird knapp (Größenordnung 0,5 cm) über die Stickstoffoberfläche des Auffangbehälters gebracht. Diese befindet sich hierdurch unter Stickstoffatmosphäre. Der Stickstoffpegel muß permanent kontrolliert werden, da sich, sobald die Spirale in den Stickstoff eintaucht, im Kolben ein Rückstau bildet, was eine Verlangsamung des Stickstoffdurchflusses bewirkt. Hierdurch kann Targetmaterial an den Glaswänden der Helix festfrieren, und diese damit verstopfen. Die Glashelix muß dann ausgeheizt werden. Zur Lösung dieses Problems wird ein Styroporbehälter verwendet, der aus mehreren Kammern besteht. Diese sind untereinander so verbunden, daß durch einen Überlauf der Stickstoffpegel weitestgehend konstant gehalten wird.

Um eine ausreichend hohe Anzahl Butanolkügelchen in annehmbarer Zeit herstellen zu können, wurde eine Apparatur gebaut, welche unter kontrolliertem Druck Tropfen in regelbarem Zeitabstand aus einer Spritze austreten läßt. Motivation hierfür war, daß sich bei manueller Betätigung der Spritze die Dosierung so schlecht regeln ließ, daß zum einen die Kügelchen von verschiedener Größe waren und zum anderen minimale Überdosierung zum Ausfrieren des Materials an der Innenwand der Spirale führte.

Durch einen Elektro-Motor mit Planetengetriebe wird über eine Spindel eine Aluminiumplatte, nach unten bewegt. An der Unterseite der Aluminiumplatte ist eine Spritzenhalterung angebracht, die ein unkontrolliertes entleeren der Spritze aufgrund der Gewichtskraft des Spritzenkolbens verhindert.

Um verschiedene Spritzengrößen verwenden zu können, liegen verschiedene Führungen und Aufhänger für die Spritzen bereit (für Spritzen der Größen 2-25 ml). Diese Apparatur ist auf Herstellung von kleinen Targetmengen von einigen Gramm ausgelegt. Eine für große Targetmengen entsprechend aufwendiger gestaltete und vom Prinzip anders arbeitende Apparatur wird in [Bül⁺95] beschrieben.

²¹ flüssiger Stickstoff (N₂)

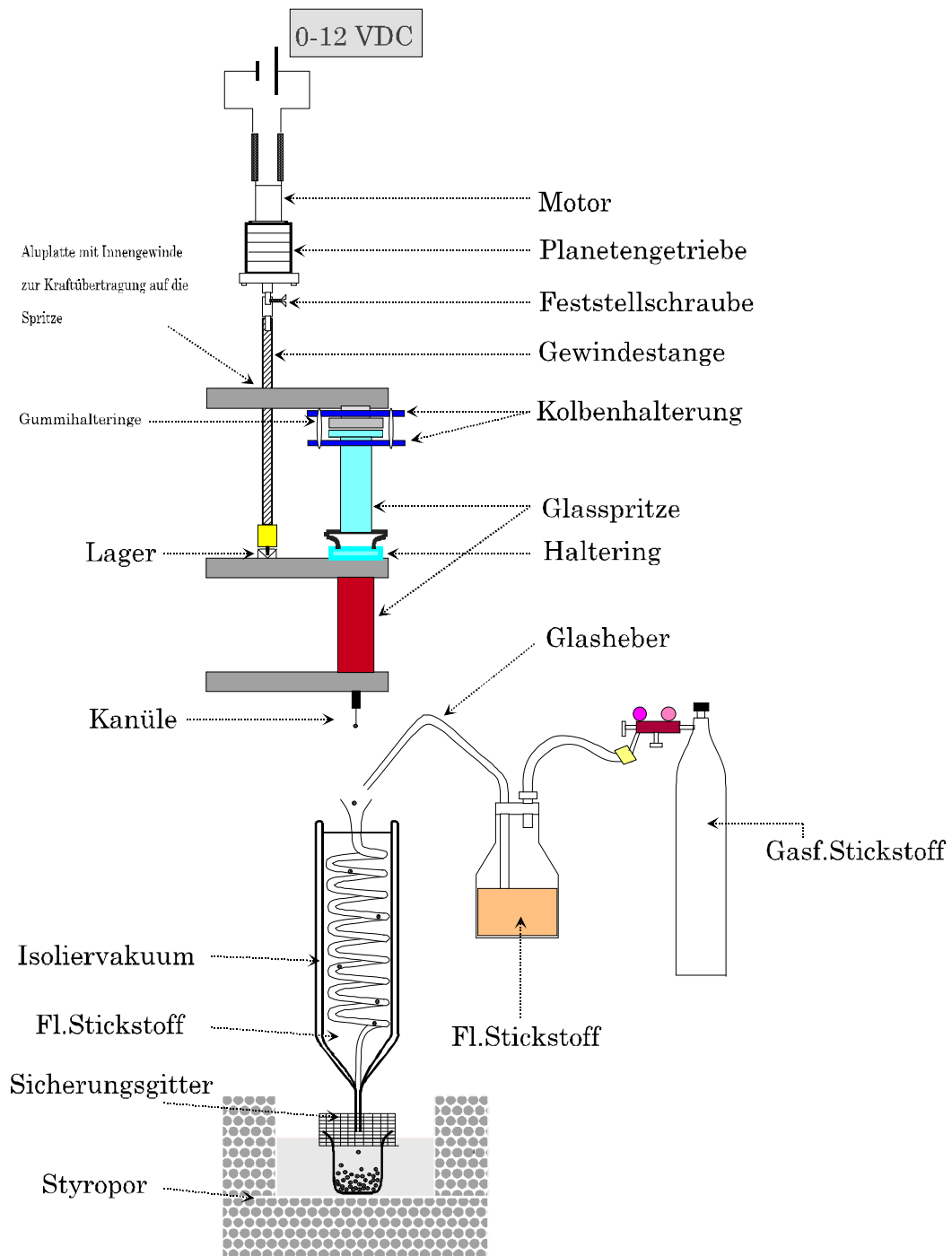


Abbildung 2-16: Aufbau der Targetherstellungs-Apparatur

Die für die Polarisations-Vergleichsmessung benutzten, mit EDDB-dotierten D-Butanol Targetkugeln der SMC-Kollaboration, haben einen Durchmesser von 1,8 mm [Bül91]. Die in Bochum hergestellten Kugeln des TEMPO-dotierten D-Butanols haben etwa die gleiche Größe.

Die Kugeln weisen ähnlich denen vom NA 47 Experiment der SMC keine bemerkenswerten Größenvarianzen auf, haben jedoch teilweise kleinere Gasein-

schlüsse. Vermutlich entstehen diese Einschlüsse direkt beim Ablösen des Tropfens von der Kanüle.

Bei der Herstellung von TEMPO-dotiertem D-Butanol fiel auf, daß das Maß an Ausschuß (Kügelchen welche entweder in Form, Größe oder Gaseinschluß von der Norm abweichen) minimal war. Diese Tatsache ist besonders erfreulich im Hinblick auf die, im Vergleich zu dessen nichtdeuterisierten Pendant, hohen Anschaffungskosten von D-Butanol.

2.5.4 Targetbehälter und Schwingkreisspule

Bei Messungen mit nichtdeuterisiertem Butanol werden in Bochum Targetbehälter benutzt, welche ein Volumen von 1-2 cm³ haben. Diese werden an einem Träger aus Teflon verschraubt, der am Ende des Kryostateinsatzes befestigt ist. Um den Träger und den Targetbehälter wird eine Teflonhalterung angebracht, die die NMR-Spule ummantelt [Zaw98].

Es wurde versucht ein TE-Signal von D-Butanol zu messen, indem der gleiche Träger für die Targetbehältnisse und die gleiche NMR-Spule mit 3 Windungen verwendet wurde, die auch vorher für nichtdeuterisierte Materialien benutzt worden waren. Mit dieser Konfiguration war allerdings ausschließlich ein dynamisches Polarisationsignal zu finden. Bei folgenden Tests mit größeren Targetvolumina (ca. 6 cm³) wurde die NMR-Spule direkt am Targetbehälter befestigt, um die Spule näher an das Targetmaterial zu bringen. Dadurch erhielt man ein großes Spulenvolumen, das allerdings nahezu vollständig mit Targetmaterial gefüllt war (Die Spule bestand weiterhin aus 3 Windungen). Der Füllfaktor beeinflusst aufgrund der magnetischen Suszeptibilität des Targetmaterials die Qualität des NMR-Signals.

Befestigt wurde die Spule indem der Draht an vier Stellen durch je zwei benachbarte Löcher in der Targetwand gefädelt wurde. Durch dieses Verfahren wurde die ansonsten frei aufliegende Spule formstabil gehalten.

Wegen der sehr großen Behälter konnte aufgrund des schlechteren Verhältnisses von Mikrowellenleistung zu Targetvolumen kaum Polarisation erzeugt werden. Weder mit einer drei-, noch mit einer zehnwindigen Spule waren Polarisations-signale ausreichender Stärke meßbar. Für die Polarisations-Vergleichsmessung fiel die Wahl schließlich auf einen Container von ca. 2 cm³ Volumen, der eine zehnwindige Spule trug (Abbildung 2-7).

Alle benutzten Targetbehälter sind aus Teflon, haben an den Außenwänden eine Dicke von ca. 0.25 mm und sind auf voller Länge durchlöchert, um eine optimale Kühlung des Materials zu gewährleisten. Der Boden wird mittels eines einrastenden Verschlußmechanismus auf den Behälter aufgeschraubt.

In Abbildung 2-10 ist der Kryostat zusammen mit dem Einsatz dargestellt. Bei Targetcontainern, welche direkt mit der NMR-Spule umwickelt sind, muß die Spule dann, nachdem der Container eingeschraubt ist, an den NMR-Leiter im Kryostateinsatz angelötet werden. Dies muß unter Stickstoff und sehr vorsichtig geschehen, um allzugroßen Wärmeeintrag zu vermeiden, da sich zu diesem Zeitpunkt das Targetmaterial bereits im Container befindet.

3 Die Polarisations-Vergleichsmessung

Mittels der SOPHIE-Apparatur wurden verschiedene Messungen zur Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit der dynamischen Kernspin-Polarisation von chemisch dotiertem D-Butanol durchgeführt. Das mit jeweils einem der beiden Radikale EDDBA oder TEMPO dotierte D-Butanol wurde bei Magnetfeldstärken von 2.0 T und 2.5 T bei Temperaturen von 1K untersucht.

3.1 Bekannte Meßergebnisse

Durch Experimente, welche der Auswahl des Targetmaterials für das Na 47 Experiment der SMC [Bül⁺95] dienten, stieß man auf ein Effekt, welcher bis heute in keinem der bekannten Modelle zur dynamischen Kernspin-Polarisation berücksichtigt wird. Bei steigendem Magnetfeld sinkt in den oben genannten Targetmaterialien die erreichbare Maximalpolarisation (Abbildung 3-1).

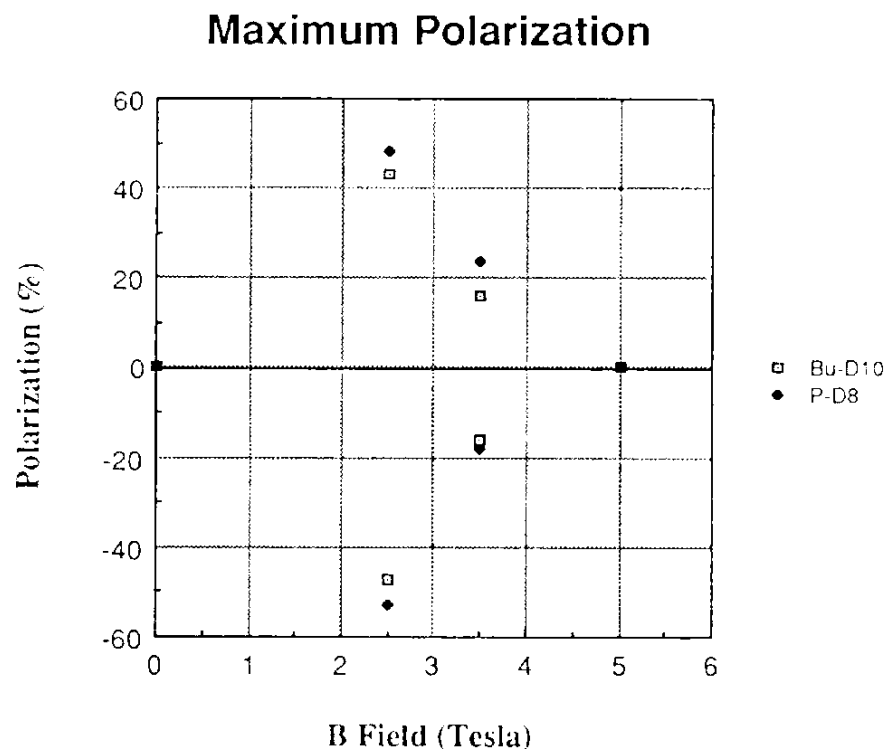


Abbildung 3-1: Magnetfeldabhängigkeit der Deuteronen-Polarisation in jeweils mit EDDBA-dotiertem D-Butanol und Propandiol [Tr⁺90]

In Bonn wurden entsprechende Untersuchungen mit TEMPO-dotiertem D-Butanol durchgeführt (Abbildung 3-2).

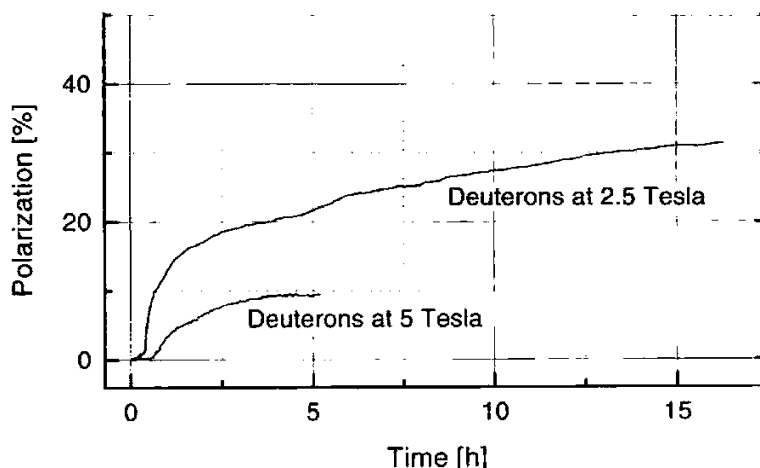


Abbildung 3-2: Polarisationsaufbaukurven von TEMPO-dotiertem D-Butanol (nach [PI⁺97])

Wie aus den Abbildungen 3-1 und 3-2 ersichtlich ist, wurden bereits Messungen bei Magnetfeldstärken von 2.5 T, 3.5 T und 5 T (EDBA) bzw. 2.5 T und 5 T (TEMPO) durchgeführt. Da bei den bisherigen Messungen die höchste Polarisation bei 2.5 T erreicht wurde, stellt sich die Frage nach dem Verhalten der Maximalpolarisationswerte bei niedrigeren Magnetfeldstärken, um die am besten geeignete Magnetfeldstärke bzw. Mikrowellenfrequenz für Polarisationsexperimente mit deuterisiertem Butanol zu finden.

3.2 Frequenzabhängigkeit der Polarisation

In einer Versuchsreihe wurde in Bochum die Frequenzabhängigkeit der Polarisation von EDBA-dotiertem D-Butanol bei 2.0 T gemessen. Ein natürliches Polarisationssignal war nicht meßbar, weshalb eine Kalibration der Polarisationswerte nur über das Verhältnis der Peakhöhen, mit einem dadurch bedingten relativ großen Fehler möglich war. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 3-3 dargestellt.

Der Fit an die Meßdaten entspricht der Ableitung einer Gaußfunktion. Dies berücksichtigt die Tatsache, daß die Polarisationskurve im Prinzip die Ableitung der ESR-Linie darstellt [CH84].

Der Abstand zwischen den beiden Maxima der Polarisation liegt bei ca. 330 MHz.

Diese Messung wurde noch mit für 2.5 T optimierten Shimringen²² durchgeführt, so daß aufgrund der hohen Magnetfeldinhomogenität hier gemessene absolute Polarisationswerte noch keine quantitative Aussagekraft besitzen. Dieser Sachverhalt wird im Anhang eingehend erklärt. In einer späteren Versuchsreihe wurde ebenfalls die Frequenzabhängigkeit der Polarisation von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei 2.0 T gemessen. Diese Messung geschah bereits unter Verwendung von für 2.0 T optimierten Shimringen. Der Mikrowellenfrequenz-Abstand zwischen maximaler positiver und negativer Polarisation ist hier mit etwa 250 MHz etwas geringer als bei der EDBA-dotierten Probe. Deut-

²² An den Polschuhen angebrachte Weicheisenringe zur Feldkorrektur (Kapitel 5.1).

lich ist die Asymmetrie der beiden Polarisationsrichtungen zu sehen. Die Ursache hierfür liegt in einem unsymmetrischen absorptiven Anteil der ESR-Linie [Rei94], [Dul96].

Die Intensität der eingestrahlten Mikrowellen wurde für die Messung dieser Frequenzkurve bestmöglich konstant gehalten. Dies wurde durch einen leistungskalibrierten Allen-Bradley Widerstand kontrolliert, der direkt am Target positioniert war. Der Widerstand wurde auf einem Wert von $(1500 \pm 20) \Omega$ konstant gehalten. Von diesen Fehlergrenzen abweichende Leistungswerte wurden durch größere Fehler in den Polarisationswerten berücksichtigt. Durch die im Anhang beschriebene Messung des homogenen Bereiches des Magnetfeldes war es möglich den Targetbehälter optimal zu positionieren. Die an die Meßdaten angelegte Fitkurve dient ausschließlich zur Veranschaulichung, da es im Rahmen dieser Meßreihe wiederum nicht möglich war eine ESR-Kurve aufzunehmen.

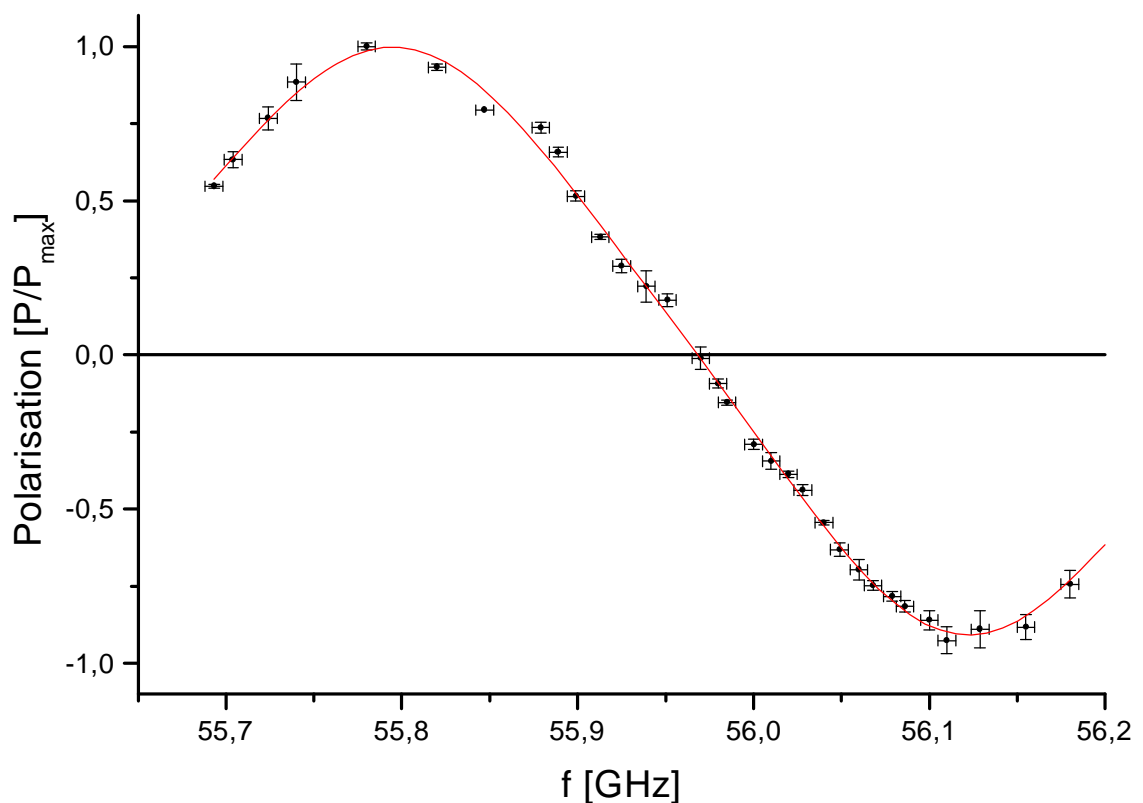


Abbildung 3-3: Frequenzabhängigkeit der Polarisierung von EDBA-dotiertem D-Butanol bei 2.0 T

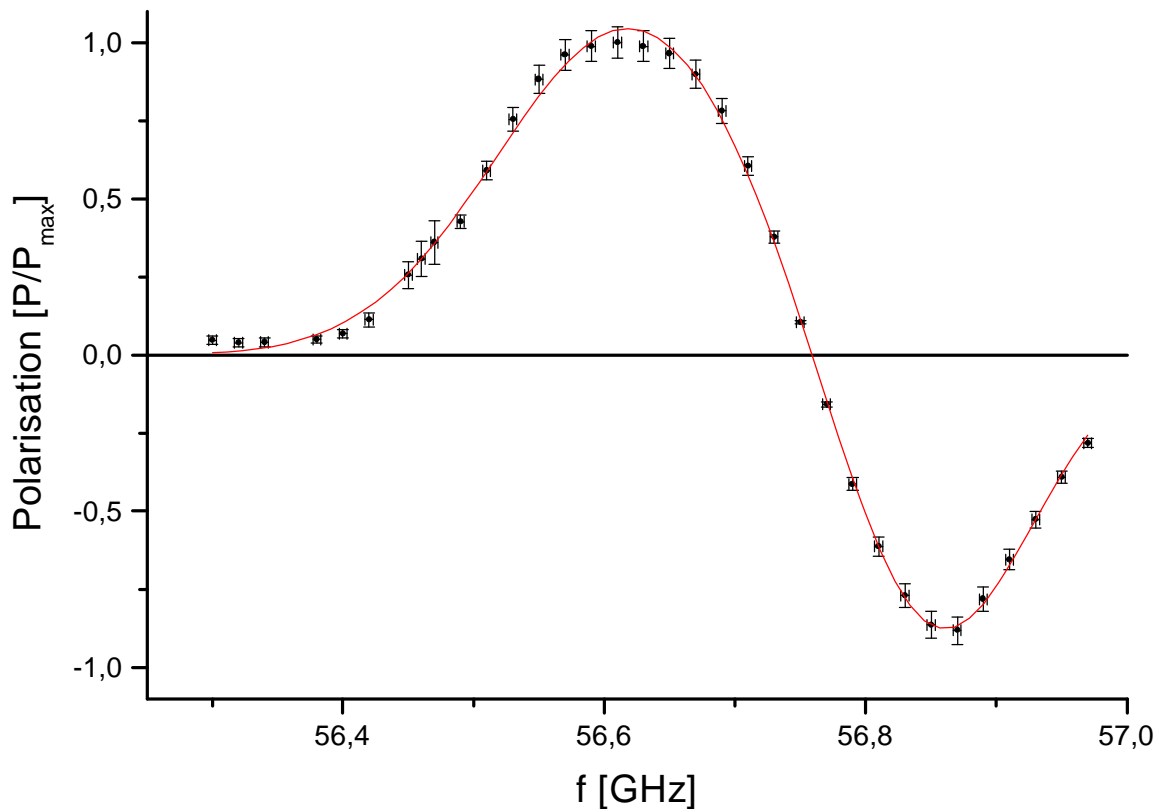


Abbildung 3-4: Frequenzabhängigkeit der Polarisation von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei 2.0 T

3.3 Maximalpolarisation

Um die bei verschiedenen Magnetfeldstärken gemessenen Maximalpolarisationswerte vergleichen zu können, wurde versucht, die Mikrowellenleistung mittels Messung des in der Cavity befindlichen bolometrisch kalibrierten Widerstandes für alle Messungen konstant zu halten. Dies ist mit geringen Abweichungen für einige Meßwerte gelungen. Die erreichten Maximalpolarisationswerte sind in Tabelle 3-1 aufgeführt. In Bochum gemessene Polarisationswerte sind bei einer Temperatur von 1 K aufgenommen worden.

Da die genaue Abhängigkeit der erreichbaren dynamischen Polarisation von der Temperatur nicht bekannt ist, ist es nicht möglich die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Polarisationswerte direkt in Bezug zu den aus früheren Messungen bereits bekannten Meßpunkten zu setzen. Diese wurden bei Temperaturen von etwa 200 mK aufgenommen, welche beim Betrieb eines Dilutionkryostaten unter Mikrowelleneinstrahlung erreichbar sind.

Die Abbildungen 3-5 und 3-6 stellen trotzdem zur Veranschaulichung die gemessenen Maximalpolarisationsergebnisse zusammen mit den oben gezeigten bereits bekannten Meßergebnissen für höhere Magnetfelder dar. Hierbei wurde die jeweils gemessene Polarisation bei 2.5 T auf eins skaliert, und die Polarisationswerte für andere Magnetfeldstärken wurden entsprechend angepaßt. Hier sei noch einmal betont, daß die in Relation gesetzten Polarisationswerte aus bereits bekannten Messungen bei tieferen Temperaturen gemessen worden sind. Die Fehler der Polarisationswerte sind wegen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Fehler für die Meßwerte aus Bochum sind Tabelle 3-1 zu entnehmen. Für Meßwerte aus Bonn, vom PSI²³ und Cern liegen die Fehler der Polarisationswerte um 5 %.

Magnetfeldstärke [T]	AB-Cavity	EDBA		TEMPO	
		pos. Pol	neg. Pol	pos. Pol	neg. Pol
2,015	AB=1200	3,01+/-0,25	-3,79+/-0,31	6,19+/-0,62	-5,87+/-0,59
2,015	AB=1000	3,26+/-0,28		6,36+/-0,64	
2,5	AB=1200			6,98+/-0,35	
2,5	AB=1100	8,18+/-0,4			

Tabelle 3-1: Maximalpolarisation bei 2.0 T und 2.5 T

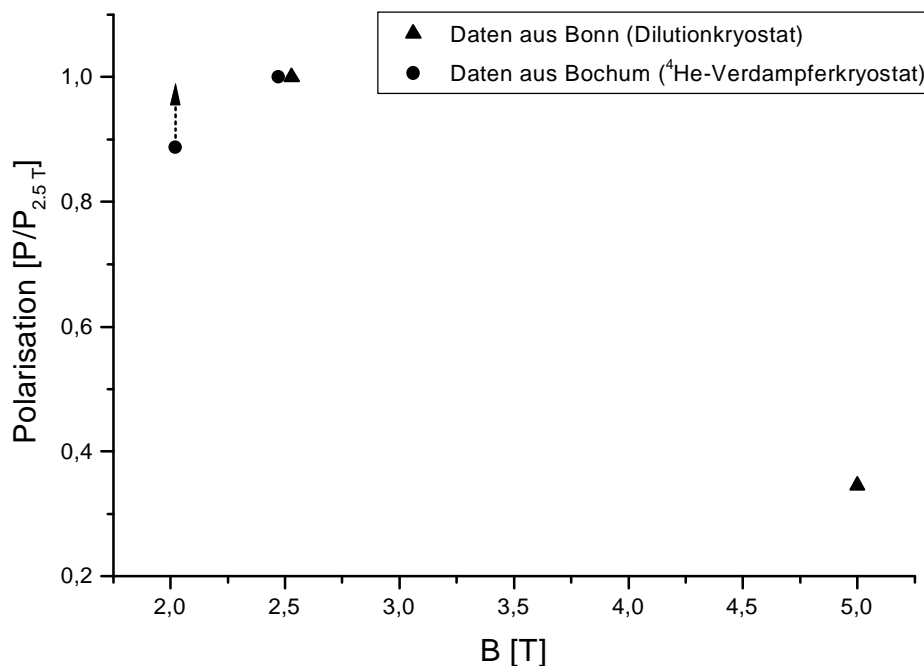


Abbildung 3-5: Maximalpolarisation von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken

²³ Paul Scherrer Institut

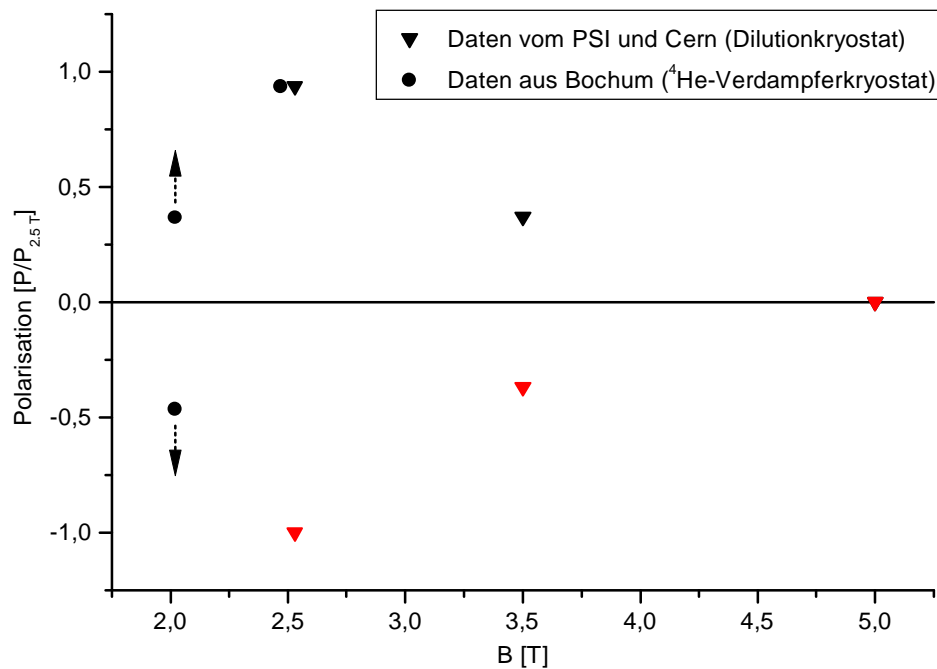


Abbildung 3-6: Maximalpolarisation von EDDB-dotiertem D-Butanol bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken

Die tieferen Temperaturen haben großen Einfluß auf die Aufbau- und Relaxationszeiten der Polarisation. Bei Temperaturen von 200 mK liegen diese im Bereich von Stunden und unterscheiden sich für Magnetfeldstärken von 2.0 T und 2.5 T nur unwesentlich. Bei Temperaturen von 1 K sind die Relaxationszeiten für Magnetfelder von 2.0 T um einen Faktor 2-3 kleiner als für 2.5 T.

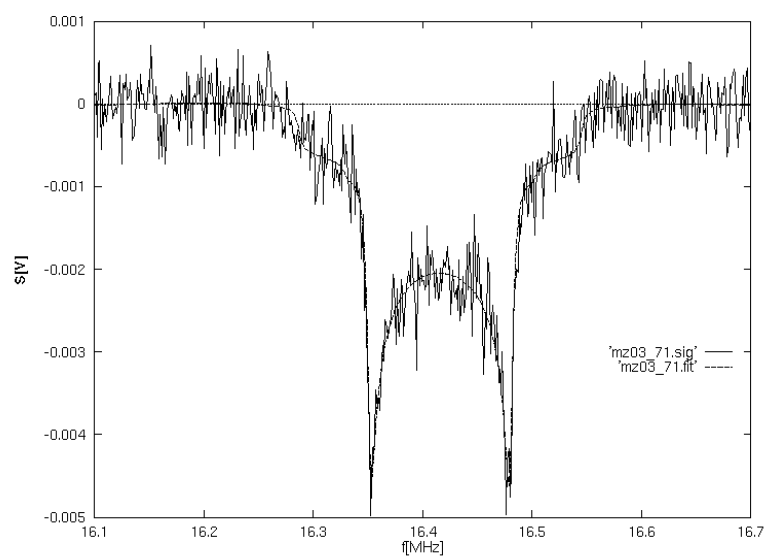


Abbildung 3-7: Natürliches Polarisationssignal von EDDB-dotiertem D-Butanol

Es wäre möglich, daß aufgrund einer geringeren Differenz der Relaxationszeiten für 2.0 T und 2.5 T bei 200 mK als bei 1 K ebenso die Differenz zwischen den bei den beiden Magnetfeldstärken erreichbaren Maximalpolarisation abnimmt. Das hieße, zu tieferen Temperaturen hin nähme die Maximalpolarisation bei 2.0 T schneller zu als bei 2.5 T. Angedeutet wird dieser durch die Pfeile in den Abbildungen 3-5 und 3-6. Ob und wie stark die Maximalpolarisation bei 2.0 T im Vergleich zur Polarisation bei 2.5 T zu tieferen Temperaturen hin zunimmt, oder diese gar übertrifft, ist jedoch rein spekulativ und muß experimentell gezeigt werden.

Ein im Rahmen dieser Meßreihen aufgenommenes natürliches Polarisations-signal ist in Abbildung 3-7 dargestellt. Die Qualität der gemessenen Signale natürlicher Polarisation spiegelt sich in den geringen Fehlern der dynamischen Polarisationswerte wider.

3.4 Aufbau- und Relaxationszeiten

Es wurden Aufbau- und Relaxationszeiten bei 2.0 T und 2.5 T für beide Targetmaterialien bei Temperaturen um 1K gemessen (Tabelle 3-2). Ebenso wurden Relaxations- und Aufbauzeiten für einige Kombinationen von Targetmaterial und Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Diese Meßreihen sind in Abbildung 3-8 dargestellt. Die durch die einzelnen Meßpunkte gelegten Kurven dienen nur als Mittel zur Veranschaulichung des Temperaturverhaltens. Die genaue Temperaturabhängigkeit der Polarisation ist nicht bekannt.

D-Butanol +	T [K]	Aufbauzeit [s]	Relaxationszeit [s]	Magnetfeld [T]
TEMPO	0,986+/-0,002 0,988+/-0,005	161,01+/-2,59	464,22+/-3,19	2
TEMPO	0,995+/-0,005 0,995+/-0,005	275,42+/-4,86	1067,45+/-40,45	2,5
EDBA	0,989+/-0,002 0,984+/-0,002	64,77+/-7,76	48,72+/-0,84	2
EDBA	0,934+/-0,002 1,269+/-0,006	36,88+/-1,77	144,62+/-6,12	2,5

Tabelle 3-2: Aufbau- und Relaxationszeiten

Der Versuch, aus den gemessenen Daten mittels Extrapolation das Verhältnis zwischen Maximalpolarisationen bei Magnetfeldstärken von 2.0 T und 2.5 T für Temperaturen um 200 mK quantitativ abzuschätzen, scheiterte. Ursache hierfür war, daß über einen sehr großen Bereich der Polarisation extrapoliert werden müßte, wobei die genaue Abhängigkeit der Polarisation von der Temperatur nicht bekannt ist. Der Unterschied in der Maximalpolarisation von D-Butanol bei 2.0 T und 2.5 T muß für tiefere Temperaturen also experimentell bestimmt werden. Zu erwarten ist allerdings, wie oben bereits erwähnt, daß aufgrund der sehr viel längeren Relaxationszeiten die Maximalpolarisation bei 2.0 T zu niedrigeren Temperaturen hin schneller wächst als bei 2.5 T.

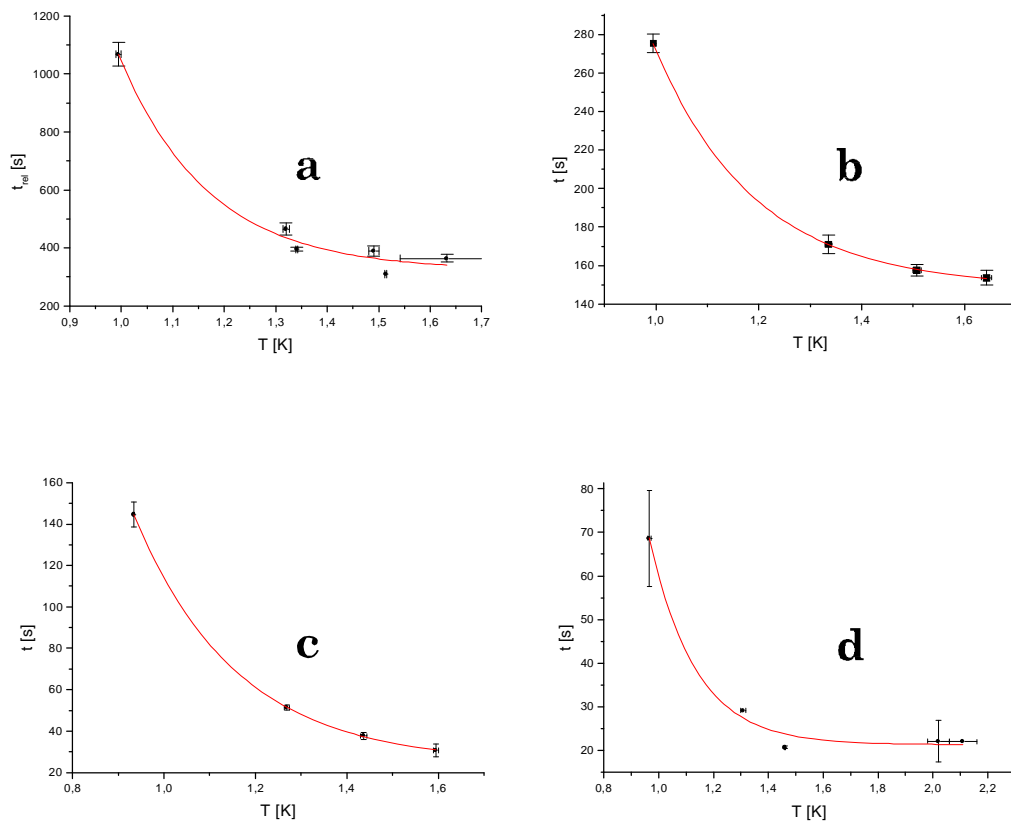


Abbildung 3-8: a: Relaxationszeiten von D-Butanol + TEMPO bei 2.5 T, b: Aufbauzeiten von D-Butanol + TEMPO bei 2.5 T, c: Relaxationszeiten von D-Butanol + EDDBA bei 2.5 T, d: Relaxationszeiten von D-Butanol + EDDBA bei 2.0 T

3.5 Spindiffusion, Kopplungsmechanismen und mögliche Ursachen für das anomale Polarisationsverhalten deuterisierten Butanols

Da in ND₃ und LiD das bei deuterisierten Alkoholen vorliegende anomale Polarisationsverhalten bei Magnetfeldstärken bis zu 5 T bzw. 6.5 T nicht beobachtet wurde, sind die Ursachen in den Besonderheiten der deuterisierten Alkohole zu suchen. Diese sind:

1. Amorphe Struktur → Gleichverteilung der elektrischen Feldgradienten
Aus der amorphen Struktur könnte eine Behinderung der Spindiffusion resultieren.
2. Fremdsbstanz: Radikale, D₂O
Bei TEMPO-dotiertem D-Butanol wurde im Gegensatz zu EDDBA-dotiertem D-Butanol bei 5 T noch Polarisation nachgewiesen. Hierfür könnten das Größenverhältnis, das Mengenverhältnis, das bei EDDBA-dotiertem D-Butanol zusätzlich eingebrachte Wasser oder die Form der Moleküle verantwortlich sein.

3.5.1 Kopplungsmechanismen und Spindiffusion

Elektronen koppeln an die Freiheitsgrade des Gitters und können daher über Austausch von Phononen mit dem Gitter ihre Spinausrichtung ändern. Ein gleichartiger Prozeß ist den Kernen im Gitter nicht möglich. Relaxation der Kernspins kommt im wesentlichen durch die Ankopplung an die magnetischen Momente der Elektronenspins zustande. Durch simultane Spinflips von Elektronen- und Kernspin ändert der Kernspin seine Ausrichtung.

Durch die Dipol-Dipol Wechselwirkung der Kernspins untereinander werden simultane Spinflips derselben ermöglicht. Der auf diese Art bewerkstelligte „Spintransport“ wird Spindiffusion genannt.

Das Verhältnis von freien Elektronenspins zu Kernspins liegt bei den üblichen Targetmaterialien bei höchstens 1:1000. Nicht jedem Kernspin steht also ein „eigener“ Elektronenspin zur Kopplung zur Verfügung. Durch die Spindiffusion wird allerdings auch den Kernspins, die sich nicht in unmittelbarer Umgebung der Elektronenspins befinden, die Relaxation durch Kopplung ans Gitter mittels der Elektronenspins gestattet.

Hierbei gilt es allerdings zu beachten, daß aufgrund des lokalen, von den Elektronen erzeugten, Magnetfeldes B_e , welches mit $\frac{1}{r^3}$ abfällt, die Larmorfrequenzen der Kernspins in der Nähe der freien Elektronen um bestimmte Werte verschoben sind.

Für jedes einzelne von je einem Radikalmolekül im Festkörper zur Verfügung gestellte freie Elektron läßt sich eine sogenannte Diffusion Barrier [AG78] definieren, welche den Abstand vom freien Elektron angibt, ab welchem die Verschiebung der Kernlarmorfrequenz zwischen zwei benachbarten Gitterplätzen geringer ist als die dipolare Linienbreite. Dipolare Übergänge zwischen Kernen deren Larmorfrequenzen um mehr als die dipolaren Linienbreiten von einander abweichen sind stark unterdrückt. Die Diffusion Barrier beschreibt also einen Radius um das freie Elektron ab welchem dipolare Übergänge zwischen den Kernspins möglich sind. Zwischen den Kernen, die sich außerhalb der Diffusion Barrier befinden, sollte Spindiffusion, bei Kernen ohne Quadrupolmoment und damit ohne zusätzliche Störeffekte, nach oben

beschriebenem Model funktionieren. Wie und welche Spinflips innerhalb der Diffusion Barrier stattfinden kann experimentell nicht nachgewiesen werden, da sich der Radius der Diffusion Barrier ziemlich genau mit dem `Abschattungsradius der NMR`²⁴ deckt.

3.5.2 Spindiffusion bei Verschiebung der Kernlarmorfrequenz

Man geht davon aus, daß die Kernpolarisation durch Spindiffusion in den Bereichen außerhalb der Diffusion Barriers nahezu homogen über das Targetmaterial verteilt wird.

Die geringe dipolare Breite eines Übergangs zwischen den magnetischen Unterezuständen eines Deuterons läßt den Schluß zu, daß auch eine geringe Verschiebung der Kernlarmorfrequenz empfindlich auf die Wahrscheinlichkeit eines gekoppelten Kernspinflips wirkt. Dies hätte zur Folge, daß aufgrund der Superposition aller von spinbehafteten Teilchen ausgehenden Magnetfelder Spindiffusion in bestimmten Bereichen des Targets bevorzugt stattfindet. Bei der im folgenden behandelten Idee geht es allerdings um sehr große Verschiebungen der Kernlarmorfrequenzen, so daß o. g. Effekte in der Betrachtung vernachlässigt werden. An dieser Stelle werden im einzelnen mögliche Unterschiede zwischen Spindiffusion in amorphen und kristallinen Festkörpern dargestellt:

3.5.2.1 Spindiffusion in amorphen Festkörpern

Für ein Deuterontarget wie z. B. D-Butanol stellt sich der Kopplungsmechanismus der Spindiffusion nicht mehr so einfach dar wie im Falle von Protonen. Bei einer räumlich gleichverteilten Ausrichtung der elektrischen Feldgradienten der C-D und O-D Bindungen im Butanol ist die Wahrscheinlichkeit für ein Deuteron einen Nachbarn zu finden, der innerhalb der dipolaren Breite (δE) in der Kernlarmorfrequenz übereinstimmt sehr gering, was im folgenden veranschaulicht wird. Der Hub der Larmorfrequenz der Deuteronen in D-Butanol zwischen paralleler und orthogonaler Ausrichtung zum Polarisationsmagnetfeld ΔE (Quadrupolbreite) ist bei 2.5 T ungefähr 1 % der Larmorfrequenz.

Im Vergleich hierzu beträgt die dipolare Breite eines zu einer bestimmten Feldgradientenausrichtung gehörigen Deuteronensignals grob geschätzt 0.025 % der Deuteronen-Larmorfrequenz (Abbildung 3-9), also 1/40 der Quadrupolbreite. Die Wahrscheinlichkeit für einen simultanen Spinflip zweier Deuteronen nimmt mit wachsender Differenz der Larmorfrequenzen ab. Aufgrund der amorphen Struktur im Festkörper und der dadurch bedingten Gleichverteilung der Ausrichtungen der elektrischen Feldgradientenrichtungen, ist der mittlere Abstand zwischen zwei Deuteronen, deren Larmorfrequenzen aufgrund dipolarer Verbreiterungen überlappen, sehr groß. Falls diese Überlegungen richtig sind, wäre die logische Folge, daß die Spindiffusion langsamer stattfindet als dies ohne Quadrupolverschiebung der Fall wäre. Im Gegensatz hierzu stellt sich der

²⁴ Das lokale Magnetfeld der Elektronen beeinflusst die Kernlarmorfrequenzen umliegender Kerne. Ist die Verschiebung der Kernlarmorfrequenz so stark, daß diese nicht mehr in das Frequenzfenster der NMR paßt, so sind diese Kerne für die NMR praktisch unsichtbar. Diese trifft auf Kerne innerhalb des `Abschattungsradius` zu.

Mechanismus der Spindiffusion in kristallinen Festkörpern vermutlich anders dar.

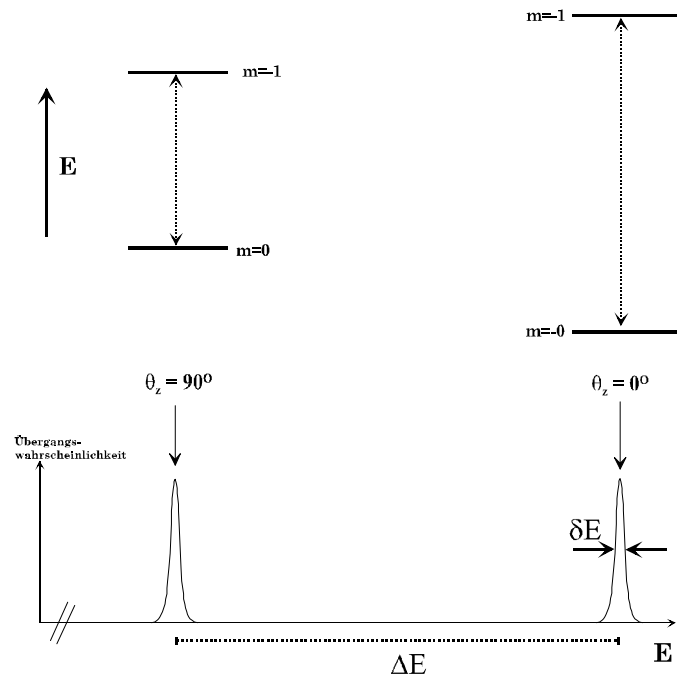


Abbildung 3-9: Übergangswahrscheinlichkeiten für orthogonale Ausrichtung der elektrischen Feldgradienten.

3.5.2.2 Spindiffusion in monokristallinen Festkörpern

In einem kristallinen Targetmaterial wie z. B. deuterisiertem Ammoniak, liegt eine Richtungsquantelung der elektrischen Feldgradienten vor, so daß es bevorzugte Richtungen für die Spindiffusion geben sollte. Die Einheitszelle des Ammoniaks besteht aus vier Molekülen mit jeweils drei möglichen Ausrichtungen des elektrischen Feldgradienten [Dos87]. Aufgrund der wiederkehrenden Struktur im Einkristall (Abbildung 3-10 nach [Bru87]) findet sich also immer ein dipolarer Kopplungspartner gleicher Kernlarmorfrequenz in definiertem Abstand von höchstens 0,67 nm (wobei im Vergleich allein die Größe eines Butanolmoleküls in der Größenordnung von 1 nm ist). Die Kernlarmorfrequenz der von der richtungsgequantelten Spindiffusion betroffenen Deuteronen ist, abgesehen von geringen Verschiebungen aufgrund des superpositionierten Magnetfeldes im Festkörper, identisch. Spindiffusion sollte sich entlang der bevorzugten Richtungen in genügendem Maße ausbreiten können. Eine wesentliche Behinderung der Spindiffusion aufgrund von Quadrupolverschöbung der Deuteronen-Larmorfrequenz sollte hier also nicht gegeben sein. Die Form des NMR-Signals von ND_3 ist der von D-Butanol sehr ähnlich. In NMR-Signalen eines ND_3 -Einkristalls sind theoretisch 24 scharfe Peaks zu sehen (12 Ausrichtungen des elektrischen Feldgradienten zum äußeren Magnetfeld für zwei Übergänge). Jedoch werden normalerweise kleine monokristalline Stücke von ND_3 für ein Target verwendet. Zwischen den Stücken findet keine Spindiffusion statt. Durch die somit erreichte makroskopische Gleichverteilung der Feldgra-

dienten-Ausrichtungen entsteht wegen der dipolaren Linienbreite der Übergänge ein quasikontinuierliches Polarisationsignal.

Experimentell ließe sich der Einfluß der amorphen Struktur auf das Polarisationsverhalten nachweisen, indem man Polarisationsmessungen an amorph gefrorenem ND_3 bei verschiedenen Magnetfeldstärken durchführt.

Wäre die Kernspin-Polarisation in amorphen Festkörpern generell unterdrückt, so wären die in den letzten Kapiteln angesprochenen Ideen zur Spindiffusion hierfür eine mögliche Erklärung.

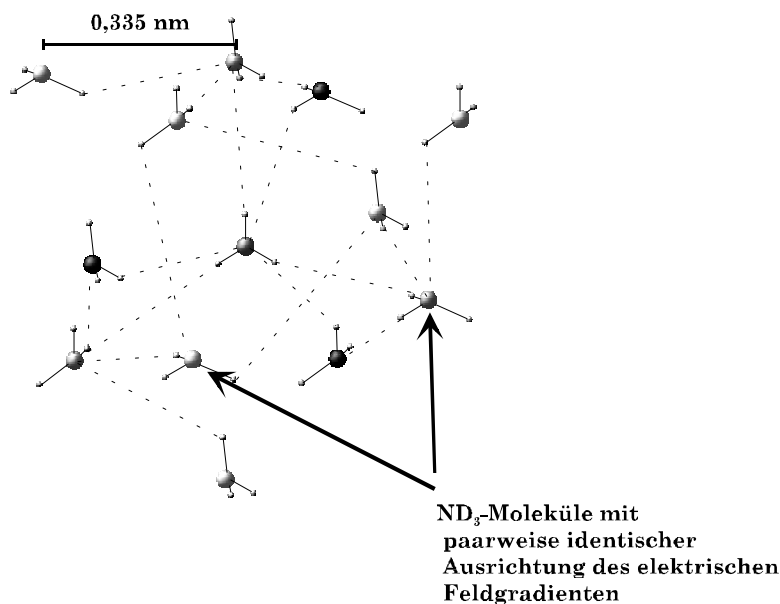


Abbildung 3-10: Schematische Darstellung der Struktur des ND_3 -Einkristalls

Bis jetzt ging in die Überlegungen jedoch keine Abhängigkeit vom Magnetfeld ein. Um die Magnetfeldabhängigkeit in dieses einfache Modell einzubinden wird eine thermodynamische Betrachtung benötigt (Kapitel 3.5.4).

3.5.2.3 Einflüsse von Fremdstoffen auf die Spindiffusion

Im Falle des EDDB-dotierten D-Butanols gilt es zusätzlich noch die Deuteronen des Radikals und des schweren Wassers zu betrachten, deren Larmorfrequenzen aufgrund der verschiedenen elektrischen Feldgradienten und Quadrupolmomente anders verschoben sind als die des D-Butanols. Für statistische Betrachtungen muß berücksichtigt werden, daß wenn die Radikale nicht durch Clusterbildung²⁵ an einigen Stellen des Targetmaterials konzentriert sind, sich je nach Dotierung nur ein paar Butanolmoleküle zwischen den einzelnen paramagnetischen Zentren befinden.

²⁵ Anhäufung mehrerer Radikalmoleküle.

3.5.3 Zusätzliche Relaxationskanäle

Theoretisch steht, im Gegensatz zu Protonen, den Deuteronen ein zusätzlicher Relaxationskanal über Quadrupolwechselwirkung mit den Hüllenelektronen der Moleküle, in welche sie eingebunden sind, zur Verfügung. Durch die Verlangsamung der Spindiffusion aufgrund der amorphen Struktur und die hierdurch benötigte längere Ausbreitungszeit steht den Deuteronenspins natürlich auch mehr Zeit zur Relaxation zur Verfügung. Die Folge ist eine geringere Maximalpolarisation.

Den experimentellen Nachweis und eine Quantifizierung dieses angenommenen Relaxationskanals könnten Messungen von Relaxationszeiten an undotiertem D-Butanol erbringen.

3.5.4 Ein thermodynamischer Ansatz

Im EST-Modell findet die DNP durch Kopplung des Elektronen Spin-Spin Reservoirs an das Kernzeeman-Reservoir statt. Die Stärke dieser Kopplung sollte empfindlichen Einfluß auf die erreichbare dynamische Polarisation haben. Ein Maß für die Zeit in der die beiden Energiereservoirs miteinander thermisches Gleichgewicht erreichen läßt sich durch [AG78]

$$\frac{1}{T_{I,SS}} \approx \frac{2\pi}{5} \cdot C^2 \cdot \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\right)^2 \cdot \xi^2 \cdot \left(\frac{\Delta H_n}{H_0}\right)^2 \cdot (1 - P_0^2) \cdot (\gamma_S \cdot \Delta H_n)$$

mit: C = Verhältnis der Anzahl der freien Elektronenspins zur Anzahl der Kernspins

γ_S, γ_I = Gyromagnetische Verhältnisse von Elektron und Kern

ξ = $z^{-\frac{1}{2}}$, mit z = Anzahl der nächsten Nachbarn im Festkörper

H_0 = Polarisationsmagnetfeld

ΔH_n = inhomogene dipolare Verbreiterung der Kernzeemaniveaus

P_0 = Elektronenpolarisation

beschreiben. Die Angleichrate der beiden Reservoirs ist kubisch abhängig von der dipolaren Linienbreite des Deuteronensignals. Zusätzlich spielt die Elektronenpolarisation eine Rolle. Da bei tiefen Temperaturen nahezu 100 % der Elektronen polarisiert sind, nimmt die Kopplungsstärke der beiden Reservoirs mit fallender Gittertemperatur stark ab. Bei Mikrowelleneinstrahlung ist der elektronische Übergang jedoch weitestgehend abgesättigt, weshalb keine Nettopolarisation der Elektronen vorliegt. Dieser Term ist bei der DNP also unabhängig von der Variation äußerer Parameter wie Temperatur und Magnetfeld. Die Kopplungsstärke der beiden Reservoirs ist zusätzlich umgekehrt quadratisch proportional zum gyromagnetischen Verhältnis der betrachteten Kernspins. Dieses ist für Deuteronen im Vergleich zu Protonen mit einem Faktor

1/6.35 untersetzt. Das heißt, die Kopplung ist für Deuteronen wesentlich schwächer als für Protonen. Weiterhin ist eine umgekehrt quadratische Abhängigkeit der Kopplungsstärke vom Magnetfeld gegeben, was uns die Möglichkeit für folgenden Ansatz eröffnet:

Angenommen man hätte eine konstante Leakage-Rate der Deuteronen-Polarisation durch die Quadrupolwechselwirkung der Deuteronen mit Hüllenelektronen. Dies bedeutet es stünde den Deuteronen ein zusätzlicher Relaxationskanal zur Verfügung, der nicht an die Kopplung von Elektronen Spin-Spin Reservoir und Kernzeemann-Reservoir gebunden ist. Bei einer entsprechend schwachen Kopplung von Elektronen Spin-Spin Reservoir zu Kernzeemann-Reservoir würde sich bei einem bestimmten Polarisationsmagnetfeld ein dynamisches Gleichgewicht einstellen. Die Deuteronenpolarisation würde gegen einen bestimmten Wert konvergieren, der sich aus einer bestimmten Relation zwischen der Angleichzeit der Reservoirs und der Leakage-Rate bestimmt. Erhöhte man nun das Polarisationsmagnetfeld, so schwächte man die Kopplung von Elektronen Spin-Spin Reservoir zu Kernzeemann-Reservoir. Das dynamische Gleichgewicht würde sich bei einer weiterhin konstanten Leakage-Rate dementsprechend schneller einstellen können, da das thermische Gleichgewicht schneller erreicht werden würde. Die Maximalpolarisation könnte in diesem Fall mit steigendem Magnetfeld sogar abfallen, falls die Leakagerate nur hoch, und die Kopplung der beiden Reservoirs nur schwach genug ist.

Die Gültigkeit dieser Vorstellung würde allerdings voraussetzen, daß der angesprochene zusätzliche Relaxationskanal bei ND_3 z. B. aufgrund der Hüllenstruktur der Elektronen stark unterdrückt ist, da hier ein anomales Polarisationsverhalten nicht zu beobachten ist. Jedoch ist nicht auszuschließen das ähnliche Effekte hier erst bei höheren Magnetfeldern auftreten.

Da Protonen der o. g. Relaxationskanal nicht zur Verfügung steht kann mit diesen entsprechend höhere Polarisation erreicht werden.

Betrachtet man oben angestellte Überlegungen zu einer möglichen Behinderung der Spindiffusion, dann fällt sofort auf, daß in den im vorigen Abschnitt behandelten thermodynamischen Ansatz für die einzelnen thermodynamischen Reservoirs die Bedingungen des thermischen Gleichgewichts eingegangen ist. Ist die Spindiffusion stark behindert, stellt sich die Frage ob diese Voraussetzung für das Kernzeemann-Reservoir erfüllt ist.

Eine experimentelle Überprüfung der einzelnen angesprochenen Ideen ließ sich aus zeitlichen und technischen Gründen bislang nicht realisieren. Entsprechende Untersuchungen sind jedoch von großem Interesse, um den genauen Mechanismus der Spindiffusion qualitativ verstehen zu können. Messungen an deuterisierten Alkoholen unter Variation der oben angesprochenen möglichen ursächlichen Parameter müßten durchgeführt werden, so daß man einige mögliche Ursachen für weitere Überlegungen ausschließen kann.

Die o. g. Ideen sollen an dieser Stelle noch einmal kurz zusammengetragen werden:

1. Die Spindiffusion von Kernen, deren Kernlarmorfrequenzen aufgrund von Quadrupolwechselwirkung mit elektrischen Feldgradienten verschoben sind, ist in amorphen Festkörpern möglicherweise behindert. Liegt eine kristalline Struktur des Festkörpers vor, so ist dies nicht der Fall.
2. Den Deuteronen steht aufgrund Ihres Quadrupolmomentes ein zusätzlicher Relaxationskanal zur Verfügung.
3. Die Kopplungsstärke zwischen Kernzeeman- und Elektronen Spin-Spin Reservoir ist abhängig vom Polarisationsmagnetfeld.
4. Aus 2. und 3. ergibt sich unter bestimmten Voraussetzungen eine Erklärung für das anomale Polarisationsverhalten chemisch dotierter deuterisierter Alkohole und Diöle.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die experimentellen Grundlagen für die Messung der Deuteronen-Polarisation in chemisch dotierten deuterisierten Alkoholen an der Bochumer Polarisierten Target Apparatur SOPHIE geschaffen. Dies beinhaltet die Abstimmung der einzelnen Komponenten wie NMR, Mikrowellen und Targetkonfiguration aufeinander, sowie die Erstellung einer Herstellungsapparatur für entsprechende Targets in Kugelform. Das Magnetfeldsystem wurde für Messungen bei 2.0 T entsprechend modifiziert.

Eine Leistungsmessung der 56 GHz-Diode, welche für Magnetfeldstärken von 2.0 T benötigt wird, wurde durchgeführt und eine permanente Überwachung der Mikrowellenleistung wurde mittels eines bolometrisch kalibrierten Widerstandes im Bereich des Targets realisiert.

Meßreihen von mit verschiedenen Radikalen dotierten D-Butanol Targets lieferten neue Erkenntnisse und Ansätze in Bezug auf deren anomales magnetfeldabhängiges Polarisationsverhalten.

Bei TEMPO-dotiertem D-Butanol beträgt die Differenz der Maximalpolarisationen bei 2.0 T und 2.5 T und 1 K nur ungefähr 10 %. Die Relaxationszeiten sind jedoch bei 2.0 T in diesem Temperaturbereich wesentlich niedriger als bei 2.5 T. Dies läßt hoffen, daß sich bei 300 mK das Polarisationsverhalten bei 2.0 T aus o. g. Gründen als ähnlich gut oder gar besser erweist als bei 2.5 T. Entsprechende Messungen werden in Zukunft in Bochum am derzeit in der Fertigstellung befindlichen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Dilutionkryostaten durchgeführt werden können.

Für den experimentellen Einsatz von Polarisierten Festkörpertargets sind mehrere Voraussetzungen zu erfüllen. Diese sind unter anderem:

- möglichst hohe Polarisation
- möglichst großer für den Detektor sichtbarer Raumwinkel
- möglichst geringe Ablenkeffekt auf geladene Teilchen durch Magnetfelder

Derzeit werden Targetkonfigurationen, die alle diese Punkte zufriedenstellend erfüllen, durch den Einsatz im sogenannten Frozen Spin Mode realisiert. Von Nachteil ist hierbei jedoch, daß die Polarisation nach einer gewissen Zeit wieder neu erzeugt werden muß, was lange Polarisations-Auffrischphasen nach sich zieht. Die Effizienz einiger Experimente ließe sich wesentlich erhöhen, wenn man eine hohe Polarisation über einen längeren Zeitraum aufrecht erhalten könnte. Sollte sich der Polarisationsgrad von D-Butanol bei Magnetfeldern ≤ 1.5 T im Vergleich zu stärkeren Magnetfeldern als ähnlich gut erweisen, so würde dies eine Alternative zu Messungen im Frozen Spin Mode eröffnen. Dies setzt allerdings voraus, daß sich Magnetfelder von ca. 1.5 T durch eine, der für den Frozen Spin Mode verwendeten internen Haltespule [Ge⁺98] ähnliche, supraleitende Spule realisieren lassen. Die Vorteile des Frozen Spin Mode würden eingeschränkt auch auf eine derartige Konfiguration zutreffen, jedoch ermöglicht die Anwesenheit des Polarisationsmagnetfeldes permanente dynamische Polarisation. Die langen von Polarisations- und Abkühlphasen her-

rührenden Unterbrechungen würden somit komplett wegfallen, woraus zusätzlich ein erheblich geringerer experimenteller Aufwand resultierte.

Das Polarisationsverhalten von D-Butanol bei Magnetfeldern ≤ 2.0 T ist somit von großem Interesse für die Realisierung entsprechender Targetkonfigurationen.

Ebenso sind weitere Messungen des Polarisationsverhaltens bei niedrigeren Magnetfeldstärken essentiell für ein theoretisches Verständnis des anomalen Polarisationsverhaltens chemisch dotierter deuterisierter Alkohole. Weiterhin könnten hier auch Messungen mit unterschiedlich hohen Dotierungen bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken, unter Verwendung verschiedener Radikalsorten, interessante Ergebnisse liefern. Diese könnten Aufschluß geben, ob die niedrigere Polarisation bei stärkeren Magnetfeldern von nicht berücksichtigten Eigenschaften der Radikale herrührt. Durch Polarisationsmessung von Ammoniak in amorphem Zustand würden sich einige in Kapitel 3.5 vorgestellte Ideen zur Spindiffusion überprüfen lassen.

Da der Mechanismus der Spindiffusion für Spin-1 Teilchen ebenso Einfluß auf die erreichbare Deuteronen-Polarisation haben kann, ist dies nicht nur von theoretischem Interesse. Eine quantitative und qualitative Untersuchung der Spindiffusion in D-Butanol könnte Aufschluß über hierdurch bedingte Effekte geben, und somit weitere Selektionsmöglichkeiten bei der Auswahl zukünftiger Targetmaterialien zur Verfügung stellen. Untersuchungen die Spindiffusion betreffend werden in naher Zukunft in Bochum durchgeführt werden.

5 Anhang

5.1 Messung der Magnetfeldhomogenität des normalleitenden Bochumer C-Magneten

Für aussagekräftige Polarisierungsergebnisse ist eine gute Homogenität des Magnetfeldes im Targetbereich zwingend notwendig. Eine relative Abweichung von $\frac{\Delta B}{B} = 2 \cdot 10^{-4}$ ist dabei als gut zu betrachten.

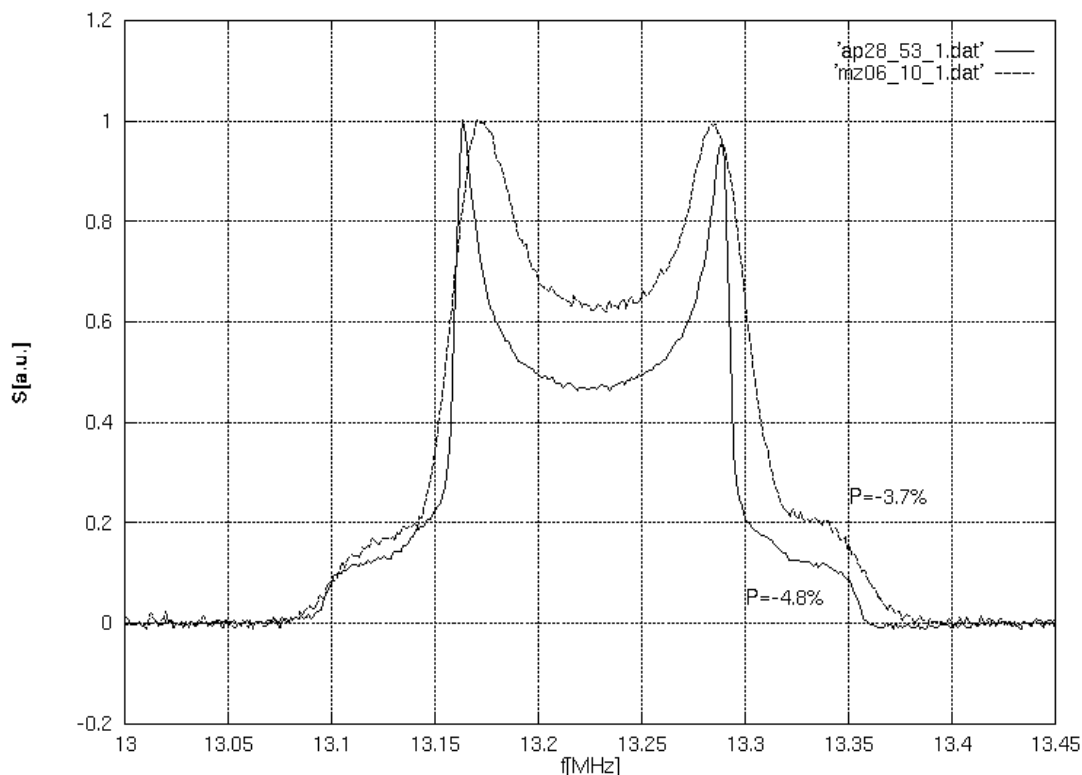


Abbildung 5-1: Polarisierungssignale von EDDB-dotiertem D-Butanol bei 2.0 T mit unterschiedlichem $\frac{\Delta B}{B}$. Das verbreiterte Signal wurde unter Verwendung der für 2.5 T ausgelegten Shimringe gemessen. Die Signalhöhen sind auf eins normiert.

Bei Betrachtung der dynamischen Polarisierungssignale einer Messung von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei einer Magnetfeldstärke von 2.0 T fiel eine sehr starke Abweichung der Form des Signale von der erwarteten Signalform deuterisierter Alkohole auf (Abbildung 5-1). Der Schluß lag nahe, daß die Ursache dieser unerwarteten Signalform in der nicht ausreichenden Homogenität des Magnetfeldes im Bereich des Targets lag.

Auf den Polschuhen des Magneten sind zur Verbesserung der Feldhomogenität sogenannte Shimringe angebracht. Diese zeichnen sich durch konzentrisch angeordnete Ebenen verschiedener Dicke aus. Die Materialstärke nimmt nach

außen hin zu. Aufgrund ihrer Form gleichen sie Inhomogenitäten des Magnetfeldes zwischen den Polschuhen aus.

Wegen der Sättigung des Kobalteisenkerns des Magneten verändert sich die Charakteristik der Varianzen der Magnetfeldstärke zwischen den Polschuhen für verschiedene Magnetfeldstärken. Daher müssen die speziellen Ausmaße der Shimringe der gewünschten Magnetfeldstärke angepaßt werden. Messungen haben gezeigt, daß die Homogenität des Magnetfeldes bei 2.0 T unter Verwendung der für 2.5 T optimierten Shimringe nicht mehr ausreicht.

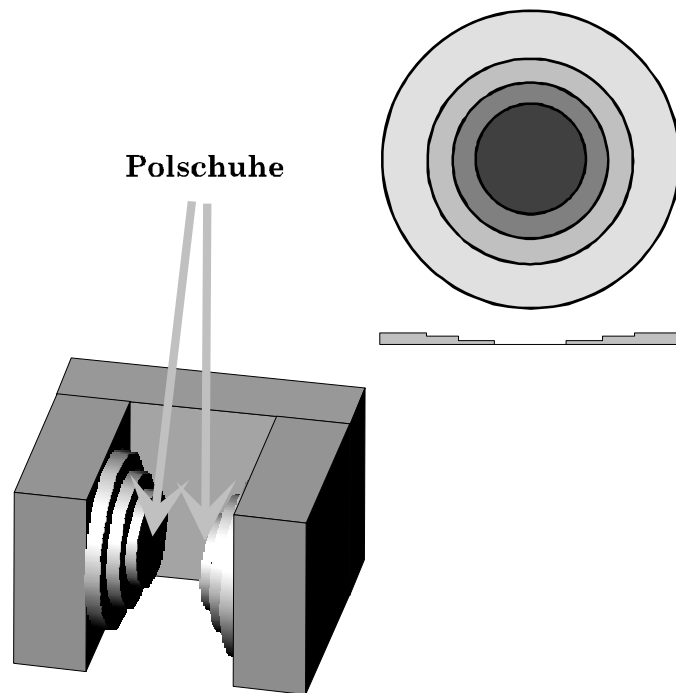


Abbildung 5-2: Skizze von Polarisationsmagnet und Shimringen

Der Magnet ist zusammen mit einem Shimring in Abbildung 5-2 skizziert. Die Homogenität des Magnetfeldes wurde mittels einer Hallsonde sowohl in axialer Richtung zwischen den Polschuhen als auch in radialer Richtung gemessen. Die Meßdaten sind in den Abbildungen 5-3 und 5-4 dargestellt.

Betrachtet man eine relative Abweichung von $2 \cdot 10^{-4}$ des Magnetfeldes als ausreichend homogen, so erstreckt sich der Homogenitätsbereich des Magneten bei einer Feldstärke von 2.5 T über mehr als 6 cm in radialer Richtung und ca. 2.7 cm in axialer Richtung in Bezug auf die Polschuhe. Bei Targetdimensionen von 13 mm Durchmesser und 25 mm Höhe ist dieser Bereich mehr als ausreichend. Das Zentrum des Homogenitätsbereiches fällt sehr genau mit dem geometrischen Zentrum zwischen den Polschuhen zusammen. Bei 2.0 T hingegen zeigt sich unter Verwendung der gleichen Shimringe allerdings ein gänzlich anderer Verlauf der Homogenitätskurve. Wie den Abbildungen 5-3 und 5-4 zu entnehmen ist, schrumpft der homogene Bereich auf einen Bruchteil des Wertes für 2.5 T zusammen und ist selbst bei optimaler geometrischer Justage des Targets im Zentrum des Magneten nicht als ausreichend für die verwendete Targetgröße zu betrachten.

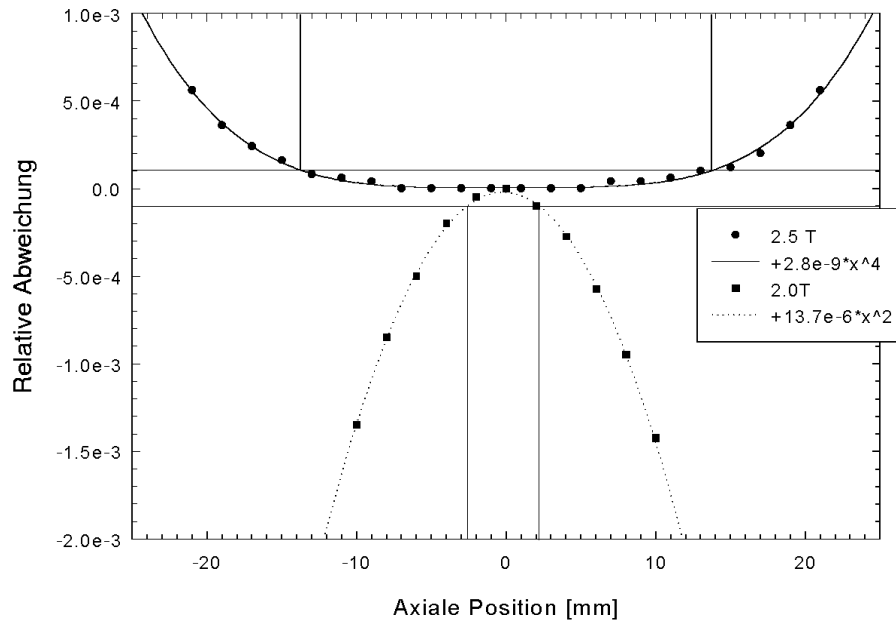


Abbildung 5-3: Axiale Homogenität. Shimringe optimiert für 2.5 T.

Bei der oben beschriebenen Veränderung des Polarisationsignals von deuterisiertem EDBA-dotierten Butanol, war der Targetbehälter in radialer Richtung ca. 1.4 cm außerhalb des Zentrums des Magneten positioniert. Außerdem wurden die für 2.5 Tesla optimierten Shimringe verwendet. Hieraus lässt sich die Linienform des Polarisationsignals erklären: Die optimale Frequenz für dyna-

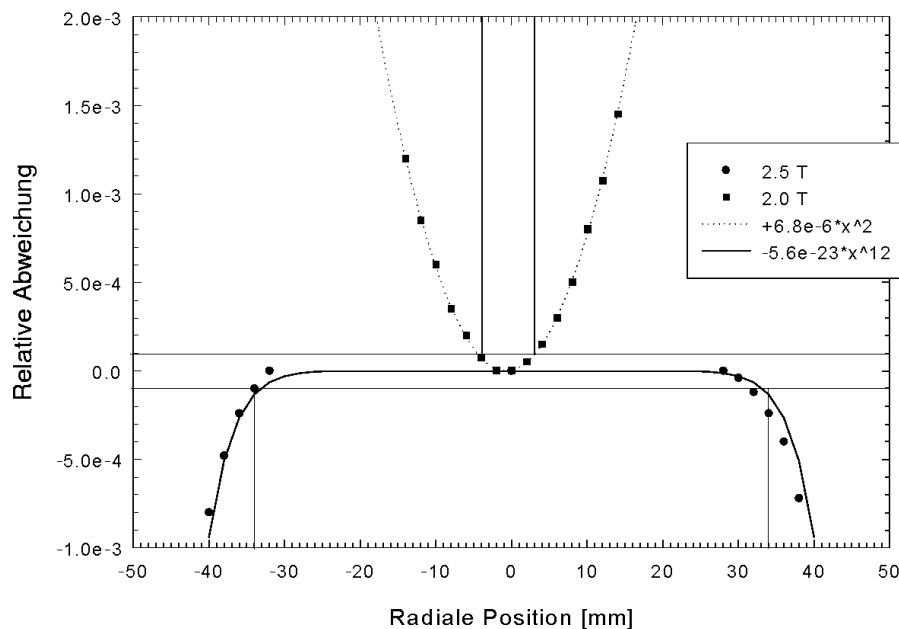


Abbildung 5-4: Radiale Homogenität, Shimringe optimiert für 2.5 T

mische Polarisation ist abhängig von der Magnetfeldstärke. Bei einem derart inhomogenen Feld wird also nicht in das komplette Targetvolumen Mikrowellenstrahlung der optimalen Polarisationsfrequenz eingebracht. Eine relative Abweichung von $2 \cdot 10^{-4}$ für ein Magnetfeld der Stärke 2.0 T entspricht einer Frequenzverschiebung der optimalen Polarisationsfrequenz von 5.6 MHz. Betrachtet man eine Polarisationskurve, in welcher Polarisationswerte deuterierten Butanols bei 2.0 T gegen die Mikrowellenfrequenz aufgetragen werden (Abbildung 3-4) sieht man, daß eine Frequenzverschiebung von 5.6 MHz im Bereich des Maximums nur sehr geringe Veränderungen der Maximalpolarisation zur Folge hat. Verluste von dieser Größenordnung sind vernachlässigbar. Bei der durchgeführten Polarisationsmessung ergibt sich nach Abschätzung aus Abbildung 3-3 eine Variation von ca. 150 - 200 MHz im Bereich des Targets in radialer Richtung. Vergleicht man diese Werte mit den Polarisationswerten die einer solchen Frequenzverschiebung entsprechen würden, stellt man fest, daß aufgrund der dies verursachenden Inhomogenitäten, aus oben erwähnter Polarisationsmessung keine Rückschlüsse auf unter optimalen Magnetfeldbedingungen erreichbare Maximalpolarisation zu ziehen sind. Die Inhomogenität des Magnetfeldes verursacht eine beinahe kontinuierliche Verschiebung der optimalen Polarisationsfrequenz im Bereich des Targets. Dies zeigt sich als Verbreiterung der Polarisationssignale (Abbildung 5-1).

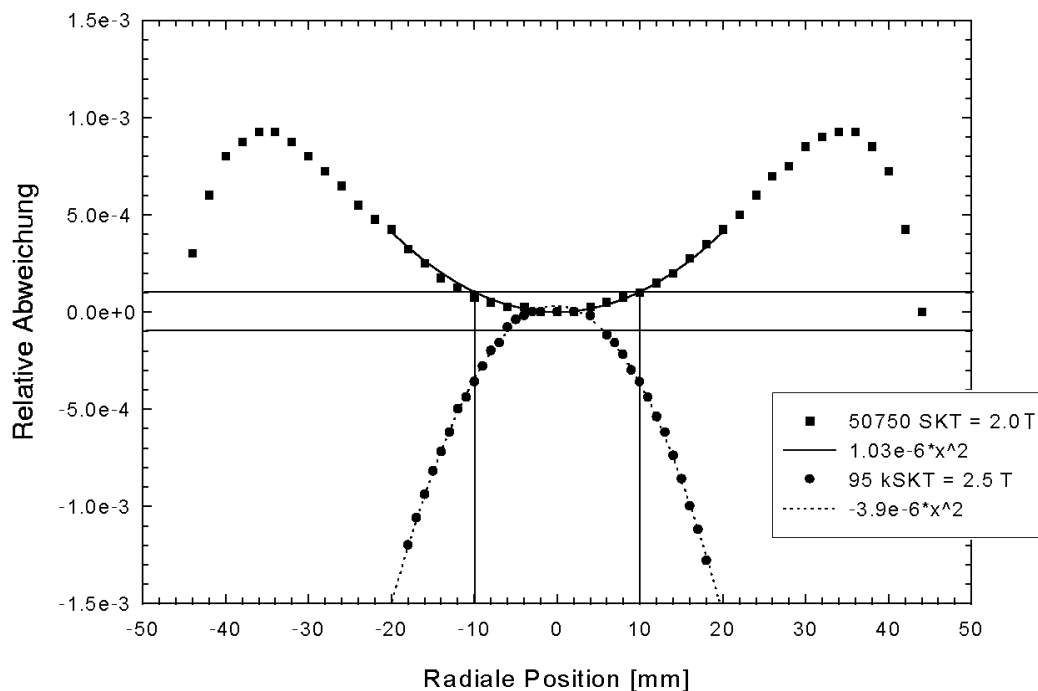


Abbildung 5-5: Radiale Homogenität, Shimringe optimiert für 2.0 T

Um jedoch auch bei Magnetfeldstärken von 2.0 Tesla ausreichende Homogenität des Magnetfeldes im Bereich des Targets zu erlangen, benötigt man Shimringe, die dieser Magnetfeldstärke angepaßt sind. Da zwei identische Paare der für 2.5 T ausgelegten Shimringe zu Verfügung standen, wurde eines der Paare modifiziert. So wurden die Materialstärke und der Durchmesser der einzelnen Ringebenen in mehreren Schritten derart verringert, daß die Homo-

genität des Magnetfeldes im Targetbereich als ausreichend erschien. Graphen der radialen und axialen Magnetfeldhomogenität unter Benutzung der modifizierten Shimringe sind in den Abbildungen 5-5 und 5-6 zu sehen. Durch die Modifikation der Shimringe hat sich der Homogenitätsbereich bei 2.0 T sowohl in radialer als auch in axialer Richtung stark vergrößert und ist bei Benutzung der üblichen Targetbehälter und optimaler Positionierung derselben ausreichend. An den Veränderungen in der relativen Abweichung des Magnetfeldes sieht man, daß die für 2.5 Tesla ausgelegten Shimringe bei einem 2.0 T Feld sehr stark überkorrigieren, während dieser Effekt bei den für 2.0 T ausgelegten Shimringen nicht mehr so stark ausgeprägt ist. Diese zu starke Feldkorrektur wird durch die im Vergleich zu den bei 2.5 T aufgenommenen Meßreihen, entgegengesetzten Öffnungsrichtungen der angefitteten Parabeln deutlich sichtbar.

Leider ist bei den bearbeiteten Shimringen der Homogenitätsbereich bei 2.5 T stark geschrumpft und nicht mehr ausreichend. Es ist also notwendig für Messungen bei 2.0 T und 2.5 Tesla die jeweils entsprechenden Shimringe zu benutzen.

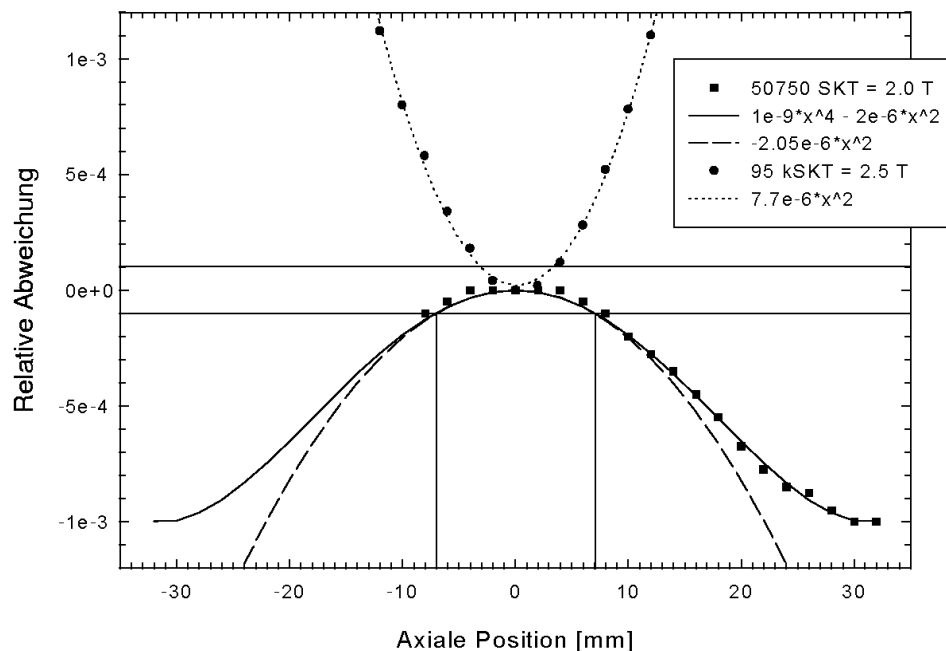


Abbildung 5-6: Axiale Homogenität, Shimringe optimiert für 2.0 T

Als zusätzliches Maß für die relative Abweichung der Magnetfeldstärke für alle dargestellten Meßreihen können die in den Graphen angegebenen Koeffizienten, der niedrigsten auftretenden Ordnung, der an die Meßdaten angefitteten Polynomfunktionen herangezogen werden. Diese Methode erwies sich beim Vergleich der einzelnen Meßreihen, welche nach jeder Veränderung der Shimringe aufgenommen wurden, als sehr nützlich. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, daß das Umpolen des Magnetfeldes (wie zu erwarten war) zu keinen nennenswerten Veränderungen der relativen Abweichungen der Magnetfeldstärke führte. Ebenso blieb ein, zwecks Simulation der Kryostathülle, um die

Hallsonde angebrachter Stahlzylinder ohne meßbaren Effekt auf die Homogenität des Magnetfeldes.

Da das geometrische Zentrum des Bereiches zwischen den Polschuhen sehr genau mit dem Homogenitätszentrum des Magnetfeldes zusammenfällt, stellte es kein großes Problem dar, die relative Höhe des Kryostaten in Bezug auf die Polschuhe so nachzujustieren, daß eine optimale Targetpositionierung gewährleistet wird.

5.2 Elektronenspinresonanz-Signale

Es wurden Elektronenspinresonanz-Signale von TEMPO- und EDDBA-dotiertem D-Butanol mittels einer kommerziellen ESR-Apparatur der Firma Magnettech aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5-7 dargestellt. Die Anlage befindet sich derzeit im Aufbau, wird jedoch nach Fertigstellung wichtige Ergebnisse für die Targetmaterialwahl liefern können.

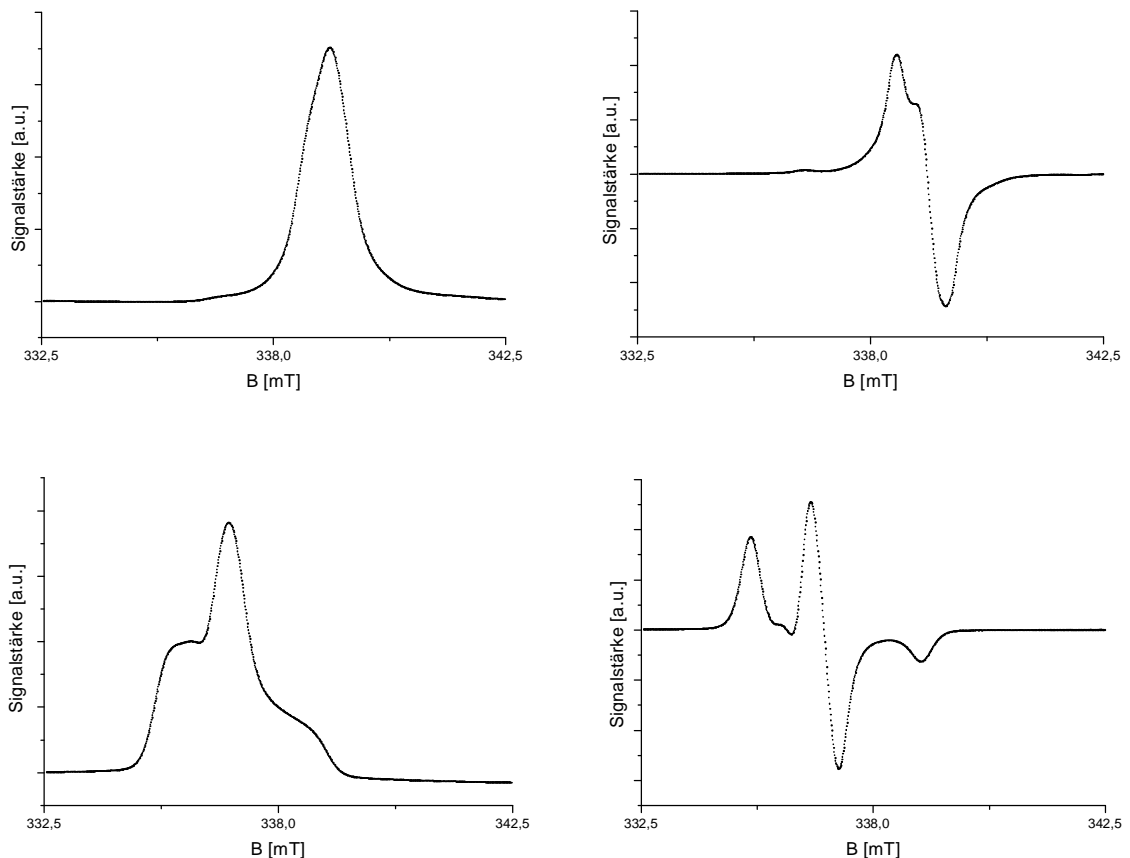


Abbildung 5-7: oben links: ESR-Signal von EDDBA-dotiertem D-Butanol bei 77.4 K, oben rechts: differentiell aufgenommenes ESR-Signal von EDDBA-dotiertem D-Butanol bei 77.4 K, unten links: ESR-Signal von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei 77.4 K, unten rechts: differentiell aufgenommenes ESR-Signal von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei 77.4 K

Mittels der ESR kann die Haltbarkeit der Targetmaterialien in Bezug auf die Dotierung nachgemessen werden. Die Qualität eines Targetmaterials läßt sich, was diesen Punkt angeht, somit im Vorfeld einer Messung bestimmen.

Eine Erweiterung dieser Apparatur auf Tieftemperaturbetrieb (4.2 K) ist in Planung.

Die dem eigentlichen Resonanzsignal überlagerten Peaks resultieren aus Hyperfeinstrukturkopplungen mit umliegenden Kernen. Im Falle des TEMPOs ist dies mit höchster Wahrscheinlichkeit der Stickstoff, welcher an der Bindung angelagert ist, die das freie Elektron zur Verfügung stellt. Durch den Kernspin von 1 sind dem ESR-Spektrum drei Hyperfeinstrukturlinien überlagert. Die Auflösung dieser Linien hängt stark von der Temperatur, dem Aggregatzustand des Festkörpers und der Höhe der Dotierung ab [Mag]. Im Falle von EDDBA ist eine derartige Überlagerung von Hyperfeinstruktur-niveaus nicht so deutlich ausgeprägt. Hier kommt eigentlich nur der Chrom-Kern für Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung mit dem Elektron in Frage. Dieser liegt aber nur zu 9.5 % in Form des Isotopes ^{53}Cr vor, das mit einem Kernspin von $3/2$ behaftet ist [FH74]. Alle anderen stabilen Chromisotope haben einen Kernspin von 0. Eine genaue Analyse des Resonanzsignals ist allerdings erst möglich, wenn zusätzliche Untersuchungen bei verschiedenen Aggregatzuständen und mit verschiedenen hohen Dotierungen des D-Butanols vorliegen.

Das sehr gute Signal-Rauschverhältnis dieser Apparatur begünstigt entsprechende genaue Messungen.

Literaturverzeichnis

[AG78] A. Abragam, M. Goldmann, *Principles of Dynamic Nuclear Polarisation*, Reports on Progress in Physics Vol 41, 1978

[Bru87] R. Bruß, *Polarisationsmessungen an ND₃-Kristallen*, Diplomarbeit Universität Bonn, Bonn-IR-87-46, 1987

[Bül91] S. Bültmann, *Deuterisiertes Butanol als Material für ein polarisiertes Festkörpertarget*, Diplomarbeit Universität Bielefeld, 1991

[Bül⁺95] S. Bültmann et al., *Properties of the deuterated Target Material used by the SMC*, Nucl. Inst. and Methods in Physics Res. A 400, 1997

[CH84] G.R. Court & W.G. Heyes, *An Investigation of dynamic Polarisation in Irradiated Borane-Ammonia and Ammonium Borohydride*, Proceedings of the 4th Int. Workshop on Polarized Target Materials and Techniques, 1984

[CM97] D. G. Crabb & W. Meyer, *SOLID POLARIZED TARGETS FOR NUCLEAR AND PARTICLE EXPERIMENTS*, Annu. Rev. Nucl. Part. Sci. 1997

[Dos86] R. Dostert, *Herstellung und Untersuchung eines ND₃-Kristalls für ein tensorpolarisiertes Deuteronentarget*, Diplomarbeit Universität Bonn, Bonn-IR-86-13, 1986

[Dul96] C. M. Dulya, *The Polarisation of Deuterons in Butanol and of Nitrogen Nuclei in Ammonia*, Dissertation University of California, 1996

[Du⁺97] C. M. Dulya et al., *A line-shape analysis for spin-1 NMR signals*, Nucl. Inst. and Methods in Physics Res. A 398, 1997, S. 109-125

[FH74] H. Frauenfelder, E. M. Henley, *Subatomic Physics*, Prentice-Hall Physics Series, 1974

[Ge⁺98] R. Gehring et al., *First use of an internal superconducting `Holding-Magnet` in an η -photoproduction experiment*, akzeptiert in NIM

[Goe95] St. Goertz, *Dynamische Kernspin-Polarisation strahlendotierter Litiumwasserstoffe und deren Verhalten im intensiven Elektronenstrahl*, Dissertation Universität Bonn, Bonn-IR-95-08, 1995

[Hu⁺77] D. Hubert et al., *Despot, Eine Apparatur zur Erzeugung polarisierter Targets für Hochenergieexperimente*, Interner Bericht, DESY F34-77/01, 1977

[HAR97] J. Harmsen, *Ein ⁴He-Verdampfer-Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets*, Diplomarbeit Ruhr-Universität-Bochum, 1997

[KHS90] M. Krumpolc, D. Hill und H. B. Stuhmann, *Progress in the Chemistry of Chromium(V) Doping Agents Used in Polarized Target Materials*, Proceedings High Energy Spin Physics Volume 2: Workshops, 1990

- [Krä⁺90] D. Krämer et al., *Butanol in the Frozen Spin Mode*, Proceedings High Energy Spin Physics Volume 2: Workshops, 1990
- [Mag] Magnostech GmbH, *ein Elektronen Spin Resonanz (ESR) Spektrometer*, technisches Beiblatt
- [Mei97] A. Meier, *Entwicklung eines Kryo-Thermostaten hoher Kühlleistung zur Targetpräparation für das COMPASS-Experiment*, Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, 1997
- [Mey88] W. Meyer, *Polarized Target Physics at the Bonn Electron Accelerator*, Habilitationsschrift Universität Bonn, Bonn-IR-88-60, 1988
- [Mey85] W. Meyer, *15 Jahre Polarisiertes Target am Bonner 2.5 GeV-Elektronensynchrotron*, Bonn 1985
- [Pau93] R. Paulsen, *Elektronenspinresonanzmessungen für das Bonner Polarisierte Target*, Diplomarbeit Universität Bonn, 1992
- [Pl⁺97] M. Plückthun et al., *Polarisation measurement of TEMPO-doped butanol targets*, Nucl. Inst. and Methods in Physics Res. Vol 400, 1995, S. 133-136
- [Rad97] E. Radtke, *Untersuchungen zur Tauglichkeit von H₂, D₂, und HD als polarisierte Festkörpertargets*, Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, 1997
- [Rei94] G. Reicherz, *Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets*, Dissertation Universität Bonn, Bonn-IR-94-16, 1994
- [Ri⁺84] H. Riechert et al., *DYNAMIC NUCLEAR POLARISATION STUDIES IN IRRADIATED AMMONIA AT 1K*, Proceedings of the 4th International Workshop on Polarized Target Materials and Techniques, Bad Honnef 1984
- [Rou66] P. Roubeau, *Horizontal Cryostat for Polarized Proton Targets*, Cryogenics 6, August 1966
- [Sch97] G. Schulemann, *Transmission und Einkopplung von Millimeterwellen unter kryotechnischen Bedingungen*, Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, 1997
- [TN90] S. Takala und T. O. Niinikoski, *Measurements of Glass Properties and Density of Hydrocarbon Mixtures of Interest in Polarized Targets*, Proceedings High Energy Spin Physics Volume 2: Workshops, 1990
- [Tr⁺90] S. Trentalange et al., *Comparison of Polarized Target Materials in Different Magnetic Fields*, Proceedings High Energy Spin Physics Volume 2: Workshops, 1990
- [Wer72] E. Werner, *Einführung in die Kernphysik*, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main, 1972

[Zaw98] T. Zawodny, *Polarisationsmessungen an TEMPO-dotiertem Butanol bei 1 K*, Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, 1998

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1-1: Deuteronen-Polarisation	8
Abbildung 1-2: Gleichverteilung der C-D Bindungen	10
Abbildung 1-3: Termschema des gekoppelten Elektron-Proton Systems	14
Abbildung 1-4: Pumpschema für positive dynamische Polarisation	14
Abbildung 1-5: Pumpschema für negative dynamische Polarisation	14
Abbildung 1-6: Frequenzabhängige Übergangswahrscheinlichkeit und Polarisation (SSE)	14
Abbildung 1-7: Frequenzabhängige Übergangswahrscheinlichkeit und Polarisation (DSSE)	16
Abbildung 1-8: Besetzungszahlen der Elektronenniveaus bei unterschiedlichen Temperaturen der Energiereservoirs	17
Abbildung 1-9: Cross-Relaxation Übergang zweier Elektronenspins gekoppelt mit einem Kern-Spinflip	17
Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau des Bochumer Polarisierten Targets SOPHIE	20
Abbildung 2-2: Frequenzabhängige Mikrowellenleistung der 70 GHz-Diode für zwei verschiedene Regulatorspannungen	22
Abbildung 2-3: Experimenteller Aufbau zur Leistungsmessung der 56 GHz-Diode	23
Abbildung 2-4: Frequenzabhängigkeit der Leistung der 56 GHz-Diode	23
Abbildung 2-5: Kalibration des Allen-Bradley Widerstandes in Bezug auf eingestrahlte Mikrowellenleistung	25
Abbildung 2-6: Spinzustände des Deuterons	28
Abbildung 2-7: Magnet und NMR-Spule	29
Abbildung 2-8: Quadrupolverschiebung der Energieniveaus im Deuteron	30
Abbildung 2-9: Polarisationssignal von EDDB-dotiertem D-Butanol bei 2.5 T	31
Abbildung 2-10: ⁴ He-Verdampferkryostat [Har97]	34
Abbildung 2-11: Maximalpolarisation von 1-Butanol-d ₁₀ + TEMPO bei 2.5 T, bei verschiedenen Temperaturen	35
Abbildung 2-12: D-Butanol	36
Abbildung 2-13: EDDB	36
Abbildung 2-14: TEMPO	36
Abbildung 2-15: Porphyrexid	36
Abbildung 2-16: Aufbau der Targetherstellungs-Apparatur	42
Abbildung 3-1: Magnetfeldabhängigkeit der Deuteronen-Polarisation in jeweils mit EDDB-dotiertem D-Butanol und Propandiol [Tr ⁺ 90]	44
Abbildung 3-2: Polarisationsaufbaukurven von TEMPO-dotiertem D-Butanol (nach [PI ⁺ 97])	45
Abbildung 3-3: Frequenzabhängigkeit der Polarisation von EDDB-dotiertem D-Butanol bei 2.0 T	46
Abbildung 3-4: Frequenzabhängigkeit der Polarisation von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei 2.0 T	47
Abbildung 3-5: Maximalpolarisation von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken	48
Abbildung 3-6: Maximalpolarisation von EDDB-dotiertem D-Butanol bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken	49
Abbildung 3-7: Natürliches Polarisationssignal von EDDB-dotiertem D-Butanol	49
Abbildung 3-8: a: Relaxationszeiten von D-Butanol + TEMPO bei 2.5 T, b: Aufbauzeiten von D-Butanol + TEMPO bei 2.5 T, c: Relaxationszeiten von D-Butanol + EDDB bei 2.5 T, d: Relaxationszeiten von D-Butanol + EDDB bei 2.0 T	51
Abbildung 3-9: Übergangswahrscheinlichkeiten für orthogonale Ausrichtung der elektrischen Feldgradienten.	54
Abbildung 3-10: Schematische Darstellung der Struktur des ND ₃ -Einkristalls	55
Abbildung 5-1: Polarisationssignale von EDDB-dotiertem D-Butanol bei 2.0 T mit unterschiedlichem $\frac{\Delta B}{B}$. Das verbreiterte Signal wurde unter Verwendung der für 2.5 T ausgelegten Shimringe gemessen. Die Signalhöhen sind auf eins normiert.	61
Abbildung 5-2: Skizze von Polarisationsmagnet und Shimringen	62
Abbildung 5-3: Axiale Homogenität. Shimringe optimiert für 2.5 T.	63
Abbildung 5-4: Radiale Homogenität, Shimringe optimiert für 2.5 T	63
Abbildung 5-5: Radiale Homogenität, Shimringe optimiert für 2.0 T	64
Abbildung 5-6: Axiale Homogenität, Shimringe optimiert für 2.0 T	65
Abbildung 5-7: oben links: ESR-Signal von EDDB-dotiertem D-Butanol bei 77.4 K, oben rechts: differentiell aufgenommenes ESR-Signal von EDDB-dotiertem D-Butanol bei 77.4 K, unten links: ESR-Signal von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei 77.4 K, unten rechts: differentiell aufgenommenes ESR-Signal von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei 77.4 K	66

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1-1: Natürliche Polarisierung bei verschiedenen Gittertemperaturen _____	7
Tabelle 2-1: Frequenzabhängige Leistung der 56 GHz-Diode _____	24
Tabelle 2-2: Dilution-Faktoren _____	38
Tabelle 3-1: Maximalpolarisation bei 2.0 T und 2.5 T _____	48
Tabelle 3-2: Aufbau- und Relaxationszeiten _____	50

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen meinen Dank aussprechen, die mir im Rahmen dieser Arbeit hilfreich zur Seite gestanden haben.

Herrn Prof. Dr. Werner Meyer danke ich für die interessante Themenstellung und das mir während meiner Arbeit entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Dr. Gerhard Reicherz sei für seinen Einsatz und die Unterstützung bei der Vorbereitung, Durchführung und Datenaufbereitung der zahlreichen Messungen gedankt, deren Gelingen ohne Ihn nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dr. Stefan Goertz danke ich für die zahlreichen zeitintensiven Diskussionen und Vorschläge, die mir stets eine große Hilfe waren.

Desweiteren möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Phys. Jörg Harmsen, Herrn Dipl.-Phys. Arne Meier, Herrn Dipl.-Phys. Eric Radtke, Herrn Dipl.-Phys. Michael Schlüter und last but not least Herrn Dipl.-Phys. Thomas Zawodny sowie Herrn Dr. Rainer Gehring bedanken, die ebenfalls stets da waren, wenn sie gebraucht wurden.

Für den unermüdlichen Einsatz bei den Messungen und zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen, sowie das stets angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima sei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe noch einmal herzlichst gedankt.

Desweiteren danke ich Herrn Prof. Dr. N. Horikawa von der Universität Nagoya (Japan) für die Leihgabe der 56 GHz Impatt-Diode.

Für die technische Umsetzung und Herstellung der Targetbehälter danke ich den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt, insbesondere Herrn L. Brockmann.