# Spindiffusionsmessungen in polarisierten Festkörpermaterialien

Diplomarbeit

an der Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum

> von Alexander Berlin aus Lünen

Bochum, Februar 2010

# Inhaltsverzeichnis

1	Ein	Einführung				
<b>2</b>	Grundlagen zum Teilchenmagnetismus					
	2.1	Drehimpuls und magnetisches Moment	5			
	2.2	Wechselwirkungen mit einem externen Magnetfeld	8			
		2.2.1 Zeeman-Effekt	8			
		2.2.2 Larmorfrequenz	8			
3	Pola	arisation	11			
	3.1	Natürliche Polarisation	12			
	3.2	Dynamische Polarisation	13			
		3.2.1 Solid State Effekt	14			
		3.2.2 Das Spintemperatur-Konzept	16			
4	Ker	nmagnetische Resonanz	19			
	4.1	Magnetisierung	19			
	4.2	Die Bloch-Gleichungen	20			
	4.3	NMR-Techniken	23			
		4.3.1 Continuous Wave NMR	23			
		4.3.2 Gepulste NMR	26			
	4.4	Linienform	28			
		4.4.1 Quadrupolverbreiterung des Deuterons	29			
	4.5	Verhalten unter sättigender HF-Einstrahlung	32			
<b>5</b>	Ver	suchsanordnung	35			
	5.1	Apparative Umsetzung	35			
	5.2	Probenmaterial	38			
		5.2.1 Dotierung	39			
		5.2.2 Präparation	40			
	5.3	Konfiguration der Mess- und Sättigungsspule	41			
	5.4	Experimentelle Durchführung	42			
6	Diff	usion	45			
	6.1	Ein allgemeiner Überblick zur Diffusion	45			
	6.2	Grundideen der Spindiffusion	48			
		6.2.1 Diffusionsbarriere	50			

<b>7</b>	Messungen 5						
	7.1 Einstrahlung an der Mittenfrequenz						
		7.1.1	Einstrahlzeit	57			
		7.1.2	Einstrahlstärke	58			
		7.1.3	Variation der äußeren Parameter	59			
	7.2	Einstr	ahlung Abseits der Mittenfrequenz	60			
		7.2.1	Variation der äußeren Parameter	61			
		7.2.2	Diskussion zur Spindiffusion	64			
	7.3	Hinwe	se zur Diffusionsbarriere im Experiment	64			
8	Zus	ammer	nfassung	65			
$\mathbf{A}$	Anł	nang		67			
	A.1	Bestin	mung von $\Delta B_I$	67			
	A.2	Mittle					
	Beispiele zur zeitlichen Entwicklung der Löcher						
в	Beis	spiele z	rer Abstand der paramagnetischen Zentren	69 <b>7</b> 1			
в	Beis Abl	spiele z pildung	rer Abstand der paramagnetischen Zentren	69 71 76			
в	Beis Abl Tab	spiele z pildung ellenve	rer Abstand der paramagnetischen Zentren	<ul><li>69</li><li>71</li><li>76</li><li>77</li></ul>			

# Kapitel 1

# Einführung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Grundlagenforschung im Bereich der Teilchenphysik. Die Bochumer PT-Gruppe beschäftigt sich dabei speziell mit der Optimierung polarisierbarer Targets und deren Messung mittels der magnetischen Kernresonanz-Methode (NMR, *Nuclear Magnetic Resonance*).

Das Einsatzgebiet dieser Targets liegt in Streuexperimenten, in der diese als Ziele von Teilchenstrahlen dienen. Aus den Wechselwirkungen zwischen den Teilchen des Strahls und dem Target, lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur und besonders auf die Substruktur der Nukleonen schließen.

Experimente am SLAC<sup>1</sup>, Ende der 60er Jahre, zeigten, dass die Nukleonen ihrerseits wieder aus weiteren Teilchen bestehen, den Quarks. Nach der Entdeckung dieser Substruktur steht vor allem die Klärung des Spins dieser Nukleonen, welcher aus den Spinanteilen der Substruktur resultiert, stark im Interesse. Aus diesem Grund werden polarisierte Targets eingesetzt, um speziell die Frage um die Herkunft des Spins der Nukleonen, als zusammengesetzte Teilchen, zu beantworten. Dabei wird häufig ein polarisiertes Target in Verbindung mit einem polarisierten Teilchenstrahl verwendet. Aus dem Wissen um die Ausrichtung der Spins des Targets sowie die des Strahls, lassen sich spinbehaftete Anteile der Wechselwirkung aus den Messungen extrahieren und mit den gängigen Theorien vergleichen. Schon erste Messungen in den 80er Jahren am EMC<sup>2</sup>-Experiment in CERN<sup>3</sup> zeigten, dass der Spin des Nukleons, nicht wie zuerst gedacht, hauptsächlich aus den Spinbeiträgen der Quarks resultiert, sondern eher im Gegenteil, dass die Quarks nur einen geringen Anteil an dem Gesamtspin des Nukleons haben. Spätere Messungen am CERN und an weiteren Instituten konnten den Spinanteil der Quarks auf ca. 30% eingrenzen. Der Rest des Beitrags muss dann von den Gluonen und dem Bahndrehimpuls der Valenzquarks getragen werden.

Die Wahl des Targetmaterials richtet sich zunächst nach dem zu untersuchenden Nukleon. Um das Proton zu untersuchen, bedient man sich zumeist Materialien die reich an Wasserstoffatomen sind, wie z.B. Ammoniak oder Butanol. Für die Untersuchung des Neutrons muss man gezwungenermaßen auf deuterierte Materialien zurückgreifen, da freie Neutronen instabil sind. Beispiele dazu sind zum einen die deuterierten Versionen von Butanol

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Stanford Linear Accelerator Center

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>European Muon Collaboration

 $<sup>^{3}\</sup>mathbf{C}$ onseil **E**uropéen pour la Recherche Nucléaire

und Ammoniak aber auch Lithiumdeuterid <sup>6</sup>LiD.

Ein weiteres Kriterium ist der *Dilutionfaktor*, der das Verhältnis der polarisierbaren Nukleonen zu allen Nukleonen im Molekül angibt.

Die Anforderungen an ein polarisiertes Target sind von Experiment zu Experiment verschieden und es gibt verschiedene Faktoren, die die Güte solch eines Targets wiedergeben. Ein Güte-Faktor, der zur Beurteilung des Targets benutzt wird ist die *figure of merit* (FOM):

$$FOM = P_T^2 \cdot f^2 \cdot \rho \cdot \kappa \tag{1.1}$$

Dabei ist f der bereits erwähnte Dilutionfaktor.  $\rho$  ist die Dichte des Targetmaterials,  $\kappa$  der Füllfaktor der Targetzelle und  $P_T$  stellt die Targetpolarisation dar.

Der Grad der Polarisation gehört dabei zu den wesentlichsten Faktoren eines polarisierten Targets. Jedoch weisen die gängigen Targetmaterialien bei den Bedingungen (Magnetfeld, Temperatur) eines Streuexperiments, keine ausreichend hohen Polarisationsgrade auf. Einen Ausweg bietet da die dynamische Kernspinpolarisation. Durch die Zugabe von paramagnetischen Zentren und anschließender Applikation von Mikrowellen ist es möglich, den Polarisationsgrad über das natürliche Maß hinaus zu steigern. Dabei findet ein Übertrag der Polarisation zwischen verschiedenen Teilchensystemen statt (meist Elektronen  $\rightarrow$  Nukleonen).

Diese Arbeit beschäftigt sich dabei speziell mit einem Prozess, der in Verbindung mit der dynamischen Kernspinpolarisation die Polarisation des Targets überhaupt ermöglicht. Dieser Prozess wird als *Spindiffusion* bezeichnet und stellt einen Transportmechanismus dar, der die Polarisation homogen über das Target verteilt. Dieser Prozess wird oft nur am Rande erwähnt und lediglich vorausgesetzt.

Das untersuchte Material ist D-Butanol und somit stellen die Deuteronen die zu untersuchende Kernspezies dar. Die Wahl dieses Materials liegt darin begründet, dass die hier vorgestellte Messmethode ein inhomogen verbreitertes NMR-Spektrum verlangt, welches die Deuteronen im Butanol aufweisen. Die Ursache dieser Verbreiterung liegt in der Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment des Deuterons und dem elektrischen Feldgradienten der Bindung im Butanolmolekül.

Um das Material anschließend dynamisch polarisieren zu können, wurden paramagnetischen Zentren in Form des Trityl-Radikals Finland D36 hinzugefügt.

Erste Versuche, um Informationen über die Spindiffusion zu erhalten, gingen in die Richtung die Polarisation über eine makroskopische Strecke transportieren zu lassen. Dabei wurde die Probe in Stäbchenform hergestellt (H-Butanol), um dann die Polarisation an einer Seite des Stäbchens zu zerstören. Dies sollte dann einen Diffusionsstrom in Gang setzen, welcher die zerstörte Seite wieder aufpolarisiert. Jedoch scheiterte dieser Versuch bereits an der Präparation der Probe, da sie aufgrund von inneren Spannungen beim Einfrieren schon bei der kleinsten Berührung Risse bekam und somit nicht mehr als Stäbchen intakt war. Weitere Versuche gingen dahin, die Probe dynamisch auf 0% " zu polarisieren, indem von positiver zu negativer Polarisation – oder anders herum – gewechselt wurde. Dabei weist das dynamisch polarisierte 0%-Signal im Gegensatz zu dem Fall "nicht polarisiert" eine charakteristische Form mit einem Nulldurchgang auf. Dies wird ebenfalls in [Rei94] beschrieben. Schaltet man die Mikrowellen genau in dem Moment ab, bei dem das Signal 0% angibt - das Signal hat dann eine dispersive Form, symmetrisch um die x-Achse - so relaxiert das System zurück in das thermische Gleichgewicht. Aus dieser Relaxation sollten dann Informationen bezüglich der Spindiffusion geschlossen werden. Jedoch zeigten diese Messungen keine Möglichkeit Informationen über die Spindiffusion zu erhalten.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Messmethode beruht auf der lokalen Störung der Besetzungszahlverteilung der Niveaus, indem ein sättigendes HF-Feld über eine separate Spule eingestrahlt wird. Die erzeugte Störung hat dabei die Form eines Loches im Spektrum, dessen zeitliche Entwicklung mit der NMR-Anlage aufgezeichnet wird. Das Verhalten des Loches, gegenüber der Zeit, wird dann mit Vorhersagen verglichen, die auch eine Grundlage für den klassischen Diffusionsprozess bilden. Diese Messungen sollen dann Hinweise auf die Spindiffusion in polarisierten Targetmaterialien liefern sowie eine Einschätzung der Geschwindigkeit dieses Prozesse geben. In Anlehnung an die klassische Diffusion, wird zum Schluss der *spektrale Diffusionskoeffizient* eingeführt, welcher die zeitliche Entwicklung des Loches charakterisiert.

## Kapitel 2

# Grundlagen zum Teilchenmagnetismus

Bevor man sich mit den Polarisationseigenschaften von Festkörpern beschäftigt, ist es notwendig bestimmte Grundbegriffe zu definieren, um somit ein Fundament für weitere Argumentationen festzulegen.

In diesem Kapitel wird unter anderem auf den Drehimpuls allgemein eingegangen. Dabei sieht man, dass wenn man einem geladenen Teilchen einen Drehimpuls oder einen Eigendrehimpuls (Spin) zuordnet, damit auch ein magnetisches Moment verbunden<sup>1</sup> ist. Anschließend wird auf die Wechselwirkung spinbehafteter Teilchen mit einem externen Magnetfeld eingegangen.

### 2.1 Drehimpuls und magnetisches Moment

Der klassische Drehimpuls hat die Form

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad , \tag{2.1}$$

wobei  $\vec{r}$  den Abstand zur Drehachse angibt und  $\vec{p}$  den Impuls des Körpers.

Dieses Gesetz kann man auch näherungsweise auf die Situation eines um einen Kern kreisenden Elektrons anwenden. Das Elektron besitzt die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  und nimmt jeden Punkt der Kreisbahn  $\omega/2\pi$ mal pro Sekunde ein. Da das Elektron geladen ist, kann man die Bewegung auf der Kreisbahn als einen Kreisstrom der Größe  $I = q(\omega/2\pi)$  auffassen. Der Radius dieser Stromschleife ist jedoch sehr klein

Der Radius dieser Stromschleife ist jedoch sehr klein und lässt sich somit als einen magnetischen Dipol annähern, dessen magnetisches Moment gleich Strom mal Fläche ist.



Abbildung 2.1 Klassischer Bahndrehimpuls des Elektrons

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Auch das Neutron besitzt ein magnetisches Moment; dessen Ursache liegt in der Ladungsverteilung seiner Substruktur

Man erhält dann

$$\mu_L = I \cdot A = q(\omega/2\pi)(\pi r^2) = \frac{1}{2}q\omega r^2 \quad . \tag{2.2}$$

Die Gleichung für den Drehimpuls lässt sich für eine Kreisbahn betragsmäßig auch schreiben als

$$L = m_e v r = m_e \omega r^2 \quad . \tag{2.3}$$

Beachtet man den vektoriellen Charakter der jeweiligen Größen und die Tatsache, dass der entstehende Kreisstrom, aufgrund der negativen Ladung des Elektron, entgegengesetzt gerichtet der Elektronenbewegung ist, erhält man aus der Kombination von Gl. (2.2) und Gl. (2.3) die Beziehung

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} = -\gamma\vec{L} \tag{2.4}$$

wobei  $\gamma$  das klassische gyromagnetische Verhältnis des Elektrons genannt wird.

Jedoch kann Gl. (2.4) jeden beliebigen Wert annehmen, da auch  $\vec{L}$  beliebig ist. Da wir es hier jedoch mit mikroskopischen Systemen zu tun haben, stößt die klassische Theorie schnell an ihre Grenzen und es ist nötig, an dieser Stelle das System quantenmechanisch zu betrachten. In der Quantenmechanik kann der Drehimpuls nur diskrete Werte annehmen und ist durch die Eigenwertgleichung

$$\hat{L}^2 \psi_{lm} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{lm} \quad , \tag{2.5}$$

charakterisiert, wobei l ganzzahlige oder halbzahlige positive Werte annehmen kann.  $\psi_{lm}$  ist die Wellenfunktion des Elektrons. Mit dieser Bedingung ist auch das magnetische Moment nur auf bestimmte Werte beschränkt.

Zusätzlich zur Quantisierung des Betrages, weist auch die Richtung des Drehimpulses diskrete Werte auf. Nimmt man die Z-Achse als ausgezeichnete Richtung<sup>2</sup>, so zeigt sich dies dadurch, dass der Winkel, den  $\vec{L}$  mit der Z-Achse bildet, nicht beliebig ist. Die Projektion des Drehimpulses auf die Z-Komponente lässt sich darstellen durch die Gleichung

$$\hat{L}_z \psi_{lm} = m_l \hbar \psi_{lm} \quad . \tag{2.6}$$





Dabei kann  $m_l$  ganzzahlige Schritte im Intervall [-l, +l] annehmen. In Abb. (2.2) ist die Richtungsquantisierung für ein Spin-1/2 Teilchen (a) und eines Spin-1 Teilchens (b) exemplarisch dargestellt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>In der Regel ist dies auch die Richtung eines externen Magnetfeldes

Das dazugehörige magnetische Bahnmoment ist dann gegeben durch

$$\mu_{L_z} = -\frac{e}{2m_e} L_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_l = -\mu_B m_l \quad , \tag{2.7}$$

wobei  $\mu_B = e\hbar/2m_e = 928, 5 \cdot 10^{-26}$  J/T als Bohr'sches Magneton bezeichnet wird.

#### Die Idee des Eigendrehimpulses

Bisher wurde nur die Bewegung um einen anderen Körper betrachtet. Aus astronomischen Beobachtungen und der täglichen Erfahrung her wissen wir, dass sich z.B. die Himmelskörper nicht nur um andere Körper bewegen, sondern auch eine Eigendrehung vollführen; somit einen Eigendrehimpuls oder einen Spin besitzen. Nun liegt die Vermutung nahe, dass das Elektron ebenfalls einen Eigendrehimpuls besitzen könnte. Diese Idee des Elektronenspins wurde zuerst von Uhlenbeck und Goudsmit 1926 vorgeschlagen<sup>3</sup>. Tatsächlich lässt sich der Formalismus, der für den Bahndrehimpuls gilt, auch auf den Eigendrehimpuls eines Teilchens anwenden. Gl. (2.5) und Gl. (2.6) lassen sich so übernehmen, wobei man dann l durch s ersetzt um dies zu unterscheiden. Experimente wie der Stern-Gerlach-Versuch zeigen, dass das Elektron einen Spin von 1/2 besitzt und somit zwei Orientierungen relativ zur Z-Achse einnehmen kann. Dann ist

$$\hat{S}^{2} = s(s+1)\hbar^{2} = 3/4 \hbar^{2} , \quad \text{mit } s = 1/2 
\hat{S}_{z} = m_{s}\hbar , \quad \text{mit } m_{s} = \pm 1/2 .$$
(2.8)

Die Gültigkeit von Gl. (2.4) ist aber nun nicht mehr in dieser Form gegeben, da man das Elektron nicht als ein sphärisches, sich drehendes Teilchen beschreiben kann. Experimente zeigen jedoch, dass das gemessene magnetische Moment ca. doppelt so groß ist, als es klassisch zu erwarten wäre. Diesen Umstand berücksichtigt man, indem ein Korrekturfaktor geinführt wird, den Landé-Faktor<sup>4</sup>. Dieser Faktor gibt also die Abweichung vom klassisch zu erwartendem Wert an, indem das Elektron als geladene Kugel, welche um seine Hauptachse rotiert, angesehen wird. Das magnetische Moment, welches das Elektron aufgrund seines Spins besitzt lautet dann

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{e}{2m_e} \vec{S} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{S} = -\gamma_s \vec{S} \quad . \tag{2.9}$$

Hier ist  $\gamma_s$  das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons.

Dieser Formalismus lässt sich auch auf andere Teilchen anwenden, wie das Proton oder das Neutron und auch auf zusammengesetzte Teilchensysteme wie z.B. das Deuteron. Kerne die aus mehreren Protonen und Neutronen bestehen, besitzen einen gemeinsamen Kernspin, der sich aus den Spins der Teilchen und deren Bahndrehimpulse zusammensetzt. Mit dem Kernspin I ist auch wieder ein magnetisches Moment verknüpft:

$$\vec{\mu_I} = g \frac{e}{2m_p} \vec{I} = \frac{g\mu_K}{\hbar} \vec{I} = \gamma_I \vec{I}$$
(2.10)

Hier ist  $\mu_K$  das Kernmagneton<sup>5</sup> und  $\gamma_I$  das gyromagnetische Verhältnis des Kerns.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Dies war nötig um bestimmte Eigenschaften der Spektren von Ein-Elektron-Atomen zu erklären

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Experimente liefern als Landé-Faktor den Wert g = 2,0023193 für das Elektron

 $<sup>{}^{5}\</sup>mu_{K} = 5,051 \cdot 10^{-27} \, \text{J/T}$ 

Teilchen	Spin	g-Faktor	mag. Moment $[J/T]$
Elektron	1/2	2,0023	$928,476\cdot 10^{-26}$
Proton	1/2	$5,\!585$	$1,411 \cdot 10^{-26}$
Neutron	1/2	-3,8261	$-0,966\cdot 10^{-26}$
Deuteron	1	0,8574	$0,433 \cdot 10^{-26}$

Tabelle 2.1 – Übersicht der Landé-Faktoren und der magnetischen Momente des Elektrons, Protons, Neutrons und des Deuterons

### 2.2 Wechselwirkungen mit einem externen Magnetfeld

#### 2.2.1 Zeeman-Effekt

Die Richtungsquantisierung lässt sich experimentell über den Zeeman-Effekt zeigen. Setzt man einen magnetischen Dipol einem Magnetfeld aus, so erhält er zusätzlich eine Energie die proportional zum angelegten Magnetfeld ist. Betrachtet man dies lediglich für den Eigendrehimpuls eines Teilchens<sup>6</sup>, so erhält man für das Elektron zusammen mit Gl. (2.9)

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B} = g\mu_B m_s B \quad , \tag{2.11}$$

wobei ausgenutzt wurde, dass das Magnetfeld parallel zur Z-Achse liegt,  $\vec{B} = (0, 0, B)$ . Für den Kernspin gilt analog mit Gl.(2.10)

$$E = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B} = -\frac{g\mu_K}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{B} = -g\mu_K m_I B \quad . \tag{2.12}$$

Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes spaltet sich also die Energie in 2m + 1 Niveaus auf, deren Energiedifferenz zwischen benachbarten Niveaus

$$\Delta E = g\mu_{B/K}B\tag{2.13}$$

beträgt. In Abb. (2.3) ist die Aufspaltung für Kerne mit I = 1/2 und I = 1 illustriert. Führt man dem Teilchen eine entsprechende Energie zu, so sind Übergänge zwischen diesen Niveaus möglich. Üblicherweise geschieht dies durch Einstrahlung von elektromagnetischer Strahlung, deren Frequenz äquivalent zur Energiedifferenz ist, sodass  $\Delta E = \hbar \omega$ gilt. Desweiteren findet nicht nur eine Aufspaltung der Energie statt, sondern auch eine Präzessionsbewegung des Spins.

#### 2.2.2 Larmorfrequenz

Da der Drehimpuls oder der Spin eines Teilchens nicht parallel zu Z-Achse steht, erfährt dieser beim Anlegen eines externen Magnetfeldes ein Drehmoment

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad . \tag{2.14}$$

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Eine weitere Energieverschiebung resultiert aus dem Bahndrehimpuls des Teilchens. Der Spin S und der Drehimpuls L koppeln zum Gesamtdrehimpuls J, mit  $\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L$ .



Abbildung 2.3 – Entartung der Energieniveaus aufgrund des Zeeman-Effektes beim Eigendrehimpuls. a) Aufspaltung für ein Spin-1/2-Kern, b) Aufspaltung für ein Spin-1-Kern. Der Energieabstand der Niveaus bestimmt die Larmorfrequenz.

Dies resultiert in einer Präzessionsbewegung um die Richtung des Magnetfeldes mit der Kreisfrequenz  $\omega_L$ . Durch die Bildung des Betrages des Drehmoments und durch das ausnutzen von  $|\vec{T}| = |d\vec{L}|/dt$ , erhält man die Kreisfrequenz dieser Präzessionsbewegung zu

$$|\vec{L}|\omega = |\vec{\mu}|B$$
  

$$\Leftrightarrow \quad \omega = \omega_L = \frac{|\vec{\mu}|}{|\vec{L}|}B \stackrel{(2.9)/(2.10)}{=} \gamma_{s/I}B = \frac{g\mu_{B/K}}{\hbar}B \quad . \tag{2.15}$$

Die Frequenz  $\nu_L = \omega_L/2\pi$  wird Larmorfrequenz genannt.

Vergleicht man nun Gl. (2.15) mit Gl. (2.13), so erkennt man, dass die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung, die man einstrahlen muss, gleich der Larmorfrequenz des Teilchens sein muss, damit ein Übergang zwischen den Niveaus stattfinden kann:

$$\Delta E = \hbar \omega_L = h \nu_L = g \mu_{B/K} B \tag{2.16}$$

In Tab. (2.2) sind einige Kerne mit ihren Larmorfrequenzen zum Vergleich aufgelistet. Man erkennt, dass die Frequenz des Elektrons um einige Größenordnungen größer ist als die der Kerne, was hauptsächlich am Unterschied des magnetischen Moments liegt, siehe Tab. (2.1). Dieser Umstand spielt bei der dynamischen Polarisation der Kerne eine bedeutende Rolle, welche im Abschnitt 3.2 behandelt wird.

Tabelle 2.2 – Übersicht der Larmorfrequenzen für Elektron, Proton und<br/>Deuteron bei 2,5 T und 5 T

Teilchen/Isotop	Spin	$\frac{\nu_L}{B} \left[ \frac{\text{MHz}}{\text{T}} \right]$	$\nu_L$ bei 2,5 T [MHz]	$\nu_L$ bei 5 T [MHz]
Elektron	1/2	$27994,\!37$	$69\ 985,\!93$	$139\ 971,\!85$
Proton	1/2	42,60	$106{,}50$	213,00
Deuteron	1	6,54	$16,\!35$	32,70

## Kapitel 3

# Polarisation

In diesem Kapitel wir zunächst erläutert, was man unter der Polarisation von Teilchen versteht und wie man sie beschreibt; welche Faktoren wichtig für eine hohe Polarisation des Materials sind. Weiterhin wird behandelt, wie man die Polarisation über das natürliche Maß hinaus erhöhen kann und welche Mechanismen dafür verantwortlich sind.

Unter der Polarisation versteht man kurz die Überbesetzung eines Energieniveaus gegenüber den anderen.

Nimmt man als Beispiel Spin-1/2-Kerne, so gibt die Polarisationswert an, wieviele Kerne mehr den Zustand m = +1/2 als den Zustand m = -1/2 besetzen oder umgekehrt, wobei man zwischen positiver und negativer Polarisation unterscheidet.

Die Vektorpolarisation ist definiert als:

$$P_z := \frac{\langle I_z \rangle}{I} = \frac{\sum_m m N_m}{I \cdot \sum_m N_m}$$
(3.1)

Dabei gibt  $N_m$  die Besetzungszahl des m-ten Niveaus an, welches durch den Zeeman-Effekt aufgespalten wird. Für ein Spin-1/2-Teilchenensemble erhält man dann mit I = 1/2:

$$P_{z,1/2} = \frac{N_{+1/2} - N_{-1/2}}{N_{+1/2} + N_{-1/2}} \quad , \tag{3.2}$$

und für ein Spin-1-Teilchenensemble mit I = 1:

$$P_{z,1} = \frac{N_{+1} - N_{-1}}{N_{+1} + N_0 + N_{-1}} \quad . \tag{3.3}$$

Neben der Vektorpolarisation kennt man noch die Tensorpolarisation, die nur für Kerne mit  $I \ge 1$  auftritt:

$$P_{zz} = \frac{\langle 3I_z^2 - I(I+1) \rangle}{I} \tag{3.4}$$

Für ein Spin-1-Teilchenensemble erhält man:

$$P_{zz,1} = \frac{N_{+1} + N_{-1} - 2N_0}{N_{+1} + N_0 + N_{-1}}$$
(3.5)

Die Tensorpolarisation ist dabei ein Maß für die Abweichung des Mittelwertes der Besetzungszahlen für  $m = \pm 1$  von der Besetzungszahl des 0-ten Niveaus.

### 3.1 Natürliche Polarisation

Sobald man ein Teilchenensemble einem Magnetfeld aussetzt, ist dieses Ensemble zum Teil polarisiert. Im thermischen Gleichgewicht verteilen sich die Teilchen gemäß der Boltzmannstatistik auf die Energieniveaus. Die Besetzungszahldichte des m-ten Zustandes ist gegeben durch

$$n_m = \frac{N_m}{\sum N} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_m}{k_{\rm B}T}\right) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{mg\mu_K B}{k_{\rm B}T}\right) \quad , \tag{3.6}$$

mit der Boltzmannkonstante  $k_B$ , der Temperatur des Ensembles T und der Zustandssumme Z. Setzt man die Besetzungszahlen in Gl. (3.2) ein, erhält man die Polarisation eines Spin-1/2-Teilchenensembles im thermischen Gleichgewicht (TE, *thermal equilibrium*):

$$P_{z,1/2} = \frac{\exp\left(\frac{g\mu_K B}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{g\mu_K B}{2k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{g\mu_K B}{2k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{g\mu_K B}{2k_B T}\right)} = \tanh\left(\frac{g\mu_K B}{2k_B T}\right)$$
(3.7)

Allgemein lässt sich die Vektorpolarisation mit Gl. (3.1) im thermischen Gleichgewicht schreiben als

$$P_{z} = \frac{\sum_{m} m \cdot \exp\left(\frac{mg\mu_{K}B}{k_{\rm B}T}\right)}{I\sum_{m} \exp\left(\frac{mg\mu_{K}B}{k_{\rm B}T}\right)} = \mathcal{B}_{I}\left(I\frac{g\mu_{K}B}{k_{\rm B}T}\right) \quad , \tag{3.8}$$

welches der Brillouin-Funktion

$$\mathcal{B}_{I}(x) := \left(1 + \frac{1}{2I}\right) \coth\left[\left(1 + \frac{1}{2I}\right)x\right] - \frac{1}{2I} \coth\left(\frac{x}{2I}\right)$$
(3.9)

entspricht.

Für ein Spin-1-Teilchenensemble nimmt die Gleichung für die TE-Polarisation folgende Gestalt an:

$$P_{z,1} = \mathcal{B}_1\left(\frac{g\mu_K B}{k_{\rm B}T}\right) = \frac{4\tanh\left(\frac{g\mu_K B}{2k_{\rm B}T}\right)}{3+\tanh^2\left(\frac{g\mu_K B}{2k_{\rm B}T}\right)}$$
(3.10)

Die Gleichung der Tensorpolarisation eines Spin-1-Ensembles hat die Form:

$$P_{zz,1} = \frac{4 \tanh^2 \left(\frac{g\mu_K B}{2k_B T}\right)}{3 + \tanh^2 \left(\frac{g\mu_K B}{2k_B T}\right)}$$
(3.11)

Man erkennt an den Ausdrücken für die TE-Polarisation, dass lediglich zwei freie Parameter den TE-Polarisationsgrad für ein Spinensemble bestimmen. Dies ist zum einen die Temperatur und zum anderen das angelegte Magnetfeld. Eine Möglichkeit einen möglichst hohen Polarisationsgrad zu erreichen, wäre zu beliebig kleinen Temperaturen und beliebig hohen Feldern zu gehen, dies wird auch als die *Brute-Force*-Methode bezeichnet. Allerdings ist der apparative Aufwand, um sehr hohe Felder zu erreichen und die Temperatur im Kryostaten auch bei Wärmeinput, z.B. der Beamstrahl in einem Streuexperiment, klein genug zu halten immens. Typische Werte für die Temperatur und das Magnetfeld,



Abbildung 3.1 – Abhängigkeit der TE-Polarisation für Elektronen, Protonen und Deuteronen von der Temperatur bei 2,5 T und 5 T.

welche in dieser Arbeit verwendet werden, liegen bei 500 mK- 1000 mK und 2,5 T- 5 T. Abb. (3.1) zeigt die TE-Polarisationen für 2,5 T und 5 T in Abhängigkeit der Temperatur für die Elektronen, Protonen und den Deuteronen. Man erkennt gut, dass die Elektronen aufgrund ihres größeren magnetischen Moments bereits bei moderaten Parametern – wie sie in dieser Arbeit verwendet werden – schon über 90 % polarisiert sind. Dagegen liegen die TE-Polarisationen der Protonen im 1%-Bereich und die der Deuteronen noch eine Größenordnung darunter.

Einen Ausweg bietet da die dynamische Polarisation (DNP, *dynamic nuclear polarisation*), bei der die Polarisation von einem Spinsystem auf ein anderes übertragen wird.

### 3.2 Dynamische Polarisation

Das Konzept des Spinübertrags zwischen zwei Ensemble von Teilchen wurde zuerst von Overhauser Anfang der 50er Jahre vorhergesagt und experimentell von Slichter und Carver 1953 bestätigt.

Man benötigt dazu ein Spinsystem, welches bereits bei moderaten Bedingungen eine hohe Polarisation aufweist. Wie in Abb. (3.1) zu erkennen ist, stellt das Elektronenspinsystem einen guten Kandidaten dafür bereit. Durch Applikation eines elektromagnetischen Feldes geeigneter Frequenz – üblicherweise im Mikrowellenbereich – kann die Polarisation des Elektronensystems dann auf das System der Nukleonen übertragen werden.

Jedoch lässt sich nicht jedes beliebige Elektron in der Probe für diesen Vorgang verwenden. Das System muss aus ungepaarten Elektronen bestehen, welche *paramagnetische Zentren* darstellen. Dies kann durch Beimischung eines chemischen Radikals, welches ein oder auch zwei<sup>1</sup> ungepaarte Elektronen besitzen kann, erreicht werden oder man erzeugt die Zentren durch Bestrahlung, als Folge von Strahlungsschäden. Die Wahl der Erzeugung der paramagnetischen Zentren richtet sich nach dem verwendeten Probenmaterial. Bei Materialien, wie z.B. Butanol, ist es deutlich einfacher chemische Radikale in der flüssigen Phase des Butanols beizumischen und anschließend die Probe einzufrieren. Bei anderen Materialien wie z.B. Ammoniak ist dagegen nur eine Bestrahlung der Probe im festen Zustand möglich.

Um den Mechanismus des Polarisationsübertrages zu beschreiben, stehen mehrere Modelle zu Auswahl, die – je nach Randbedingung der Probe – gut oder weniger gut geeignet sind. Das am leichtesten nachzuvollziehende Modell ist das des *Solid State Effekts*.

#### 3.2.1 Solid State Effekt

Man betrachtet zunächst das ungepaarte Elektron, welches im externen Magnetfeld gemäß Gl. (2.11) in zwei Energieniveaus aufspaltet. Der Energieabstand beträgt  $\Delta E = h\nu_e$ , mit der Larmorfrequenz der Elektronen  $\nu_e$ . Weiterhin betrachtet man einen Spin-1/2-Kern, welcher ebenfalls zwei Energieniveaus ausbildet, dessen Energieabstand durch die Larmorfrequenz des Kerns  $\nu_I$  gegeben ist. Befindet sich der Kern im gegenseitigen Einflussbereich mit dem Elektron, so können die Zeeman-Niveaus zu vier Möglichkeiten der Spineinstellungen kombinieren. Betrachtet man lediglich die Kopplung der Zeeman-Niveaus, so sind bei Einstrahlung eines elektromagnetischen Feldes mit der Frequenz  $\nu_e$  nur Übergänge erlaubt, die die Auswahlregel  $\Delta S = \pm 1$  und  $\Delta I = 0$  nicht verletzen. Für diese Kopplung müssen sich die beiden Teilchen räumlich nahe sein und aus Abschnitt (2.1) ist bekannt, dass die Teilchen auch einen dipolaren Charakter haben. Der Hamilton-Operator für dieses System ist gegeben durch

$$\mathcal{H} \simeq (\nu_e \hat{S}_z - \nu_I \hat{I}_z)_{\text{Zeeman}} + (c \hat{S}_z \hat{I}_+ + c^* \hat{S}_z \hat{I}_-)_{\text{Dipol}} \simeq \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D \tag{3.12}$$

mit  $c \sim \frac{\mu_B \mu_K}{r^3}$ .

Zwischen dem Elektron und dem Kern findet eine Dipolwechselwirkung aufgrund ihrer lokalen Felder statt und dies führt zu einer geringfügigen Mischung der Zustände, die den gleichen Elektronenspin haben. Der Grad der Beimischung q liegt ungefähr bei [Goe02]

$$|q| = \frac{c}{h\nu_I} \simeq \frac{B_S}{B_0} \approx 10^{-4}$$
 (3.13)

Aufgrund der Mischung der Zustände ist es nun möglich sogenannte verbotene Übergänge anzuregen, bei denen sich der Elektronenspin und der Spin des Kerns gleichzeitig ändern. Die Wahrscheinlichkeit für so einen Übergang ist allerdings stark unterdrückt. Um gezielt solch einen Übergang zu induzieren, muss zur Elektronenlarmorfrequenz die Kernlarmorfrequenz addiert oder subtrahiert werden, wie in Abb. (3.2) illustriert. Dieser angeregte Zustand hat jedoch eine kurze Lebensdauer, da sowohl das Elektron als auch der Kern wieder in den energieärmeren Zustand wechseln; je mit einer eigenen Relaxationszeit. Dabei liegen die Relaxationszeiten der Elektronen im Bereich von ms, wohingegen die der

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Aus der Synthese zweier Radikalmoleküle ist es möglich ein sogenanntes Biradikal zu erzeugen, dass zwei ungepaarte Elektronen besitzt. Ein Beispiel ist das Biradikal Totapol, dessen Struktur zwei TEMPO-Radikale enthält [S<sup>+</sup>06].



Abbildung 3.2 – Niveau-Schema der Kopplung zwischen Elektron und Kern in einem Magnetfeld, |m<sub>S</sub>m<sub>I</sub> >. Durch das Anregen der 'verbotenen' Übergänge, mittels geeigneter Mikrowellen, lässt sich ein Kern-Niveau gegenüber dem anderen überbesetzen.

Kerne im Bereich von Minuten liegen. Somit findet effektiv eine Überbesetzung eines der Kern-Zeeman-Niveaus statt, wie folgendes Beispiel zeigt:

 $d: \downarrow_S \uparrow_I \xrightarrow{\text{HF-Einstrahlung}} a: \uparrow_S \downarrow_I \xrightarrow{\text{Relaxation}} c: \downarrow_S \downarrow_I$ 

Dadurch, dass die Elektronen sehr schnell relaxieren, stehen sie wieder zur Verfügung für weitere gemeinsame Spinflips mit anderen Kernen in ihrer Nähe. Auf diese Weise erhält man eine signifikante Überbesetzung eines der Kern-Zeeman-Niveaus gegenüber dem anderen. Durch das Einstrahlen von Mikrowellen der Frequenz  $\nu_e - \nu_I$  wird das energieärmere Kern-Zeeman-Niveau bevölkert – welches als *positiv* polarisiert bezeichnet wird – während man bei  $\nu_e + \nu_I$  das energiereichere Kern-Zeeman-Niveau bevölkert und somit *negativ* polarisiert.

Mit diesem Mechanismus ließe sich theoretisch eine Nukleonenpolarisation erreichen, die der Polarisation der Elektronen entspräche, jedoch existieren mehrere limitierende Faktoren, welche den Polarisationsgrad der Kerne begrenzen. Unter anderem gehören die Relaxationszeiten der Elektronen und die der Kerne dazu, sowie die Anzahl der paramagnetischen Zentren pro Volumen, die *Spindichte*. Denn die paramagnetischen Zentren fungieren nicht nur als Polarisationsquellen sondern auch als Polarisationssenken, sie stellen somit einen Relaxationskanal für die Kerne bereit [Blo49]. Ein weiterer limitierender Faktor ist der Grad der Verunreinigung der Probe, durch z.B. molekularen Sauerstoff; dies stellt einen weiteren Relaxationskanal für die Kerne dar.

Ein weiterer entscheidender Punkt ist die Effektivität der *Spindiffusion*, welche für eine homogene Polarisation der Probe verantwortlich ist. Es handelt sich dabei um simultane Spinflips zwischen den Nukleonen, die die Polarisation durch die Probe "transportieren". Vielmehr lässt sich der eigentliche Polarisationsprozess in zwei Schritte gliedern. Zunächst der Spinübertrag von den Elektronen auf die Nukleonen in ihrer Umgebung und dann der Transport der Polarisation zu dem Hauptteil der Kerne. Eine Behinderung dieses Prozesses führt zu einer geringeren Maximalpolarisation, da dann nur der Teil der Kerne polarisiert wird, welcher sich in der Nähe der paramagnetischen Zentren befindet. Näheres zur Spindiffusion wird im Abschnitt (6.2) besprochen.

Der Mechanismus des Solid State Effekts (SSE) ist zwar sehr anschaulich, jedoch für die meisten Targetmaterialien nicht anwendbar. Für den SSE ist es notwendig, dass die Breite des Elektronenspinresonanzspektrums (ESR-Spektrum) der paramagnetischen Zentren klein im Vergleich zur Kernlarmorfrequenz ist. Dies ist jedoch nur in einigen protonierten Materialien der Fall. Oft liegt die Breite der ESR-Linie in der gleichen Größenordnung wie die Kernlarmorfrequenz oder ist sogar größer<sup>2</sup>. Der Unterschied zu dem *reinen* SSE besteht darin, dass die Übergänge nicht mehr separat über die Mikrowellen angesprochen werden können, sondern es werden beide Übergänge beim Einstrahlen angeregt. Diese beiden Prozesse arbeiten gegeneinander und die Folge ist eine geringere Maximalpolarisation im Gegensatz zum reinen SSE. Man spricht dann vom Differential Solid State Effekt (DSSE). Um den Polarisationsprozess in Alkoholen und Diolen zu erklären reichen die Modelle des SSE und des DSSE nicht mehr aus; ein thermodynamischer Ansatz, die Theorie der Spintemperatur, bietet da eine Möglichkeit den Polarisationsprozess zu beschreiben.

### 3.2.2 Das Spintemperatur-Konzept

Die Idee der Spintemperatur-Theorie ist die einer von der Umgebungstemperatur unabhängigen Temperatur des Spinsystems, welche die Besetzungszahlverteilung der Spins im System beschreibt.

Die Grundlagen dieser Theorie wurden von Redfield in der Mitte der 50er Jahre gelegt und später von Abragam und Goldman auf den Effekt der dynamischen Kernspinpolarisation angewendet.

Experimentell zeigt sich nicht nur, dass die optimalen Mikrowellenfrequenzen nicht bei  $\nu_e \pm \nu_N$  liegen sondern auch, dass für alle Kernspezies die optimalen Mikrowellenfrequenzen mehr oder weniger gleich sind. Somit polarisieren bei der optimalen Frequenz alle spinbehafteten Kerne innerhalb der Probe auf. Dies lässt sich gut anhand einer Frequenzkurve<sup>3</sup> für <sup>7</sup>LiH zeigen, welche im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurde, siehe Abb. (3.3). Die Werte wurden dabei abwechselnd mit derselben NMR-Spule aufgenommen. Man erkennt gut, dass die beiden Kurven gleichartig auf die Änderung der Mikrowellenfrequenz reagieren.

Anders als beim SSE, wird hier die Wechselwirkung der paramagnetischen Zentren untereinander mit berücksichtigt. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des Elektronenensembles führen dazu, dass die beiden ursprünglichen Energieniveaus in zwei quasi-kontinuierliche Bänder aufspalten. Die Besetzung innerhalb dieser Bänder gehorcht dabei der Boltzmann-Statistik mit dem Boltzmann-Faktor  $n(E) \propto \exp(-E/k_B T_{SS})$ . Im thermodynamischem Bild wird der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ein eigenes Energiereservoir zugewiesen, welches über die Temperatur  $T_{SS}$  charakterisiert ist.

Ebenso erhalten andere Wechselwirkungen, die mit der DNP verknüpft sind, auch ein Energiereservoir, wobei jedes Reservoir mit einer eigenen Temperatur beschrieben wird.

 $<sup>^{2}</sup>$ Besonders in deuterierten Materialien ist dies der Fall, da die Larmorfrequenz eines Deuteron im Vergleich zu anderen Kernen klein ist.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Bei einer Frequenzkurve wird in regelmäßigen Schritten die Mikrowellenfrequenz variiert, sodass man einen guten Überblick darüber erhält bei welcher Frequenz der Polarisationsprozess am effektivsten ist.



**Abbildung 3.3** – Frequenzkurve von <sup>7</sup>LiH bei 77 K. Die Mikrowellenfrequenz wurde alle 600 s um 10 MHz geändert.

So wird das Zeeman-Reservoir der Elektronen durch  $T_{Ze}$  und das der Kerne durch  $T_{ZN}$  charakterisiert, welche über Gl. (3.8) mit der Polarisation zusammenhängen. Befindet sich die Probe im thermischen Gleichgewicht, so sind alle Temperaturen gleich der Temperatur des Gitters<sup>4</sup>  $T_G$ . In Abb. (3.4a) ist die Situation des thermischen Gleichgewichts dargestellt.

Zunächst wird nur das System der paramagnetischen Zentren betrachtet ohne Ankopplung an das Nukleonensystem.

Setzt man dem Elektronenensemble Mikrowellen aus, deren Frequenz nur um einen kleinen Betrag  $\delta$  von der Elektronenlarmorfrequenz abweicht – dies wird als Off-Resonante Einstrahlung bezeichnet – lassen sich zwischen den Bereichen der Zeeman-Bänder Übergänge induzieren. Strahlt man sättigend mit der Frequenz  $\nu_e - \delta$  ein, so erzwingt man eine Angleichung der Zustandsdichte zwischen den entsprechenden Bereichen der Bänder. In Abb. (3.4b) ist dieser Fall skizziert bei dem  $\delta$  mit der Breite des Bandes übereinstimmt. Daraufhin findet eine Angleichung zwischen der Oberkante des unteren Niveaus und der Unterkante des oberen Niveaus statt. Jedoch beträgt die Energie für einen resonanten Übergang des Elektrons zwischen den Zeeman-Niveaus  $h\nu_e$ . Die Differenz  $h\delta$ , die zusätzlich für den Übergang notwendig ist, wird dem Dipolreservoir entnommen. Dies geschieht durch Umverteilung der Elektronen innerhalb der Zeeman-Bänder.

Das Resultat dieser neuen Verteilung entspricht dann einem Boltzmann-Faktor dessen Temperatur  $T_{SS}$  nun kleiner ist als vorher. Man kann sagen, dass sich das Dipol-Reservoir abgekühlt hat. Das Zeeman- und Dipol-Reservoir der Elektronen haben somit thermischen Kontakt untereinander, welcher über die Mikrowellen induziert wird und es stellt sich eine gemeinsame Gleichgewichtstemperatur zwischen diesen beiden Reservoirs ein. Dabei sei noch anzumerken, dass  $h\delta$  in etwa so groß sein muss wie die Breite der Energiebänder, um einen maximalen Kühleffekt zu erhalten [Goe02].

Strahlt man mit der Frequenz  $\nu_e + \delta$  ein, erhält man ein ähnliches Ergebnis wie zuvor;

 $<sup>^4\</sup>mathrm{Im}$  Allgemeinen ist dies die Temperatur im Kryostaten.



Abbildung 3.4 – Besetzungszahldichte der Elektronen im Spintemperatur-Bild.
a) Situation im thermischen Gleichgewicht, b) Kühlung des Reservoirs → positive Polarisation,
c) Heizung des Reservoirs → negative Polarisation.

lediglich das Vorzeichen von  $T_{SS}$  hat sich geändert. Um in der Terminologie der Thermodynamik zu bleiben und in Anlehnung an die Kühlung des Reservoirs zuvor, bezeichnet man diesen Vorgang als Heizung des Reservoirs, Abb. (3.4c).

Durch die Hyperfeinwechselwirkung zwischen den Kernen und den paramagnetischen Zentren koppeln diese beiden Systeme und können untereinander Energie austauschen. Dieser Austausch der Energie lässt sich im thermodynamischen Bild als Temperaturangleich zweier Körper beschreiben, wobei der eine Körper das Kern-Zeeman-Reservoir und der andere das Dipol-Reservoir der Elektronen darstellt. Die Folge ist, dass das Kern-Zeeman-Reservoir über das Dipol-Reservoir der Elektronen gekühlt wird und somit eine Änderung der Besetzungszahlen der Kern-Zeeman-Niveaus stattfindet. Das Resultat ist eine Vergrößerung des Polarisationsgrades der Kerne; dies wird auch als *thermal mixing* bezeichnet. Der Energieaustausch oder auch der Angleich der Temperatur funktioniert am effektivsten, wenn die Dipolbreite  $\Delta$  der elektronischen Zeeman-Bänder in der Größenordnung von  $h\nu_N$  liegt, mit  $\nu_N$  als Kernlarmorfrequenz. So können Energiequanten der gleichen Größenordnung ausgetauscht werden.

Man sieht, dass die optimale Mikrowellenfrequenz, die zur Polarisation nötig ist, hauptsächlich durch die dipolare Breite der elektronischen Zeeman-Niveaus gegeben ist und somit auch unterschiedliche Kernspinsysteme bei gleicher Mikrowellenfrequenz polarisiert werden können.

Ein Maß für die dipolare Breite ist die Linienbreite des ESR-Spektrums und kann je nach Art und Methode, wie die paramagnetischen Zentren in das Probenmaterial eingebracht worden sind, stark voneinander abweichen. Zusätzliche Verbreiterungen dieser Linien finden durch inhomogene Effekte statt, wie z.B. durch die g-Anisotropie und die Hyperfeinwechselwirkungen. Man muss also auch auf die Wahl von geeigneten Paramagnetika achten um eine Maximalpolarisation zu erreichen [Hec04].

# Kapitel 4

# Kernmagnetische Resonanz

In diesem Kapitel wird zunächst die Grundidee der kernmagnetischen Resonanz besprochen; welche Größen wichtig sind und wie man sie beschreibt. Dies führt zu den sogenannten Bloch-Gleichungen, welche Bewegungsgleichungen der Magnetisierung – im wesentlichen die Summe aller magnetischen Momente der beteiligten Kerne – darstellen. Eingegangen wird auch auf die Linienform der Resonanz und welche Effekte existieren, die diese beeinflussen.

Desweiteren werden zwei Messmethoden zur Erfassung der kernmagnetischen Resonanz vorgestellt. Man unterscheidet zwischen der *continuous-wave* Methode (CW) und der *gepulsten* Methode, die gemäß ihren Vor- und Nachteilen verschiedene Einsatzgebiete in der Forschung und der Industrie haben. Weiter wird gezeigt, wie man vom gemessenen Signal auf den Polarisationsgrad der Probe schließen kann.

Anschließend wird die Linienform des Deuterons näher betrachtet und wie solche inhomogen verbreiterte Linien auf HF-Einstrahlung reagieren.

Der Grundaufbau eines NMR-Experimentes beinhaltet ein starkes äußeres Magnetfeld  $\vec{B}_0$ , in dem sich die Probe befindet. Um die Probe ist eine Spule gewickelt, mit der man ein oszillierendes Magnetfeld  $\vec{B}_{HF}$  erzeugen kann. Die Spule ist Teil eines Schwingkreises, welcher auf die Larmorfrequenz des zu untersuchenden Teilchens abgestimmt wird und ist so ausgerichtet, dass  $\vec{B}_{HF}$  senkrecht zum externen Magnetfeld steht. Lässt man nun das Magnetfeld der Spule mit der Larmorfrequenz der Teilchen oszillieren, so werden Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus induziert.

Ab hier unterscheiden sich die beiden Messmethoden voneinander. Allgemein kann man sagen, dass das Wechselfeld  $\vec{B}_{HF}$  eine Reaktion des Kernspinsystem auslöst, welches das Verhalten des Schwingkreises beeinflusst. Eine genauere Beschreibung der Methoden folgt in den nächsten Abschnitten.

Zunächst soll jedoch der Begriff der Magnetisierung erläutert werden, der es erlaubt, das kollektive Verhalten des Spinensembles zu beschreiben.

### 4.1 Magnetisierung

Im Abschnitt (2.1) wurde gezeigt, dass ein spinbehafteter Kern auch ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}_I$  besitzt, welches parallel zum Spin des Teilchens orientiert ist. Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes nimmt die Polarisation der Teilchen, gemäß Gl. (3.8), den TE-Wert an und das bedeutet, dass ein Zeeman-Niveau gegenüber den anderen überbesetzt ist.



Abbildung 4.1 Resultierende Magnetisierung

Betrachtet man vektoriell die Gesamtzahl der magnetischen Momente und bildet die Summe, so stellt man fest, dass ein signifikanter Anteil nicht kompensiert wird und die Summe der magnetischen Momente ungleich null ist. Man spricht dann von der Magnetisierung  $\vec{M}$  der Probe

$$\vec{M} = \sum_{i}^{N} \frac{\vec{\mu_i}}{V} \stackrel{(2.10)}{=} \gamma \sum_{i}^{N} \frac{\vec{I}}{V} \quad . \tag{4.1}$$

Im thermischen Gleichgewicht zeigt die Magnetisierung  $\vec{M}$  in Richtung des äußeren Magnetfeldes, welches hier wieder die z-Achse sein soll. Man kann somit die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht als Summe der Erwartungswerte  $\langle \mu_z \rangle$ schreiben:

$$M_z = N \frac{\langle \mu_z \rangle}{V} = N \gamma \frac{\langle I_z \rangle}{V} \stackrel{(3.1)}{=} N \gamma P_z \frac{I}{V} \stackrel{\text{für TE}}{=:} M_0 \qquad (4.2)$$

Man erkennt hier, dass die Magnetisierung direkt proportional zur Polarisation  $P_z$  der Kerne ist und somit einen geeigneten Parameter zur Messung der Polarisation darstellt. Im Allgemeinen präzediert der Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  jedoch um die z-Achse und kann jede beliebige Richtung einnehmen. Eine Möglichkeit die Bewegung des Magnetisierungsvektors zu beschreiben, bieten die Bloch-Gleichungen an.

### 4.2 Die Bloch-Gleichungen

Die Bloch-Gleichungen sind ein von Bloch angegebenes Gleichungssystem zur Beschreibung der magnetischen Kernresonanz, durch Bewegungsgleichungen der Magnetisierung.

Die Bewegung eines einzelnen magnetischen Moments im Magnetfeld ist bereits durch Gl. (2.14) gegeben. Mithilfe der Beziehung aus Gl. (2.10) lässt sich eine Bewegungsgleichung für dieses magnetische Moment angeben:

$$\frac{\mathrm{d}\vec{I}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t} \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B}) \tag{4.3}$$

Nun lässt sich das magnetische Moment durch die Summe – also die Magnetisierung – ersetzen und man erhält somit einen Ausdruck für die Bewegung des Magnetisierungsvektors in einem Magnetfeld:

$$\frac{\mathrm{d}\vec{M}}{\mathrm{d}t} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) \tag{4.4}$$

Wie schon zu Beginn erwähnt, wird senkrecht zum externen Magnetfeld  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$  ein oszillierendes Magnetfeld erzeugt.



Abbildung 4.2 – Zerlegung eines oszillierenden Magnetfeldes in zwei rotierende Felder mit entgegengesetzter Rotationsrichtung.

Dieses Magnetfeld  $\vec{B}_{HF}$  hat die Form

$$\vec{B}_{HF} = 2\vec{B}_1 \cos \omega t \quad . \tag{4.5}$$

Dieses Wechselfeld lässt sich auch durch zwei rotierende Magnetfelder darstellen die entgegengesetzt, aber mit gleichem  $\omega$ , rotieren. Abb. (4.2) veranschaulicht diese Möglichkeit. Desweiteren hat nur eines der beiden rotierenden Felder einen wesentlichen Effekt auf die Resonanz, dessen Wahl von der Präzessionsrichtung des Teilchens um  $\vec{B}_0$  abhängt. Man erhält nur in der Nähe der Larmorfrequenz eine nennenswerte Wahrscheinlichkeit für einen Übergang, somit ist das entgegengesetzt rotierende Feld um  $|2\omega|$  außerhalb der Resonanz.

Das oszillierende Magnetfeld kann somit als ein in der xy-Ebene rotierendes Feld dargestellt werden. Das Gesamtmagnetfeld, welches auf die Teilchen wirkt, hat somit die Gestalt:

$$\vec{B} = B_1 \cos \omega t \ \vec{e}_x - B_1 \sin \omega t \ \vec{e}_y + B_0 \ \vec{e}_z \tag{4.6}$$

#### Relaxationsterme

Zu Gl. (4.2) wurde erwähnt, dass der Magnetisierungsvektor im thermischen Gleichgewicht parallel zum angelegten Magnetfeld steht. Wird die Magnetisierung aus dieser Richtung abgelenkt, kehrt sie mit den Zeitkonstanten  $T_1$  und  $T_2$  wieder ins thermische Gleichgewicht zurück. Bloch nahm als Ansatz für diese Relaxation Exponentialfunktionen an. Die Relaxation der Magnetisierung folgt dann der Form

$$\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_x}{T_2} \quad , \quad \frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_y}{T_2} \quad , \quad \frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad . \tag{4.7}$$

Die Zeitkonstante  $T_1$  wird als Spin-Gitter Relaxationszeit bezeichnet und ist ein Maß für die Zeit, die das System benötigt um  $M_z$  an  $M_0$  anzugleichen. Dieser Angleich findet über einen Energieaustausch mit dem Gitter statt und wird durch Absorption oder Emission eines Phonons ermöglicht, dessen Energie in etwa der eines Resonanzübergangs entspricht. Auch Streuprozesse mit Phononen höherer Energien werden für diesen Prozess verantwortlich gemacht. Die Zeitkonstante  $T_2$  hingegen repräsentiert keinen Energieaustausch, sondern die Dauer der Phasenkohärenz der Kernspins untereinander, d.h. wie lange die Kerne phasengleich um  $B_0$  präzedieren. Man bezeichnet die Konstante deshalb auch als Spin-Spin Relaxationszeit, da eine Wechselwirkung der Kerne untereinander zu leicht verschiedenen Präzessionsfrequenzen führen können. Besonders bei der gepulsten Messmethode spielt  $T_2$  eine große Rolle und es wird im entsprechendem Abschnitt noch einmal auf sie eingegangen.

Setzt man das Magnetfeld in Gl. (4.4) ein, berechnet das Kreuzprodukt und kombiniert dies mit den Relaxationstermen, erhält man für die Komponenten des Magnetisierungsvektors je eine Differentialgleichung, welche die Bewegung im Laborsystem angibt.

$$\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} = \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2}$$
(4.8a)

$$\frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} = -\gamma (M_x B_0 - M_z B_1 \cos \omega t) - \frac{M_y}{T_2}$$
(4.8b)

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = -\gamma (M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) + \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$
(4.8c)

Zur Lösung dieser Gleichungen betrachtet man dieses Problem aus einem anderen Bezugssystem. Man wechselt in ein Koordinatensystem, welches um die ursprüngliche z-Achse mit der Kreisfrequenz  $\omega$  des magnetischen Wechselfeldes rotiert.

#### Ubergang ins rotierende Koordinatensystem

Das Wechselfeld, welches mit dem rotierenden Koordinatensystem (x', y', z' = z) eine gemeinsame Umlauffrequenz hat, ist demnach Ortsfest und sei entlang der neuen x-Achse x' orientiert. Der Wechsel in das rotierende Koordinatensystem findet über die Transformation

$$\left(\frac{\mathrm{d}\vec{F}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rot}} = \left(\frac{\mathrm{d}\vec{F}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{Lab}} - \vec{\omega} \times \vec{F} \tag{4.9}$$

statt. Angewandt auf die Magnetisierung in Gl. (4.4) erhält man

$$\left(\frac{\mathrm{d}\vec{M}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rot}} = \gamma(\vec{M}\times\vec{B}) - \vec{\omega}\times\vec{M}$$

$$= \gamma\left[\vec{M}\times\left(\vec{B}+\frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right)\right] .$$

$$(4.10)$$

Vergleicht man dies mit der Form aus dem Laborsystem, erkennt man, dass der Ausdruck  $\vec{B} + \vec{\omega}/\gamma$  als ein effektives Feld  $\vec{B}_{\text{eff}}$  aufgefasst werden kann<sup>1</sup>. Die Transformation bewirkt somit eine Änderung des wirksamen magnetischen Feldes, um den die Magnetisierung präzediert. Das effektive Magnetfeld hat dann die Form<sup>2</sup>

$$\vec{B}_{\text{eff}} = B_1 \ \vec{e}_{x'} + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right) \ \vec{e}_z \tag{4.11}$$

 $<sup>^1 {\</sup>rm Analogien}$ gibt es in der Mechanik durch Scheinkräfte die in Nicht-Inertialsystemen auftreten

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Für positive  $\gamma$  ist  $\vec{w}$  antiparallel zu  $\vec{B}$ 

und kippt desto stärker in Richtung der x'-Achse je näher  $\omega$  der Kernlarmorfrequenz  $\omega_L = \gamma B_0$  kommt. Für  $\omega = \omega_L$  liegt  $\vec{B}_{\text{eff}}$  parallel zur x'-Achse und die Magnetisierung rotiert in der y'z-Ebene. Es resultiert somit eine Oszillation der Magnetisierung zwischen den Richtungen +z und -z, welches wiederum Übergänge zischen den Zeeman-Niveaus induziert.

Die Komponenten der Magnetisierung lassen sich gemäß

$$M_{x'} = M_x \cos(\omega t) - M_y \sin(\omega t)$$
  

$$M_{y'} = M_x \sin(\omega t) + M_y \cos(\omega t)$$
  

$$M_{z'} = M_z$$
  
(4.12)

transformieren. Damit erhält man die Bloch-Gleichungen im rotierenden Koordinatensystem, mit  $\omega_1 = \gamma B_1$ , zu:

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = (\omega_L - \omega)M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2}$$
(4.13a)

$$\frac{\mathrm{d}M_{y'}}{\mathrm{d}t} = -(\omega_L - \omega)M_{x'} + \omega_1 M_z - \frac{M_{y'}}{T_2}$$
(4.13b)

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = -\omega_1 M_{y'} + \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$
(4.13c)

Diese Gleichungen stellen Bindeglieder zwischen der Polarisation und den Messgrößen des Experimentes dar. Die Techniken zur Erfassung dieser Messgrößen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### 4.3 NMR-Techniken

Wie schon zu Beginn des Kapitels erwähnt, werden zwei Varianten der NMR-Technik unterschieden. Die gepulste Variante ist dabei die am weitesten verbreitete Methode. Sie findet besonders in der Medizin (Magnetresonanztomographie) und in der Chemie zur Strukturanalyse Anwendung. Vorteile dieser Methode sind zum einen, ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis und zum anderen, dass bei Raumtemperatur, also auch mit sehr kleinen TE-Polarisationen, gearbeitet werden kann. Auch eine schnelle Aufnahme der Signale spricht für diese Methode. Der Nachteil unter den Gesichtspunkten eines Experiments mit einem polarisierten Target, ist die Zerstörung der Polarisation während der Messung. In diesem Anwendungsbereich hat sich aus diesem Grund die CW-Methode etabliert. Bei dieser Methode fährt (*sweept*) man, mit geringer Leistung, die Frequenz an der NMR-Spule langsam über den Bereich der Resonanz. Auch hier kommt es zur Zerstörung der Polarisation, jedoch ist der Teil, der zerstört wird, vernachlässigbar klein. Allerdings ist diese Methode nicht so sensitiv wie die gepulste.

#### 4.3.1 Continuous Wave NMR

Wie schon erwähnt, verändert man bei der CW-Methode die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes der Spule während des Sweeps nur sehr langsam – d.h. langsam im Verhältnis zu  $T_2$ . Daher kann man sagen, dass sich das System ständig im stationären Zustand



Abbildung 4.3 – Linienform der x'- und y'-Komponente der Magnetisierung

befindet. Durch das Verschwinden der zeitlichen Ableitungen in Gln. (4.13) erhält man dann

$$M_{x'} = \frac{(\omega_L - \omega)\omega_1 T_2^2}{1 + T_2^2 (\omega_L - \omega)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} M_0$$
(4.14a)

$$M_{y'} = \frac{-\omega_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_L - \omega)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} M_0$$
(4.14b)

$$M_z = \frac{1 + (\omega_L - \omega)^2 T_2^2}{1 + T_2^2 (\omega_L - \omega)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad .$$
(4.14c)

Trägt man  $M_{x'}$  und  $M_{y'}$  gegenüber  $(\omega_L - \omega)$  auf erhält man die in Abb. (4.3) dargestellten Kurven.  $M_{x'}$  zeigt dabei eine dispersive Form, während  $M_{y'}$  absorptiver Natur ist. Die Form ist proportional zu einer Lorentzkurve

$$g(\omega) = \frac{T_2/\pi}{1 + T_2^2(\omega_L - \omega)^2}$$
(4.15)

mit der Halbwertsbreite  $\Delta \omega = 2/T_2$ .

Gemessen wird die Magnetisierung

$$\vec{M}_{\perp} = M_{\perp} \cos(\phi) \vec{e}_{x'} + M_{\perp} \sin(\phi) \vec{e}_{y'}$$
 (4.16)

 $\operatorname{mit}$ 

$$M_{\perp} = \sqrt{M_{x'}^2 + M_{y'}^2} = \frac{\omega_1 T_2 M_0}{\sqrt{1 + T_2^2 (\omega_L - \omega)^2}} \quad , \tag{4.17}$$

welche in der raumfesten Spule eine periodische Spannung induziert. Da die Komponenten entlang der x'- und y'-Achse zeigen, besteht zwischen ihnen eine Phasenverschiebung von 90° und mithilfe einer phasensensitiven Verstärkung, relativ zu  $\vec{B}_1$ , lassen sich somit Absorptionsanteil und Dispersionsanteil getrennt voneinander beim Resonanzdurchgang untersuchen. Der Winkel zwischen  $\vec{M}_{\perp}$  und der x'-Achse – und somit zu  $B_1$  – ergibt sich aus

$$\tan(\phi) = \frac{M_{y'}}{M_{x'}} = \frac{1}{T_2(\omega_L - \omega)} \quad . \tag{4.18}$$

Die Quermagnetisierung  $\vec{M}_{\perp}$  und  $\vec{B}_1$  sind über die Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  miteinander verbunden, die hier einen komplexen Charakter der Form  $\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$  hat. Setzt man die Magnetisierung und das Wechselfeld ebenfalls als komplexe Größe an, erhält man mit

$$M_{\perp}^{*} = M_{x} + iM_{y} \stackrel{(4.12)}{=} (M_{x'} + iM_{y'})e^{i\omega t}$$
(4.19)

die Beziehung

$$M_{\perp}^* = \frac{\chi'(\omega) - i\chi''(\omega)}{\mu_0} B_1 e^{i\omega t}$$
(4.20)

bei dem

$$\chi'(\omega) = \mu_0 \frac{M_{x'}}{2B_1}$$
 und  $\chi''(\omega) = \mu_0 \frac{M_{y'}}{2B_1}$  (4.21)

entspricht. Erinnern wir uns noch einmal an den Grundaufbau eines NMR-Experiments, bei dem um die Probe die Spule gewickelt und Teil eines Schwingkreises ist, so erkennt man wie das Spinsystem die Möglichkeit hat diesen Schwingkreis zu beeinflussen.

Hierzu ist der Aufbau des Schwingkreises schematisch in Abb. (4.4) dargestellt. Der variable Kondensator, der Widerstand  $R_D$  und die Spule bilden den eigentlichen Schwingkreis. Dabei befindet sich lediglich die Spule innerhalb des Kryostaten und ist über ein Koaxialkabel, dessen Länge ein ganzzahliges Vielfaches von  $\lambda/2$  entsprechen muss, mit den anderen Komponenten verbunden. Die Impedanz des Schwingkreises erhält man dann aus der Summe der Einzelwiderstände, wobei die Induktivität der Spule, aufgrund der komplexen Suszeptibilität, ebenfalls komplex ist  $L^* = L_0(1 + \eta\chi^*)$ .

$$Z = R_D + \frac{1}{i\omega C} + i\omega L^*$$
  
=  $R_D + \frac{1}{i\omega C} + i\omega L_0 (1 + \eta \chi' - i\eta \chi'')$   
=  $R_D + \omega L_0 \eta \chi'' + i \left( (1 + \eta \chi') \omega L_0 - \frac{1}{\omega C} \right)$  (4.22)

 $\eta$  ist der Füllfaktor der Spule. Man erkennt, dass der Realteil der Impedanz zusätzlich zum ohmschen Widerstand einen Anteil enthält, der proportional zu  $\chi''$  ist. Dieser ist über Gl. (4.21) mit  $M_{y'}$  verbunden, welche den absorptiven Teil darstellt, während im imaginären Teil der Impedanz der dispersive Verlauf enthalten ist.

Mithilfe des phasensensitiven Verstärkers, der den Spannungsabfall über Z misst, lassen sich dann Realteil und Imaginärteil getrennt voneinander messen; dazu wird die Länge des Phasenkabels variiert.



Abbildung 4.4 Schematischer Aufbau der NMR-Anlage

Durch die Tatsache, dass  $\chi''$  zum ohmschen Widerstand der Spule beiträgt, ist mit einer Änderung der Magnetisierung eine Änderung der Güte des Schwingkreises verbunden,

welche über die Spannungsänderung gemessen wird. Der Realteil der Leistung  $W^*$ 

$$\Re(W^*) = \Re\left(\frac{1}{2}I_0^2 Z\right) = I_0^2(R_D + \omega L_0 \chi'')$$
(4.23)

gibt die vom Schwingkreis absorbierte Leistung an, die proportional zu  $\chi''$  ist.

Führt man die Argumentation zurück, von der Suszeptibilität zur Magnetisierung über die damit verbundene Besetzungszahländerung der Kern-Zeeman-Niveaus, welche proportional zur Besetzungszahldifferenz sind und somit zur Vektorpolarisation, erhält man aus der Integration der Spannungsänderungen eine Verbindung zwischen der eigentlichen Messgröße und der Polarisation der Probe:

$$P = k \int_{0}^{\infty} \chi''(\omega) \delta\omega$$
(4.24)

Dabei enthält k sämtliche Konstanten des Kernsystems und der Elektronik.

In der Praxis geht man wie folgt vor: Zunächst misst man das Absorptionssignal im thermischen Gleichgewicht und bestimmt die Fläche unter dem Signal  $A_{TE}$ . Die Polarisation im thermischen Gleichgewicht,  $P_{TE}$ , ist durch die Brillionfunktion, Gl. (3.9), bei fester Temperatur und Magnetfeld gegeben. Damit lässt sich eine Polarisations-Flächen-Eichung durchführen. Um nun die Polarisation von dynamisch polarisierten Signalen zu bestimmen, misst man deren Fläche unter dem Absorptionssignal,  $A_{dyn}$ , und erhält mittels der Eichung einen Wert für die Polarisation des dynamischen Signals  $P_{dyn}$ :

$$P_{dyn} = \frac{A_{dyn}}{A_{TE}} P_{TE} \tag{4.25}$$

Dies ist die Standardvorgehensweise zur Polarisationsbestimmung. Es wird dabei vorausgesetzt, dass das TE-Signal genügend groß ist, um die Fläche darunter zu bestimmen. Davon gibt es auch Ausnahmen, wie z.B. das Deuteronensignal in bestimmten Molekülen. Das Deuteronensignal in D-Butanol ist bei den üblicherweise vorliegenden Randbedingungen – von 2,5 T und 1 K – nicht ausreichend gut messbar. Alternativ wendet man dann die Polarisationsbestimmung über das Spitzenverhältnis an, welches mit der Form des Deuteronensignals im Butanol verbunden ist.

#### 4.3.2 Gepulste NMR

Zunächst einmal sei zu erwähnen, dass es bei fast allen Experimenten mit gepulster NMR-Technik es nicht um den Erhalt der Polarisation geht. Man appliziert einen leistungsstarken Puls, oder eine Pulssequenz, und misst dann die Reaktion des Spinsystems. Dabei wird fast die gesamte bestehende Polarisation zerstört und erzwingt somit nahezu eine Gleichbesetzung der Kern-Zeeman-Niveaus. Möchte man eine weitere Messung an dieser Probe durchführen, muss zunächst die Polarisation wieder hergestellt werden.

Durch den HF-Puls mit der Larmorfrequenz wird der Magnetisierungsvektor, wie er im Abschnitt (4.1) dargestellt ist, aus der Gleichgewichtslage herausgekippt. Betrachtet man dies im rotierenden Koordinatensystem, so wird dieser Vektor in Richtung der y'-Achse gekippt. Über den Neigungswinkel  $\Theta$  der Magnetisierung entscheidet sowohl die Amplitude als auch die Länge des Pulses  $t_{\text{Puls}}$ . Es gilt:

$$\Theta = \gamma \frac{B_{HF}}{2} t_{\text{Puls}} \tag{4.26}$$

Üblich ist ein 90°-Puls, worauf der Magnetisierungsvektor schließlich parallel zur y'-Achse liegt. Was bedeutet dies für die einzelnen Kerne? Zunächst einmal sind, wie schon erwähnt, die Kern-Zeeman-Niveaus nahezu gleichbesetzt, also  $M_z = \sum_i \mu_{z,i} \approx 0$ , zum anderen müssen die meisten Kerne gleichphasig präzedieren, damit die resultierende Magnetisierung in die y'-Richtung zeigen kann. Betrachtet man dies aus dem Laborsystem heraus, so rotiert der Magnetisierungsvektor um die xy-Ebene und induziert eine Wechselspannung in derselben Spule die zum Anregen benutzt worden ist.



Abbildung 4.5 Neigungswinkel des Magnetisierungsvektors

Diese Quermagnetisierung ist allerdings Relaxationseffekten unterworfen, wie schon im Abschnitt (4.2) erwähnt wurde. Die charakteristische Zeit  $T_2$ , oder auch Spin-Spin Relaxationszeit, spielt dabei eine entscheidende Rolle. Sowohl Inhomogenitäten des externen Magnetfeldes<sup>3</sup> als auch Wechselwirkungen der Kerne untereinander führen zu leicht verschiedenen lokalen Feldern, die die jeweiligen Kerne "sehen". Die Folge ist, dass die Kerne mit verschiedenen Larmorfrequenzen präzedieren und so mit der Zeit außer Phase laufen. Bezüglich des, mit der Larmorfrequenz, rotierenden Koordinatensystem laufen einige Kerne vor und nach. Auf diese Weise nimmt die Quermagnetisierung mit der Zeitkonstante  $T_2$  ab, bis sich die Querkomponenten der jeweiligen Kernmomente aufheben,  $M_{\perp} = \sum_{i} \mu_{\perp,i} = 0$ . Zugleich, aber unabhängig von diesem Prozess, gleicht sich die z-Komponente der Magnetisierung  $M_z$  wieder dem Gleichgewichtswert  $M_0$  an. Man sieht daran, dass stets  $T_2 \leq T_1$  gilt.

Das gemessene Signal wird free induction decay (FID) genannt und kann durch eine gedämpfte Schwingung dargestellt werden, deren Einhüllende eine Exponentialfunktion mit der Zeitkonstante  $T_2$  darstellt. Um aus diesem – in der Zeitdomäne – gemessenen Signal das typische Absorptionsspektrum zu erhalten, überführt man das FID-Signal mittels der Fouriertransformation in die Frequenzdomäne. Auch hier gibt es wieder die Möglichkeit Absorption und Dispersion zu messen, welches dann jeweils dem Realteil und dem Imaginärteil der Fouriertransformierten entspricht. Über das Wissen der Phase zwischen Anregungspuls und dem gemessenen Signals lassen sich die beiden Teile getrennt darstellen.

Genauere Informationen dazu und besonders zur Modifikation und Eignung der gepulsten NMR für Polarisationsexperimente sind in den Arbeiten [Heß05] und [Kam09] zu finden.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Die Inhomogenitäten liegen in dem Bereich von  $\frac{\Delta B}{B} = 10^{-4}$ 

### 4.4 Linienform

Gemäß der Theorie von Bloch erwartet man für die Linienform des Absorptionssignals eine Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite  $\Delta \omega = 2/T_2$ , welche aus der Annahme eines exponentiellen Relaxationsverhalten resultiert. Die Theorie von Bloch berücksichtigt dabei nicht etwaige Effekte, die zu einer weiteren Verbreiterung dieser Linie beitragen. Jedoch weisen die Signale oft Verbreiterungen auf, die die Linienform symmetrisch oder auch asymmetrisch verformen. Man unterscheidet dabei zwischen homogenen und inhomogenen Verbreiterungsmechanismen.

### Homogene Verbreiterungsmechanismen

Unter homogenen Verbreiterungsmechanismen versteht man Wechselwirkungen, die für alle Spins gleich wirken. Insbesondere müssen das externe und auch das zeitlich gemittelte lokale Magnetfeld für alle Spins gleich sein. Jedoch nicht die momentanen lokalen Felder, wie es bei der bereits geschilderten Phasenkohärenz der Spins der Fall ist. Die Dipolwechselwirkung zwischen den Kernen zählt somit zu den homogenen Verbreiterungsmechanismen.

Auch die Spin-Gitter-Relaxation zählt zu den homogenen Mechanismen. Dabei führt die endliche Lebensdauer der angeregten Zustände der Kerne zu einer Linienbreite die proportional zu  $1/T_1$  ist – ähnlich zu den Spektrallinien bei optischen Übergängen. Man bezeichnet diese Form auch als natürliche Linienform, deren Breite eine untere Grenze aufgrund des Heisenberg'schen Unsicherheitsprinzips darstellt. In der Regel ist jedoch  $T_1 >> T_2$ , sodass die Verbreiterung durch die Spin-Gitter-Relaxation meistens vernachlässigt werden kann und das gemessene Signal durch die Verbreiterung von  $T_2$  dominiert wird.

### Inhomogene Verbreiterungsmechanismen

Inhomogene Verbreiterungen treten dann auf, wenn die Kerne nicht alle von denselben Wechselwirkungen gleichstark beeinflusst werden. Wenn also die Variationen des lokalen Feldes nicht statistisch verteilt auftritt, sondern ausgezeichnete Richtungen besitzen und somit systematisch bedingt sind.

Eine Inhomogenität des externen Magnetfeldes, wie z.B. ein Feldgradient, führt somit zu einer inhomogenen Verbreiterung der Linie, da entlang des Gradienten sich die Larmorfrequenz ändert.

Desweiteren können Verunreinigungen, die selbst lokale Felder erzeugen, dazu führen, dass die Kerne in ihrer näheren Umgebung voneinander abweichende Larmorfrequenzen aufweisen und somit die Linie verbreitern. Von dieser Art der Störung sind ebenfalls die paramagnetischen Zentren, die für den DNP-Prozess notwendig sind. Ihre Dipolfelder verursachen in ihrer Umgebung (~  $r^{-3}$ ) bei den Kernen eine Verschiebung der Zeeman-Niveaus und somit eine Änderung der Larmorfrequenzen. Näheres dazu und die Konsequenzen daraus werden im Abschnitt 6.2 behandelt.

Ein weiterer inhomogener Mechanismus ist die Quadrupolverbreiterung, die nur für Kerne mit  $I \ge 1$  auftreten kann<sup>4</sup>. Dabei führt die Wechselwirkung des Quadrupolmoments

 $<sup>^4\</sup>mathrm{F\ddot{u}r}$ Kerne mitI<1verschwindet das Quadrupolmoment

mit dem elektrischen Feldgradienten der Bindung im Molekül zu einer winkelabhängigen Verschiebung der Zeeman-Niveaus. Die daraus resultierende Form der Verbreiterung dominiert dabei das gesamte Resonanzsignal.

Im Folgenden wird die Quadrupolverbreiterung am Beispiel des Deuterons näher erläutert.

### 4.4.1 Quadrupolverbreiterung des Deuterons

Das Deuteron ist ein Spin-1-Teilchen und bildet somit in einem Magnetfeld drei äquidistante Zeeman-Niveaus aus, mit den Richtungsquantenzahlen m = 1, 0, -1. Die Energieabstände zwischen den Niveaus haben dann den Wert  $\Delta E_m = \hbar \omega_L$ , was bedeuten würde, dass bei beiden Übergängen – zwischen m = 1 und m = 0 und zwischen m = 0und m = -1 – die Resonanzfrequenzen gleich sind und somit nur eine Resonanzlinie gemessen werden müsste. Bei <sup>6</sup>LiD ist dies tatsächlich der Fall [Rei94]. Untersucht man aber das Deuteronenspektrum in deuteriertem Ammoniak oder in Alkoholen, wie. z.B. in Butanol, so misst man eine Resonanzlinie, wie sind in Abb. (4.6) abgebildet ist. Man sieht sofort, dass diese Struktur nichts mit der vorhergesagten Linienform aus der Theorie von Bloch zu tun hat.



Deuteronensignal in D-Butanol

Erklären lässt sich diese Form durch die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten im Molekül, welcher einen bestimmten Winkel bezüglich des äußeren Magnetfeldes hat. Verursacht wird dieser Feldgradient durch eine asymmetrische Verteilung der Aufenthaltwahrscheinlichkeiten der Elektronen zwischen den beiden bindenden Atomen. In erster Näherung Störungstheorie erhält man für die verschobenen Energieniveaus, unter der weiteren Annahme, dass der elektrische Feldgradient näherungsweise zylindersymmetrisch entlang der chemischen Bindung liegt, den Ausdruck

$$E_m = -\hbar\omega_L m + \hbar\omega_q (3\cos^2\theta - 1)(3m - I(I+1)) \quad . \tag{4.27}$$

Der Faktor  $\omega_q$  nennt sich Verschiebungsfrequenz und enthält die Anteile des elektrischen Feldgradienten und des Quadrupolmoments,  $\omega_q = \frac{1}{8\hbar} \frac{\partial E}{\partial z} \cdot eQ$ .  $\theta$  beschreibt dabei den Winkel zwischen dem elektrischen Feldgradienten und dem externen Magnetfeld.

Setzt man in Gl. (4.27) I = 1 ein, wie für Deuteronen, so erhält man die zugehörigen Resonanzfrequenzen für die Übergänge zu

$$\omega_{\pm} = \omega_L \mp 3\omega_q (3\cos^2\theta - 1) \quad , \tag{4.28}$$

wobei  $\omega_+$  die Resonanzfrequenz der Übergänge zwischen m = 0 und m = +1 entspricht und  $\omega_-$  die der Übergänge zwischen m = 0 und m = -1. Man kann hier schon vermuten, dass das Resonanzsignal aus Abb. (4.6) eigentlich aus zwei Signalen bestehen muss, die übereinander liegen. Die Werte des Resonanzbereiches der jeweiligen Übergänge sind aufgrund des  $\cos^2 \theta$  beschränkt, da dieser nur Werte im Intervall [0, 1] annehmen kann.



Abbildung 4.7 – Verschiebung der Zeeman-Niveaus des Deuterons aufgrund der Quadrupolwechselwirkung

Somit haben die Übergangsfrequenzen folgende Grenzen:

$$\omega_L - 6\omega_q |_{0^\circ} \leq \omega_+ \leq \omega_L + 3\omega_q |_{90^\circ} \tag{4.29}$$

$$\omega_L - 3\omega_q |_{90^\circ} \le \omega_- \le \omega_L + 6\omega_q |_{0^\circ} \tag{4.30}$$

In Abb. (4.7) sind die Verschiebungen der Zeeman-Niveaus dargestellt mit den Randwerten, die durch den Winkel  $\theta$  bestimmt werden.

Beim Herstellungsprozess der Proben muss daher darauf geachtet werden, dass die Proben amorph gefrieren<sup>5</sup>. Damit ist gesichert, dass alle Winkeleinstellungen des elektrischen Feldgradienten gleichwahrscheinlich vorkommen und somit isotrop über die gesamte Probe verteilt sind. Für eine isotrope Verteilung ist die Anzahl der Bindungswinkel pro Raumwinkel d $\Omega$  konstant:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\Omega} = const. \tag{4.31}$$

Mit dem Raumwinkele<br/>lement  $\mathrm{d}\Omega=\sin\theta~\mathrm{d}\theta$  folgt dann

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\theta} \propto \sin\theta \quad . \tag{4.32}$$

Die Konsequenz ist, dass der Bereich des jeweiligen Resonanzübergangs mit dem Sinus des Bindungswinkels moduliert ist. So weist die Intensität des Übergangs bei  $\theta = 90^{\circ}$  ein Maximum auf, während sie bei  $\theta = 0^{\circ}$  verschwindet. In Abb. (4.8) ist die Konstruktion des gesamten Resonanzsignals schematisch dargestellt. Die Maxima der Übergänge liegen bei  $\omega_{\pm} = \omega_L \pm 3\omega_q$  und bilden somit die charakteristische Form des Resonanzsignals. Eine detaillierte Beschreibung, sowie eine Methode zum Fitten dieser Form ist in [D<sup>+</sup>97] nachzulesen.

Wenn man das Deuteronensignal z.B. in Butanol misst, muss man noch beachten, dass nicht nur C-D-Bindungen in Butanol vorkommen, sondern auch eine O-D-Bindung pro

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Die Methode wird im Abschnitt 5.2.2 erläutert.



Abbildung 4.8 – Konstruktion des quadrupolverbreiterten Deuteronensignals. Das Gesamtsignal ergibt aus der Überlagerung der beiden Einzelsignale.

Molekül. Die Folge ist, dass ein weiteres kleineres Deuteronensignal dem dominieren überlagert ist. Der elektrische Feldgradient zwischen der O-D-Bindung ist etwa 10 % größer als bei der C-D-Bindung [Sch06], deshalb liegen die Spitzen weiter auseinander und erscheinen im Gesamtsignal als kleine Beulen seitlich der dominanten Spitzen, siehe Abb. (4.6). Desweiteren tragen die Schultern des kleineren Signals zur Verbreiterung des Gesamtsignals bei.

#### Polarisationsbestimmung durch die Spitzenasymmetrie

Bei dieser Art der Linienverbreiterung gibt es eine alternative Methode zur Bestimmung der Polarisation über die TE-Eichung. Dazu betrachtet man die Asymmetrie in den Höhen der Spitzen. Die Höhen, oder besser gesagt, die Intensitäten sind proportional zu den Besetzungszahldifferenzen der zwischen den jeweiligen Niveaus. Man erhält aus dem Höhenverhältnis

$$r = \frac{h_1}{h_2} \tag{4.33}$$

mit

$$P_{1,z} = \frac{r^2 - 1}{r^2 + r + 1} \tag{4.34}$$

eine grobe Abschätzung der Vektorpolarisation direkt aus der Linienform heraus. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Höhen jeweils nur bis zur korrespondieren Schulter gemessen werden dürfen, aufgrund einer ungleichen Überlappung der Einzelsignale an dieser Stelle. Eine Herleitung, die die Höhen der Spitzen mit den Besetzungszahldifferenzen in Verbindung bringt, findet sich in [Sch06].

### 4.5 Verhalten unter sättigender HF-Einstrahlung

Bei der CW-Methode variiert man die HF-Frequenz in einem Bereich, der das komplette Absorptionssignal abdeckt. Wie bereits erwähnt, werden Übergänge induziert deren Anzahl proportional zur Besetzungszahldifferenz ist. Das HF-Feld ist jedoch so schwach, dass es praktisch keinen Einfluss auf die Form des Resonanzsignals hat; es wird nur ein vernachlässigbarer Teil der Polarisation zerstört.

Die Verwendung eines stärkeren HF-Feldes führt jedoch zu einer massiven Änderung der Besetzungszahlen und somit zur Zerstörung der Polarisation, ähnlich wie bei der gepulsten Methode. Mit Hilfe eines sättigenden HF-Feldes lassen sich sehr eindrucksvoll die Unterschiede zwischen homogen und inhomogen verbreiterten Signalen demonstrieren.



Abbildung 4.9 – Konstruktion des Deuteronensignals aus Spinpaketen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist lediglich das Signal eines Übergangs dargestellt.

Bei homogen wechselwirkenden Kernsystemen erfahren alle Kerne das gleiche Magnetfeld und haben die gleiche Larmorfrequenz, im Rahmen der homogenen Linienbreite  $1/T_2$ . Jeder einzelne induzierte Übergang trägt gleichermaßen zur Resonanzlinie bei und somit ist das Absorptionssignal proportional zur totalen Besetzungszahldifferenz des Systems.

Bei inhomogen wechselwirkenden Kernsystemen gilt dies jedoch nicht mehr; hier ist das Absorptionssignal proportional zur lokalen Besetzungszahldifferenz. Dabei kann man sich das inhomogene Absorptionssignals als Summe mehrerer homogener Signale  $\chi''(\omega' - \omega)$  vorstellen, mit  $g(\omega' - \omega)$  als Formfunktion, die verschoben um die Mittenfrequenz  $\omega_L$  verteilt sind, siehe Abb. (4.9).

Als Voraussetzungen dafür müssen die inhomogenen Wechselwirkungen stärker als die homogenen sein, so wie es z.B. bei der Quadrupolverbreiterung der Deuteronen der Fall ist. Auf diese Weise bildet die Art der inhomogenen Wechselwirkung die Einhüllende  $h(\omega - \omega_L)$ , die zugleich eine Besetzungszahlverteilung darstellt. Aus der Faltung dieser Verteilung mit den homogenen Signalen  $\chi''(\omega' - \omega)$ , die auch als *Spinpakete* bezeichnet werden, lässt sich dann die vollständige Resonanzlinie konstruieren.

$$\chi''(\omega - \omega_L) = \int_0^\infty \chi''(\omega' - \omega)h(\omega' - \omega_L)d\omega'$$
(4.35)

In [Goe02] wird dieses Problem für ein Zwei-Niveau-System exemplarisch gelöst. Dabei ist es nicht von Bedeutung, welche Form die Spinpakete besitzen, solange deren Wechselwirkung untereinander homogen ist.
Wird nun ein starkes HF-Feld appliziert, so tritt nur ein Teil der Resonanzlinie mit dem HF-Feld in Wechselwirkung. Dieser Bereich der Wechselwirkung ist dabei einerseits durch die Frequenzunschärfe des HF-Feldes und zum anderen durch die Breite der Spinpakete nach unten begrenzt, je nachdem welcher Fall dominiert.

Die Folge dieser Wechselwirkung ist eine Reduktion der lokalen Besetzungszahldifferenz. Bei einer Sättigung nehmen die Besetzungszahlen auf den Niveaus für diesen Frequenzbereich einen Wert an, der einer unpolarisierten Probe entspricht.

Sichtbar wird diese Reduktion im Spektrum durch eine Vertiefung des Signals, eine Art Loch. Solch ein Experiment wird auch als *Hole-Burning*-Experiment bezeichnet.

## Kapitel 5

# Versuchsanordnung

### 5.1 Apparative Umsetzung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden im Bochumer PT-Labor durchgeführt, welches über zwei Kryostat-Systeme verfügt. Einen Kryostaten, der lediglich im <sup>4</sup>He-Verdampfer-Modus arbeiten kann (SOPHIE<sup>1</sup>) und einen weiteren, der sowohl im Verdampfer-Modus als auch im <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-Misch-Modus (SATAN<sup>2</sup>) betrieben werden kann.

#### Verdampferkryostat - SOPHIE

Bei diesem Kryostaten nutzt man das Prinzip der Dampfdruckreduktion zur Erniedrigung der Temperatur aus. Dazu wird das flüssige Helium zunächst mit einer Transferline aus dem Vorratsbehälter in den Separator überführt.

In dem Separator wird das beim Umfüllen entstehende Gas abgepumpt und es findet bereits durch die Druckreduzierung eine Vorkühlung des Heliums statt. Von dort aus gelangt das Helium über einen Wärmetauscher und ein Ventil in die eigentliche Probenkammer (Cavity). In der Cavity findet die eigentliche Temperaturerniedrigung statt, die mithilfe des mehrstufigen Pumpstandes realisiert wird. Als Vorstufen dienen zwei Pumpen; eine mit einer Saugleistung von 250 m<sup>3</sup>/h und eine andere mit einer Saugleistung von 1000 <sup>m<sup>3</sup></sup>/h. Die Hauptpumpe hat eine Saugleistung von 4000 m<sup>3</sup>/h, mit der eine konstante Temperatur von ca. 1 K in der Cavity des Kryostaten gehalten werden kann. Mithilfe des Zulaufventils zur Cavity lässt sich die Temperatur zudem geringfügig nach oben hin variieren. Schaut man sich die Dampfdruckkurve von Helium an, so erkennt man die Notwendigkeit der Reduzierung des Druckes, siehe Abb. (5.1).



 $und \ ^{4}He$ 

Durch das Fehlen des Tripelpunktes kann das flüssige Helium durch eine weitere Druckreduzierung nicht in eine feste Phase übergehen, sondern es findet lediglich eine Tempe-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Spin Orientation PHysics Investigation Equipment

 $<sup>^{2}</sup>$ Spin-Ausrichtende Tieftemperatur ANlage

raturerniedrigung statt.

Das Magnetfeld wird durch einen C-Magneten erzeugt, der ein Maximalfeld von 2,5 T erzeugen kann, bei einem Magnetstrom von ~ 593 A. Die Feldinhomogenität im Bereich der Cavity beträgt dabei  $\Delta B/B \approx 10^{-4}$ . Dies ist notwendig, damit über das Probenvolumen hinweg eine möglichst homogene Verteilung der Larmorfrequenzen gegeben ist.

### ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He-Mischkryostat}$ - SATAN

Mit diesem System ist neben dem Betrieb im Mischer-Modus auch ein Betrieb im Verdampfer-Modus, sowohl mit <sup>4</sup>He also auch <sup>3</sup>He, möglich. Der Verdampfer-Betrieb mit <sup>3</sup>He folgt dem gleichen physikalischen Prinzip wie bei <sup>4</sup>He, allerdings sind hier Temperaturen bis ca. 500mK möglich. Der funktionelle Aufbau des Mischer-Systems unterscheidet sich jedoch deutlich von dem eines Verdampferkryostaten.

Dazu gehören mehrere Wärmetauscher, eine Destillationskammer (Still) und eine Mischkammer in der sich später die Probe befindet.

Das physikalische Prinzip des <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-Mischkryostaten beruht auf der Tatsache, dass sich ein Gemisch aus <sup>3</sup>He und <sup>4</sup>He in zwei Phasen aufteilt, sich jedoch nicht vollständig entmischen kann, auch nicht am absoluten Nullpunkt der Temperatur. Das Entscheidende findet dabei unterhalb des Separationspunktes von 0,867 K statt. Es kommt zur Bildung zweier Phasen, wobei eine als <sup>3</sup>He-reiche (**c**oncentrated-Phase) und die andere als <sup>3</sup>He-arme (diluted-Phase) Phase bezeichnet werden. Aufgrund der geringeren Dichte des <sup>3</sup>He, schwimmt die <sup>3</sup>He-reiche Phase auf der <sup>3</sup>He-armen Phase auf. Die dadurch entstandene Phasengrenze bildet den Ort an dem die extrem kalten Temperaturen, von bis zu ca. 20mK erzeugt werden können. In Abb. (5.2) ist der schematische Aufbau des Mischkryostaten abgebildet. Dabei deuten die schwarzen Punkte die <sup>3</sup>He-Atome an.



eines Mischkryostaten

Zu Beginn wird <sup>4</sup>He-Gas über einen Wärmetauscher, welcher in Kontakt mit einem 2,18 K kalten Reservoir steht, verflüssigt. Nachdem sich genügend Gas verflüssigt hat, um die Still zu füllen, wird ein, sich im Kreislauf befindendes, Pumpsystem dazu benutzt, den Druck in der Still zu reduzieren, was in einer Temperaturerniedrigung resultiert. Anschließend gibt man das <sup>3</sup>He hinzu, das ebenfalls über den Wärmetauscher verflüssigt wird. Ein Wärmetauscher unterhalb der Still, welcher in Kontakt mit dem gekühlten Heliumgemisch

steht, dient zur weiteren Vorkühlung des <sup>3</sup>He. Durch das weitere "Einfüttern" von <sup>3</sup>He sinkt die Temperatur des Gemisches und nach dem Übertreten des Separationspunktes bilden sich die bereits erwähnten Phasen innerhalb der Mischkammer aus. Was dann an der Oberfläche der Flüssigkeit in der Still geschieht, lässt sich gut mit dem Analogon der Destillation von Alkohol beschreiben. Aufgrund des höheren Dampfdrucks des <sup>3</sup>He wird fast nur <sup>3</sup>He aus dem Gemisch entzogen. Man entzieht somit dem Gemisch <sup>3</sup>He, während man dieses wieder durch den eingangs erwähnten Wärmetauscher verflüssigt und der nun entstandenen <sup>3</sup>He-reichen Phase zuführt. Der auf diese Weise entfernte <sup>3</sup>He-Anteil wird darauf aus der <sup>3</sup>He-reichen Phase nachgeliefert. Mit diesem Übergang der <sup>3</sup>He-Atome von der "reichen" zur "armen" Phase ist ein Kühlprozess verbunden – aufgrund der Enthalpiedifferenz zwischen den beiden Phasen – der konstante Temperaturen im mK-Bereich liefern kann. Eine detaillierte Beschreibung der beiden Kühlsysteme finden sich in [Har02].

Zur Erzeugung des Magnetfeldes wird ein supraleitender Solenoid-Magnet benutzt, der ein Magnetfeld von bis zu 7 T bereitstellen kann. Gekühlt wird dieser Magnet mit flüssigem Helium aus einem Vorratsbehälter. Der Bereich in dem sich der Magnet befindet dient unter anderem als Wärmeschild für den eigentlichen Kryostaten. Desweiteren besteht ein Wärmekontakt zwischen diesem Bereich und dem Teil des Kryostaten, der für die anfängliche Verflüssigung des Gases zuständig ist. Das Helium hat jedoch nur eine Temperatur von 4,2 K und das <sup>3</sup>He, welches später mithilfe dieses Wärmetauschers verflüssigt werden soll, hat seinen Siedepunkt bei 3,19 K. Aus diesem Grund wird in dem Topf in dem sich das Helium befindet ein Temperaturgradient erzeugt, indem durch ein Nadelventil gepunpt wird, welches sich etwa 12 cm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet. <sup>4</sup>He besitzt seine höchste Dichte am  $\lambda$ -Punkt 2,18 K, sodass das so lokal abgekühlte Helium aufgrund der höheren Dichte auf den Boden des Topfes absinkt. Nach einiger Zeit stellt sich so ein Temperaturgradient zwischen der Oberfläche (4,2 K) und dem Boden des Topfes (2,18 K) ein. Damit ist der Siedepunkt des <sup>3</sup>He unterschritten und eine Verflüssigung des <sup>3</sup>He kann im ersten Wärmetauscher stattfinden.

#### Temperaturmessung

Zur Messung der Temperatur dienen geeichte Widerstände, deren Widerstandswerte im entsprechendem Bereich eine gut bekannte Temperaturabhängigkeit aufweisen. Besonders eignen sich dafür Kohleschichtwiderstände der Marke Allen & Bradley mit einem Widerstandswert von  $100 \Omega$  (AB100) bei Raumtemperatur. Diese Widerstände haben einen negativen Temperaturkoeffizienten, was bedeutet, dass der Widerstand mit sinkender Temperatur zunimmt. Besonders im Bereich unter 4 K weisen diese Widerstände eine starke Änderung auf, womit sich die Temperatur sehr genau messen lässt.

Auch andere Widerstände eignen sich zur Temperaturbestimmung. Beim Mischkryostaten kommt ein Rutheniumoxid-Widerstand zum Einsatz, der über eine vergleichbare Charakteristik verfügt. Diese Widerstände werden so nah wie möglich an der Probe platziert um einen möglichst genauen Wert der Probentemperatur zu erhalten, da dieser Wert bei der Bestimmung der TE-Polarisation eine große Fehleranfälligkeit haben kann.

Desweiteren befinden sich weitere Widerstände an kritischen Stellen des Kryostaten, um ihn zu überwachen. Diese Widerstände werden seriell mittels einer Wechselstrom-Messbrücke<sup>3</sup> ausgelesen und in einem Graphen am PC dargestellt.

 $<sup>^3\</sup>mathrm{Typ}:$  AVS-47 Resistance Bridge der Firma Picowatt

#### Mikrowellen

Die für die dynamische Polarisation nötigen Mikrowellen liefert eine 70 GHz Impatt-Diode<sup>4</sup>. Dies entspricht der Elektronenlarmorfrequenz bei einem Magnetfeld von 2,5 T. Die Frequenz lässt sich über einen Bereich von ca. 350 MHz variieren, sodass man sowohl positive als auch negative Polarisationen erzeugen kann. Um die Frequenz während des Polarisationsprozesses konstant zu halten wird sie mithilfe einer Pi-Regelung über den Rechner eingestellt.

In dieser Arbeit werden auch Messungen vorgestellt, die bei 5 T aufgenommen wurden. Die Larmorfrequenz der Elektronen beträgt bei 5 T etwa 140 GHz. Benutzt wurde dabei dieselbe Mikrowellenquelle in Verbindung mit einem Frequenzverdoppler der Firma Virginia Diodes<sup>5</sup>.

### 5.2 Probenmaterial

Die Summenformel des deuterierten Butanols lautet  $C_4D_{10}O$  und es liegt in vier Isomerien vor, die in Abb. (5.3) dargestellt sind. Das in dieser Arbeit verwendete Isomer ist das 1-Butanol, bei dem die Hydroxylgruppe am ersten Kohlenstoffatom gebunden ist. Die Form des Moleküls wird dominiert durch die sp<sup>3</sup>-Hybridisierung der Kohlenstoffatome und der daraus folgenden tetraedrischen Struktur der Bindungsorbitale. Es bildet sich somit eine Zick-Zack Struktur der Kohlenstoffatome aus. Bedingt durch die verschiedenen Elektronegativitäten der beteiligten Atome kommt es an den Bindungen O-D,



C-O und C-D zu einer Verschiebung des Ladungsgleichgewichts und so zur Ausbildung sogenannter Partialladungen. Dieser Effekt wird als *Induktiver Effekt* in der Chemie bezeichnet. Durch die Bildung dieser Partialladungen werden die im Abschnitt 4.4 erwähnten intramolekularen elektrostatischen Felder erzeugt, die mit dem Quadrupolmoment des Deuterons in Wechselwirkung treten. Diese Felder sind sogar in der Lage über mehrere Bindungen hinweg einen Einfluss auf die Elektronendichte anderer, im Molekül befindlichen, Atome zu nehmen. Einige Eigenschaften der Bindungen, die in D-Butanol vorkommen, sind in Tab. (5.1) aufgelistet.

D-Butanol wurde aufgrund seiner recht großen Linienbreite und der Tatsache, dass die Verbreiterung des Absorptionssignals inhomogener Natur ist, ausgewählt. Daneben zeichnet sich dieses Molekül vor allem dadurch aus, dass neben den Deuteronen keine weiteren spinbehafteten Kerne vorkommen. Somit sind störende cross-Polarisationen – der Polarisationstransfer zwischen verschiedenen Kernspezies<sup>6</sup> – von vornherein ausge-

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>**IMP**act ionisation **A**valanche **T**ransit **T**ime

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Model: E-Band, 154R2x2 2-04

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>In [Har02] werden Experimente mit teildeuteriertem Butanol vorgestellt, bei dem die Polarisation der Protonen gezielt zerstört wird. Anschließend wird ein leichter Anstieg der Polarisation der Protonen beobachtet, während die Polarisation der Deuteronen leicht abnimmt.

	mittlerer	Dissoziations-	Differenz der	Anteil der
Bindung	Abstand [pm]	energie $[kJ/mol]$	Elektronegativität	Ionenbindung
C-C	154	348	0	0
C-D	109	411	$0,\!4$	$0,\!07$
C-O	143	360	1,0	0,20
O-D	96	465	1,4	0,29

••				
Tabelle 5.1 – Übersicht	der Bindung	gseigenschafter	von D-Butanol	[VS00]

schlossen. Lediglich die natürlichen Isotopenverhältnisse von  ${}^{13}C$  mit 1,1 % und  ${}^{17}O$  mit 0,04 % sind vorhanden; können aber vernachlässigt werden.

Molmasse	84,18 g/Mol
Siedepunkt	$117,5^{\circ}\mathrm{C}$
Schmelzpunkt	-89,5 °C
Dichte	$920\mathrm{g/dm^3}$
el. Dipolmoment	1,66 D
Dilutionfaktor	0,238

Tabelle 5.2 – Physikalische Eigenschaften von D-Butanol (1-Butanol)

In Tab. (5.2) sind noch einige physikalische Eigenschaften des deuterierten Butanols angegeben sowie der Dilutionfaktor f, der das Verhältnis der polarisierbaren Kerne zu der Gesamtanzahl der Kerne angibt.

### 5.2.1 Dotierung

Da Butanol bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegt, bietet sich die Beimischung von chemischen Radikalen an. Die Auswahl des Radikals richtete sich unter anderem nach der Bedingung, dass Messungen auch bei 5 T durchgeführt werden sollten. Zur Verfügung standen das Trityl-Radikal Finland D36 und das Nitroxid-Radikal TEMPO<sup>7</sup>. Vergleichsmessungen aus früheren Arbeiten zeigen, dass TEMPO für die Polarisation von Deuteronen nur bedingt geeignet ist [Hec04]. Das Polarisationsvermögen dieses Radikals besitzt bei ca. 2,5 T ein Maximum und fällt dann für höhere Magnetfelder stark ab, sodass kaum noch eine Polarisation erreicht werden kann.

Das Trityl-Radikal Finland D36 hingegen zeigt bei 2,5 T bereits Bestwerte der Deuteronenpolarisation, deren Ursache in der schmalen ESR-Linienbreite liegt. Für das Polarisationsvermögen bei höheren Feldern liegen leider keine Messdaten vor, allerdings war das Deuteronensignal, das im Rahmen dieser Arbeit bei 5 T gemessen wurde, ausreichend für die hier vorgestellte Messmethode.

 $<sup>^{7}2,2,6,6</sup>$ -**TE**tra**M**ethyl-**P**iperidin-1-1**O**xyl

Das Trityl-Radikal wurde der Bochumer PT-Gruppe von der Firma GE Healthcare Bio-Science zu Testzwecken zur Verfügung gestellt.

Charakteristisch für dieses Radikal ist das ungepaarte Elektron am zentralen Kohlenstoffatom sowie die drei Phenylreste, welche die Stabilität des Radikals fördern. Aus diesem Grund ist das ungepaarte Elektron stark delokalisiert (*Hyperkonjugation*) und so können mehrere Mesomere entstehen<sup>8</sup>. Aufgrund der nichtplanaren Struktur des Radikals, trägt nur einer der Phenylrest-Ringe zur Mesomerie bei, da nur dieser Ring eine bestimmte Stellung zum zentralen Kohlenstoffatom aufweist, welches die Delokalisierung des Elektrons über das p-Orbital des zentralen Kohlenstoffatoms zulässt [Fac01]. Die Summenformel des Radikals lautet C<sub>40</sub>H<sub>3</sub>D<sub>36</sub>O<sub>6</sub>S<sub>12</sub> und es besitzt eine Molmasse von  $u = 1036, 9^{g/mol}$ .



Abbildung 5.4 Konstitutionsformel des Trityl-Radikal Finland D36

#### 5.2.2 Präparation

Da, wie schon erwähnt, das Butanol bei Raumtemperatur flüssig ist, lässt es sich mit dem Radikal mischen, welches in Pulverform vorliegt. Allerdings lässt sich das Radikal nur sehr schwer in Butanol lösen.

Um eine eventuelle Abhängigkeit der Spindiffusion von der Radikalkonzentration zu messen, wurden insgesamt vier Proben mit verschiedenen Konzentrationen hergestellt. Dazu wurde eine bestimmte Menge D-Butanol abgewogen<sup>9</sup> – jedes Mal ca. 4 ml – und eine entsprechende Menge des Radikals, die zu der gewünschten Konzentration führen sollte. Beim Verrühren wurde darauf geachtet, dass keine ungelösten Reste übrig blieben. Im nächsten Schritt muss die Lösung eingefroren werden. Hierzu wurde die Lösung in einer Glasspritze aufgezogen, deren Kanüle ein Durchmesser von 0,45 mm hat. Anschließend wurde die Lösung vorsichtig in ein Bad mit flüssigem Stickstoff geträufelt; jeweils immer nur ein Tropfen, bis es eingefroren auf den Boden des Auffangbechers sank. Man muss zusätzlich darauf achten, dass zwischen dem Auftreffen des Tropfens auf den Stickstoff und dem anschließenden Absinken nicht zu viel Zeit vergeht. Der Grund liegt in der Forderung, dass die Proben amorph gefrieren sollen, um eine isotrope Verteilung der Bindungswinkel zu erhalten. Gibt man dem Gefrierungsprozess genug Zeit so finden Kristallisationen statt, die dann bestimmte Bindungswinkel bevorzugen. Ebenfalls verhindert das schnelle Abkühlen eine eventuelle Clusterung der paramagnetischen Moleküle, welches dann zu einer niedrigeren Maximalpolarisation führen. Die so entstandenen Kügelchen haben einen Durchmesser von etwa 2-3 mm. Abschließend müssen die so produzierten Kügelchen noch auf Fehler, wie Unförmigkeit und Lufteinschlüsse hin, untersucht werden; ein Hinweis darauf ob sie amorph gefroren sind bietet

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Mesomerie bedeutet, dass die Bindungsverhältnisse nicht nur durch eine einzige Strukturformel dargestellt werden können. So sind die Strukturformeln, an denen das ungepaarte Elektron an einem anderen Kohlenstoffatom liegt gleichwertig zueinander.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Typ: SCALTEC SBC32, Max. 120 g, Min. 0.01 g, d=0.0001 g

da eine glasig-durchsichtige Struktur, während im Fall der Kristallisation die Kügelchen undurchsichtig sind.

Der Vorteil der Kügelchenproduktion liegt, neben dem leichten Befüllen des Probencontainers, in der effizienten Abfuhr des Wärmeinputs durch das umgebene Helium. Wärmequellen stellen vor allem die Mikrowelleneinstrahlung, die für den DNP-Prozess benötigt wird sowie in Streuexperimenten der Beam dar.

Da Verunreinigungen wie, z.B. gelöster Sauerstoff im Butanol, später als Relaxationskanäle dienen können, wurde das Butanol vor dem Vermischen der Desoxygenerierung unterzogen. Dabei wurde wie in [Har02] beschrieben, das Butanol etwa 15 Minuten mit reinem Stickstoff gespült. Der Stickstoff wurde dabei durch eine Kanüle geleitet, welche im Messbecher mit dem Butanol stand. Im Weiteren wurden die anderen Schritte, wie das Vermischen und das Tropfen, in einer Glovebox unter einer Stickstoff-Schutzatmosphäre durchgeführt. Auf diese Weise wird der Kontakt mit Sauerstoff auf ein Minimum begrenzt. Desweiteren bietet die Glovebox den Vorteil, die Bildung von Eis an den Proben und den Werkzeugen zu minimieren.

In Tab (5.3) sind die vier Proben mit ihren Radikalkonzentrationen und die dazugehörigen Spindichten aufgeführt.

	Radikal-	Spindichte
	konzentration G $\%$	$[10^{19}{ m Spins}/{ m g}]$
Probe 1	0,71	0,41
Probe 2	1,73	$1,\!00$
Probe 3	$2,\!58$	$1,\!50$
Probe 4	3.46	2.01

Tabelle 5.3 – Berechnete Spindichten der hergestellten Proben aus den abgewogenen Mengen.

## 5.3 Konfiguration der Mess- und Sättigungsspule

Der Probencontainer ist ein 3 cm hoher Zylinder mit einem Durchmesser von 1 cm und besteht aus Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Summenformel dafür lautet  $(C_2F_4)_n$ . Es sind somit keine Kerne enthalten, die ein relevantes Hintergrundsignal erzeugen und somit die Messungen verfälschen könnten.

Da die zwei Messstände (SOPHIE, SATAN) verschiedene Magnetgeometrien aufweisen, sind auch zwei verschiedene Konfigurationen der NMR-Spule erforderlich. Zusätzlich zu der NMR-Spule wurde eine zweite Spule verwendet, über welche das sättigende HF-Feld appliziert wurde. Die beiden Konfigurationen, zusammen mit dieser Sättigungsspule, sind in Abb. (5.5) dargestellt.

Das Magnetfeld am SOPHIE-Messstand verläuft horizontal, somit bietet sich die vertikale Richtung für die NMR-Spule an. Dabei wird die Spule um den Container herum gewickelt und um die nötige Sensitivität zu erhalten wurden 5 Windungen verwendet. Da die Sättigungsspule sowohl senkrecht zum externen Magnetfeld als auch zur NMR-Spule orientiert



Abbildung 5.5 – Spulenkonfigurationen der Probencontainer. a) SOPHIE und b) SATAN. Die NMR-Spule ist in blau dargestellt und die Sättigungsspule in rot.

sein sollte, um eventuelle Störungen zu vermeiden, bleibt nur eine Möglichkeit übrig. So musste lediglich beim Einsetzen der Probe in den Kryostaten darauf geachtet werden, dass das Feld der Sättigungsspule tatsächlich senkrecht zum Magnetfeld steht (a). Am SATAN-Messstand verläuft das Magnetfeld vertikal, weswegen eine Wicklung um den Probencontainer nicht mehr möglich ist. Aus diesem Grund muss die NMR-Spule eine Sattel-Spule sein, wie sie in Abb. (5.5b) gezeigt ist, mit insgesamt 4 Windungen. Die Sättigungsspule muss nicht verändert werden, lediglich auf die Orthogonalität zur NMR-Spule muss geachtet werden, da sie bezüglich des Magnetfeldes stets senkrecht steht.

## 5.4 Experimentelle Durchführung

Vor Beginn der eigentlichen Messung, musste das Material erst polarisiert werden. Dabei wurde weniger darauf geachtet die Maximalpolarisation zu erreichen, sondern vielmehr auf ein deutliches und sauberes Deuteronensignal, sodass die erzeugte Störung gut erkennbar ist.

Der Ablauf des Messdurchgangs besteht aus zwei Phasen. Zunächst wurde über die zusätzliche Spule ein sättigendes HF-Feld eingestrahlt<sup>10</sup> und anschließend die zeitliche Entwicklung des Spinsystems mit der regulären NMR-Anlage (CW-NMR), bei Abwesenheit des sättigenden HF-Feldes, aufgezeichnet. Die Frequenz des HF-Feldes muss dabei innerhalb des Resonanzspektrums liegen um eine Manipulation der Besetzungszahlen zu ermöglichen.

Um das Signal-zu-Rausch Verhältnis des gemessenen Signals zu verbessern, wurde die Signal-Avarage-Methode angewendet. Dabei wird der Sweep über das Absorptionssignal mehrmals hintereinander ausgeführt und anschließend werden diese Messungen summiert. Da das Rauschen im Gegensatz zum Nutzsignal auf eine zufällige Weise zum Messsignal beiträgt, findet durch das Aufsummieren eine Reduktion des Rauschens statt. Das Nutzsignal wächst dabei mit der Anzahl N an Messungen oder Sweeps, während das Rauschen lediglich mit  $\sqrt{N}$  wächst<sup>11</sup>.

 $<sup>^{10}\</sup>mathrm{Typ}:$  Rohde & Schwarz , Signal Generator  $5\,\mathrm{kHz}...1, 5\,\mathrm{GHz},\,\mathrm{SMT2}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Dies ist eine Konsequenz des zentralen Grenzwertsatzes.



Abbildung 5.6 – Demonstration zur Isolierung der durch das HF-Feld verursachten Störung. a) und b) zeigen die Extraktion der Störung an der Mittenfrequenz.
Bei c) und d) wurde das HF-Feld ca. 30 kHz rechts von der Mittenfrequenz appliziert. Die Diagramme zeigen Probe 3 bei 2,5 T und 1 K.

Für die nachträgliche Auswertung wurden die Messsignale mit einer Software, welche in LabView<sup>™</sup> geschrieben wurde, angefittet. Die Fit-Routinen beziehen sich dabei auf die Methoden, die in  $[D^+97]$  beschrieben sind. Erstaunlicherweise haben die hervorgerufenen Störungen des Signals, bedingt durch die HF-Einstrahlung, nur einen geringen Einfluss auf den Fit, sodass man damit eine Möglichkeit hat die Störung zu extrahieren und separat zu untersuchen. Lediglich in dem Bereich der Spitzen treten leichte Abweichungen des Fits auf. Was noch erwähnt werden muss ist, dass in der Fit-Routine – die später verwendet wurde – nicht die O-D-Bindung enthalten ist, die Abseits der C-D-Peaks als kleine Erhöhungen sichtbar sind. Ein Versuch diese mit einzubeziehen schlug fehl und es zeigte sich das man einen besseren Fit erhält, wenn man den Zusatz der O-D-Bindung weglässt.

Bezüglich des Einstrahlortes des HF-Feldes ist man auf den Bereich zwischen den Peaks und auf die Schultern beschränkt, sofern man die Störung isolieren möchte. Eine Einstrahlung auf die Peaks ruft eine zu große Abweichung des Fitts hervor.

Um die Störung zu isolieren, kann man nun den Fit der Kurve vom Messsignal abziehen. In Abb. (5.6) ist dieser Vorgang illustriert. Nach der Extraktion kann das Signal jedoch noch einen Offset aufweisen, weshalb anschließend noch ein Grundlinien-Abzug mit einem Polynom vorgenommen werden muss.

Die so erhaltenen Messdaten lassen sich dann auf Linienform und zeitlicher Entwicklung hin untersuchen. Besonders in Bezug auf die Variation des Einstrahlortes zeigt sich diese Extraktion als sehr hilfreich.

# Kapitel 6

# Diffusion

In diesem Kapitel wird das Hauptthema dieser Arbeit behandelt. Ausgehend vom allgemeinen Verständnis des Diffusionsprozesses wird dieser Begriff auf den Transport der Information eines Spinzustandes angewandt. Dieser Prozess stellt, wie in den vorangegangenen Kapitel schon erwähnt, einen essentiellen Vorgang dar um das Targetmaterial mittels der DNP zu polarisieren. Weiterhin wird das Konzept der Diffusionsbarriere vorgestellt, welches den Einflussbereich der paramagnetischen Zentren darstellt.

## 6.1 Ein allgemeiner Überblick zur Diffusion

Die Wirkung der Diffusion lässt sich auch im alltäglichen Leben beobachten. Wirft man z.B. ein Stück Zucker in den Tee oder Kaffee und vergisst ihn umzurühren, stellt man nach einer Weile fest, dass das komplette Getränk durch den Zucker gesüßt wurde. Wieso ist das passiert? Die Zuckermoleküle haben die Strecke vom Tassenboden bis zur Oberfläche des Getränks aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung zurückgelegen können. Die Brown'sche Molekularbewegung beschreibt erratische Bewegungen eines Teilchens, welche aufgrund von Stößen mit Molekülen der umgebenen Flüssigkeit herrühren, die widerrum durch die Maxwell-Verteilung beschrieben werden können. Robert Brown beschrieb diesen Effekt im Jahre 1827, nachdem er unregelmäßige zuckende Bewegungen von Pollen in einem Wassertropfen beobachtete. Die Diffusion basiert auf der thermischen Eigenbewegung der Teilchen und trägt neben der Konvektion zum Stofftransport bei, wie an dem Beispiel mit dem Zucker dargestellt.

Adolf Fick gelang es im Jahre 1855 zwei Grundgleichungen der Diffusion – die Fick'schen Gesetze – auf empirischer Grundlage zu formulieren. 1905 griff Albert Einstein dieses Thema erneut auf und entwickelte die Fick'schen Gesetze aus der Thermodynamik heraus.

Der Begriff der Diffusion ist nicht nur auf gelöste Teilchen in Flüssigkeiten beschränkt, sondern lässt sich auch auf suspendierte Teilchen und auf Ladungsträger anwenden. Auch die Wärmeleitung kann mithilfe von Diffusionsgleichungen beschrieben werden. Selbst das Zerlaufen eines Wellepaketes in der Quantenmechanik lässt sich auf eine Gleichung zurückführen die mathematisch der einer Diffusionsgleichung entspricht [Sch05]. Allgemeiner kann man sagen, dass es sich bei der Diffusion um einen Ausgleichprozess eines Konzentrationsunterschiedes von gasförmigen oder gelösten Stoffen oder Energie handelt, wie im Falle der Wärmeleitung.

Für die klassische Ableitung der Diffusionsgleichungen betrachtet man eine Substanz, die eine lokal erhöhte Konzentration c(x) in einem anderen Medium besitzt. Erhält man den Konzentrationsunterschied aufrecht, lässt sich die Teilchenstromdichte zwischen diesen beiden Medien mit dem 1. Fick'schen Gesetz beschreiben:

1. Fick'sche Gesetz: 
$$J = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x}$$
 (6.1)

Diese Gleichung beschreibt einen zeitlich konstanten Diffusionsstrom mit D als Diffusionskoeffizient der Dimension <sup>Länge<sup>2</sup></sup>/z<sub>eit</sub>; dies wird auch als *stationäre* Diffusion bezeichnet. Somit ist J ein Maß für den Nettoteilchenstrom an dem Ort x, der in einer bestimmten Zeit durch eine Fläche – senkrecht zum Strom – fließt.

Die Bedingung, dass der Konzentrationsgradient beim Diffusionsprozess konstant bleibt, ist in den meisten Fällen nicht gegeben. Oft ändert sich die anfängliche Konzentration der Substanz mit der Zeit; dies lässt sich mit dem 2. Fick'schen Gesetz behandeln. Nutzt man die Massenerhaltung in Form der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \tag{6.2}$$

aus, erhält man zusammen mit dem 1. Fick'schen Gesetz

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right)$$

bzw., für konstante Diffusionskoeffizienten

2. Fick'sche Gesetz: 
$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$
. (6.3)

Diese Gleichung beschreibt, im Gegensatz zu Gl. (6.2), die *instationäre* Diffusion, da sich hier kein konstanter Diffusionsstrom einstellt.

Die Abhängigkeit der Diffusion vom Konzentrationsgradienten ist allerdings nur kollektiver Natur. Verfolgt man einzelne Teilchen in der Substanz, so wird man feststellen, dass sie sich auch gegen den Konzentrationsgradienten bewegen können. Sie führen immer nur kleine Schritte in zufälliger Richtung aus. Der eigentliche Mechanismus der hinter dem Ausgleich der Konzentrationen steht, ist statistischer Natur. Betrachtet man eine gedachte Fläche, bei der eine Seite (A) viele Teilchen einer Substanz besitzt, wohingegen die andere Seite (B) einen Defizit an diesen Teilchen hat, so ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass sich ein Teilchen von der Seite A zur Seite B bewegt als andersherum. Abb. (6.1) illustriert diese Situation. Erst sobald auf beiden Seiten gleich viele Teilchen sind, ist die Wahrscheinlichkeit von  $A \rightarrow B$  gleich der von  $B \rightarrow A$ . Das Bedeutet jedoch **nicht**, dass keine Diffusion mehr stattfindet, sondern es bewegen sich lediglich im zeitlichen Mittel genauso viele Teilchen auf die linke Seite wie auf die rechte Seite. An der Art der Bewegung der Teilchen ändert sich jedoch gar nichts.



Abbildung 6.1 – Anschauliche Darstellung zur statistischen Begründung eines gerichteten Diffusionsstromes. Die Stärke der Pfeile deutet dabei die Wahrscheinlichkeit an, dass sich der gemeinsame Schwerpunkt aller Teilchen in diese Richtung bewegt.

Eine Möglichkeit diese Art der Bewegung zu Beschreiben bietet das Random-Walk-Problem. Hier betrachtet man im eindimensionalen Fall ein Teilchen im Ursprung der x-Achse. Es führt Sprünge der Länge d aus, wobei die Wahrscheinlichkeiten jeweils nach links (q) oder nach rechts (p) zu springen gleich groß sind. Betrachtet man viele Sprünge N, so erhält man bei der Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens nach N Schritten ein gaußförmiges Verteilungsprofil<sup>1</sup>

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{8\pi N pqd}} \exp\left(-\frac{x^2}{8N pqd^2}\right) \quad , \tag{6.4}$$

dessen Varianz gleich dem mittleren quadratischen Abstand vom Ursprung entspricht:

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle = 4Npqd^2 \propto N \propto t \tag{6.5}$$

Man kann hier schon die charakteristische lineare Abhängigkeit von der Zeit für die Varianz erkennen.

Die Verbindung zurück zur Diffusion ist nur noch ein kleiner Schritt, da mit der obigen Beziehung bereits ein allgemeines Diffusionsproblem gelöst wurde. Betrachtet wurde effektiv, wie sich eine Konzentration an Teilchen, die zum Zeitpunkt t = 0 bei x = 0 zu finden waren, im Laufe der Zeit im Raum – hier nur 1D – einstellt. Dies entspricht der Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes mit den Randbedingung einer Delta-Funktion  $\delta(x)$  bei t = 0, wie sie in Abb. (6.2) dargestellt ist. Man erhält dann für die Wahrscheinlichkeitsverteilung die Form

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad , \tag{6.6}$$

mit der Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{2Dt} \qquad . \tag{6.7}$$

Weniger verwunderlich ist damit die große Ähnlichkeit zwischen Gl. (6.4) und Gl. (6.6).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Der Random-Walk ist ein Standardproblem der statistischen Physik und die Herleitung ist in jedem geeignetem Lehrbuch nachzulesen.

Aus dem Vergleich der Exponenten lässt sich dann die Beziehung<sup>2</sup>

$$2Dt = Nd^2 \quad \text{oder} \quad D = \frac{\nu d^2}{2} \quad , \tag{6.8}$$

herleiten, mit der Sprungrate  $\nu = N/t$ .



**Abbildung 6.2** – Beispiel für das Zerlaufen einer Delta-Funktion nach Gl. (6.6) mit  $D = 3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ .

Führt man das Experiment durch wie es in Abb. (6.2) skizziert ist, indem man eine konzentrierte Lösung bei x = 0 appliziert, hat man mit Hilfe der Darstellung der Varianz aus Gl. (6.6) nun eine Möglichkeit den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Dazu trägt man lediglich das Quadrat der Varianz gegenüber der Zeit auf; aus der Steigung der Geraden erhält man dann den Koeffizienten. Ein charakteristisches Merkmal solch eines Diffusionsprozesses ist, neben der Verbreiterung der Kurve, dass die Fläche unter der Kurve konstant bleibt – dies ist eine Konsequenz der Massenerhaltung<sup>4</sup>.

Die Spindiffusion – um die es in dieser Arbeit geht – lehnt sich an die Natur der klassischen Diffusion an. Auf die Motivation dazu wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

### 6.2 Grundideen der Spindiffusion

Der Begriff der Spindiffusion wurde von N. Bloembergen eingeführt, um ein Relaxationsverhalten zu erklären, welches vom Erwarteten abwich [Blo49]. Untersuchungen der Relaxation in Kristallen, wie z.B.  $CaF_2$  oder  $KAl(SO_4)_2$ , welche paramagnetische Verunreinigungen enthielten, zeigten kürzere Relaxationszeiten als zunächst erwartet. Da nur ein kleiner Teil der Kerne von den paramagnetischen Zentren beeinflusst wird, erwartete man auch nur eine kleine Abweichung der Relaxationszeit von einer "reinen" Probe. Bloembergen machte dafür einen Prozess verantwortlich, der den Spinzustand der Kerne, die nicht paramagnetisch beeinflusst werden, effektiv zum paramagnetischen Zentrum transportieren. Die Zentren stellen damit einen Relaxationskanal bereit, der zur Verkürzung der Relaxationszeit führt. Desweiteren fand Bloembergen eine Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Konzentration der Verunreinigung; eine höhere Konzentration führte zu einer geringeren Relaxationszeit.

Wie schon im Abschnitt zur DNP erwähnt, kann man den Polarisationsprozess grob in zwei Schritte gliedern. Zuerst den Spinübertrag der Elektronen auf die Kerne und anschließend den Spinübertrag zwischen zwei benachbarten Kernen, die Spindiffusion. Dabei ist

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Die Wahrscheinlichkeiten p und q sind gleich groß und betragen 1/2

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Bei Prozessen in der die Teilchenzahl, z.B: aufgrund von chemischen Reaktionen nicht erhalten bleibt gilt dies nicht.

die Spindiffusion von essentieller Bedeutung, wenn man eine Probe polarisieren möchte. Um dies zu sehen betrachten wir noch einmal den Polarisationstransfer vom Elektron zum Kern. Die 'verbotenen' Übergänge, welche auf die Mischung der Zustände in Gl. (3.12) zurückzuführen sind, finden nicht zwischen den reinen Zuständen statt, sondern eher zwischen einem Reinen und der korrespondierenden Beimischung, sodass die Auswahlregeln nicht verletzt werden:

$$|-+\rangle \leftrightarrow -q^*|++\rangle$$
 und  $|--\rangle \leftrightarrow -q|+-\rangle$ 

Vergleiche dazu noch einmal die Abb. (3.2). Die Übergangswahrscheinlichkeiten V haben dann die Proportionalität

$$V(\vec{r}) = 4|q(\vec{r})|^2 W \stackrel{(3.13)}{\propto} r^{-6}$$
(6.9)

und fallen somit sehr schnell mit wachsendem |r| ab; |r| ist dabei der Abstand zwischen Elektron und Kern. Das Bedeutet unter anderem, dass bei den Radikalkonzentrationen, die für Targetexperimente üblich sind, die meisten Kerne nicht von den paramagnetischen Zentren beeinflusst werden können. Nur in einem kleinen Volumen um das Elektron herum findet der direkte Polarisationstransfer statt. Zusätzlich findet eine Verschiebung der Kern-Zeeman-Niveaus, für die Kerne, die sich innerhalb dieses Volumen befinden, statt. Die Ursache ist das lokale Magnetfeld, welches durch das Dipolfeld des paramagnetischen Zentrums entsteht und durch

$$B_S \simeq \frac{\hbar \gamma_S}{r^3} \tag{6.10}$$

gegeben ist. Durch die Verschiebung der Zeeman-Niveaus ändern sich auch die Larmorfrequenzen, was dazu führt das die entsprechenden Kerne weit außerhalb des beobachteten Spektrums liegen<sup>5</sup> und somit nicht gemessen werden. Zusammengefasst heißt dies, man misst nur die ungestörten Kerne, welche aber nicht direkt polarisiert werden können, da sie nicht von den Elektronen beeinflusst werden. Genau dort setzt das Konzept der Spindiffusion an.

Die Spindiffusion kann als ein energieerhaltender Flip-Flop-Prozess dargestellt werden, bei dem benachbarte Kerne einen gemeinsamen Spinflip ausführen. Verbunden sind diese Kerne über ihre Dipolfelder. Der dazugehörige Hamilton-Operator für dieses System lautet

$$\hat{\mathscr{H}}_{D} = \sum_{i < j} d_{ij} \left( 2I_{z}^{i}I_{z}^{j} - \frac{1}{2}(I_{+}^{i}I_{-}^{j} + I_{-}^{i}I_{+}^{j}) \right) \quad , \tag{6.11}$$

mit  $d_{ij} = \gamma^2 \hbar^2 (1 - 3\cos^2 \varphi_{ij})/2r_{ij}^3$ .  $r_{ij}$  ist der Abstand zwischen Kern *i* und *j*;  $\varphi_{ij}$  ist der Winkel zwischen der Verbindungslinie der Kerne und dem externen Magnetfeld. Dieser Prozess kann nur für Kerne stattfinden deren Larmorfrequenzen gleich sind – im Rahmen der dipolar verbreiterten Linienbreite<sup>6</sup>.

Bedingt durch den großen Feldgradienten des Elektrons, haben benachbarte Kerne eine

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Mit geeigneter Kalibration der NMR-Anlage lassen sich speziell diese Kerne beobachten. Jedoch ist das Signal, aufgrund der wenigen "passenden" Kerne sehr klein [Por53].

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Es können auch gleichzeitige Spinflips stattfinden die nicht energieerhaltend sind – also mit einem größeren Unterschied der Larmorfrequenzen, bei dem z.B. ein Phonon mit entsprechender Energie involviert ist.

zu große Energiedifferenz in ihren Zeeman-Niveaus, sodass der eben beschriebenen Prozess unterdrückt wird. Dieser Bereich wird als *Diffusionsbarriere* bezeichnet und isoliert die Kerne, die über die Wechselwirkung mit den paramagnetischen Zentren polarisieren, vom Rest des Kernsystems. Allerdings haben Kerne an den Randzonen der Diffusionsbarriere Kontakt sowohl zum paramagnetischen Zentrum als auch zu den ungestörten Nachbarkernen. Bei diesen Kernen ist die Verschiebung der Zeeman-Niveaus so gering, dass energieerhaltene Flip-Flop-Übergänge mit anderen ungestörten Kernen stattfinden können. Auf diese Weise fungieren die Oberflächen der Diffusionsbarrieren als "Polarisationsquellen" für den Hauptteil des Kernsystems.

Während die Mikrowellen abgeschaltet sind, haben die Oberflächen einen gegenteiligen Effekt und dienen als "Polarisationssenken", so wie Bloembergen sie beschrieben hat.

#### 6.2.1 Diffusionsbarriere

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, welche Ausmaße die Diffusionsbarriere hat, kann man sich überlegen in welchem Abstand die Störung des Dipolfeldes des Elektrons in den Bereich der dipolaren Linienbreite kommt<sup>7</sup>. Anders ausgedrückt kann man sagen, dass das lokale Feld durch das Dipolfeld des Elektrons etwa dem lokalen Feld  $\Delta B_I$  der Kerne entsprechen muss, welche die Kerne aufeinander ausüben:

$$\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar \gamma_S}{r^3} \bigg|_{r=b} \approx \Delta B_I \tag{6.12}$$

Mit b als Radius der Diffusionsbarriere. Dies entspricht der Definition, die Blumberg [Blu60] für die Diffusionsbarriere angibt.

Rorschach [Ror64], Abragram und Goldman [AG78] geben eine leicht abweichende Form der Bedingung an, bei der die Änderung des elektronischen Dipolfeldes in Richtung eines Kern-zu-Kern Abstandes a betrachtet wird.

$$a \left| \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar \gamma_S}{r^3} \right) \right|_{r=b} \approx \Delta B_I \tag{6.13}$$

Diese Betrachtung resultiert in einem leicht kleineren Radius für die Barriere. Das lokale Feld der Kerne lässt sich mit

$$\Delta B_I \simeq \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar \gamma_I}{a^3} \sqrt{z} \tag{6.14}$$

abschätzen [AG78], wobei z die Anzahl der nächsten Nachbarn entspricht.

An dieser Stelle zeigt sich bereits ein großes Problem, welches nicht nur die Behandlung der Diffusionsbarriere erschwert, sondern auch die Argumentation der Spindiffusion. Für Gl. (6.14) wurde ein Gitter mit der Gitterkonstante *a*, welches gleichzeitig der Kern-zu-Kern Abstand ist, angenommen. Wie bereits aus Abschnitt 5.2 bekannt ist, wird in dieser Arbeit ein amorpher Festkörper betrachtet, der keine Periodizität in seiner Struktur aufweist. Auch die Frage nach den nächsten Nachbarn ist, trotz des Vorkommens in Molekülen, nicht so leicht zu beantworten, wie in einem Gitter.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Dabei muss bedacht werden, dass die Randzone der Barriere nicht scharf definiert ist, sondern eher einen Übergangsbereich bildet.

Um dennoch eine Abschätzung von  $\Delta B_I$  zu erhalten, wurde der Versuch unternommen, das Feld, welches die Kerne aufgrund ihrer Nachbarn erfahren, durch eine Simulation zu berechnen. Dazu wurde mit dem Programm LabView<sup>™</sup> ein Gitter aus Butanolmolekülen programmiert, dessen Ort- und Winkeleinstellungen mittels eines Zufallgenerators vom Startplatz abweichen, um so eine amorphe Struktur zu simulieren. Anschließend wurde ein Molekül herausgegriffen und das lokale Feld an jedem, der im Molekül befindlichen, Deuteronen berechnet. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens befindet sich im Anhang A.1. Ein zusätzlicher Parameter in der Simulation ist die Polarisation, welche auf etwa 10% gesetzt wurde; dies entsprach ungefähr der Polarisation in den Experimenten<sup>8</sup>.



**Abbildung 6.3** – Resultat der Simulation der lokalen Felder.

Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. (6.3) dargestellt und weist eine Lorentz-Charakteristik auf, dessen Breite das gesuchte  $\Delta B_I$  ist und 0,881mT beträgt. Mit diesem Wert und Gl. (6.12) lässt sich so ein theoretischer Wert der Diffusionsbarriere abschätzen:

$$b = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar\gamma_S}{\Delta B_I}\right)^{1/3} \approx 1,28\,\mathrm{nm} \tag{6.15}$$

In [Ram08] werden Modellrechnungen und Experimente zur Bestimmung der Diffusionsbarriere in Nd-dotiertes Lanthanium-Magnesium-Nitrat (LMN) vorgestellt; bei den untersuchten Kernen handelt es sich um Protonen. Das wesentliche Ergebnis ist, dass die Barriereradien, die man aus der Modellrechnung erhält (1,6 nm), viel größer sind als die experimentell ermittelten Radien (0,5-0,7 nm). Als Ursache für diesen Unterschied, wird die Annahme der völligen Unterdrückung der Spindiffusion innerhalb der Barriere angeführt. Der von Bloembergen favorisierte Prozess des Relaxationskanals über die paramagnetischen Zentren sowie Spinflips, die nicht die Energie erhalten, stellen einen Transport durch die Diffusionsbarriere dar und führen effektiv zu einer Verkleinerung der Barriere.

Eine weitere Länge, die im Zusammenhang mit der Diffusionsbarriere von Interesse ist, ist der Abstand R der paramagnetischen Zentren zueinander. Der Vergleich zwischen b und R gibt Aufschluss darüber wie groß der Anteil des Kernsystems ist, welcher über die Spindiffusion polarisiert wird.

Unter der Annahme, dass die paramagnetischen Zentren homogen im Probenvolumen verteilt sind, sodass der Abstand zwischen allen Zentren gleich groß ist, bildet sich ein dreidimensionales hexagonales Gitter. Eine geometrische Betrachtung und das Einführen

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Diese grobe Abschätzung fand mittels der Spitzenasymmetrie-Methode statt.

der Spindichte führt zu dem Ausdruck<sup>9</sup>:

$$R = \left(\sqrt{\frac{27}{128}}\frac{1}{\eta\rho}\right)^{1/3} \tag{6.16}$$

Die bestimmenden Parameter sind zum einen die Spindichte  $\eta$  und zum anderen die Dichte des Probenmaterials  $\rho$ .

Mit den Werten aus Tab. (5.2) und Tab. (5.3) lassen sich die Abstände der Radikale für die hergestellten Proben abschätzen.

Probe  $1 \Rightarrow R \approx 4,96 \,\mathrm{nm}$ Probe  $3 \Rightarrow R \approx 3,22 \,\mathrm{nm}$ Probe  $2 \Rightarrow R \approx 3,68 \,\mathrm{nm}$ Probe  $4 \Rightarrow R \approx 2,92 \,\mathrm{nm}$ 

Vergleicht man das Volumen der Diffusionsbarriere mit dem Volumen, welches jedem paramagnetischen Zentrum zur Verfügung steht<sup>10</sup>, so erhält man, dass etwa 84 - 96 % des Probenvolumens über die Spindiffusion polarisiert werden.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Eine Herleitung findet sich im Anhang A.2 und stellt natürlich nur eine idealisierte Sicht der Verteilung der Zentren im Probenmaterial dar.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Dieses Volumen entspricht der Einheitszelle, wie sie im Anhang A.2 konstruiert wird.

# Kapitel 7

# Messungen

Wie schon in Abschnitt 5.4 erwähnt, wird eine frequenzlokalisierte Störung mittels des sättigenden HF-Feldes erzeugt und es entsteht eine Art Loch im Spektrum. Aus der Art wie sich das Loch nach der HF-Einstrahlung verhält, sollen Rückschlüsse auf die Spindiffusion gezogen werden.

Sollte sich die Spindiffusion wie ein klassischer Diffusionsprozess beschreiben lassen, wie es in [Abr61] mit dem Diffusionskoeffizienten  $D = Wa^2$  angenommen wurde, wobei W die Wahrscheinlichkeit eines Flip-Flop-Übergang und a der Kernabstand ist, dann könnten sich charakteristische Merkmale der Diffusion im Verhalten des Loches zeigen<sup>1</sup>.

Zu diesen Merkmalen gehört zum einen die Tatsache, dass die Polarisation beim Diffusionsprozess weder vernichtet noch erzeugt wird<sup>2</sup>, analog zur Massenerhaltung; d.h. es findet lediglich eine Umverteilung der Spininformation statt.

Die Weitergabe des Spinzustandes an einen passenden Nachbarkern ist an die Bedingung gleicher Larmorfrequenzen gebunden, bzw. an eine Gleichheit der Larmorfrequenz im Rahmen der dipolaren Linienbreite. Das bedeutet, dass die Spininformation an einen Kern weiter gegeben werden kann, der eine leichte Abweichung der Larmorfrequenz aufweist und somit einer leicht anderen Position im NMR-Spektrum entspricht. Dieser Kern ist nun befähigt diesen Schritt zu wiederholen und wieder einen Flip-Flop-Übergang mit einem anderen Kern durchzuführen, welcher seinerseits eine leicht abweichende Larmorfrequenz besitzt. Dies entspricht der Bewegung eines Teilchens um eine bestimmte Schrittlänge, wie es bei der klassischen Diffusion im Abschnitt 6.1 benutzt wurde, jedoch findet hier die Bewegung auf der Frequenzachse statt (eindimensional).

Durch diesen Mechanismus müsste eine Verbreiterung des Loches im NMR-Spektrum stattfinden, wodurch sich die Störung gleichmäßig auf das gesamte Signal verteilt.

Bloembergen prognostiziert in [Blo49] eine Unabhängigkeit der Spindiffusion von der Temperatur und vom Magnetfeld. Gemäß der Spintemperatur Theorie ist das Kern-Zeeman-Reservoir nicht an das Gitter gebunden und somit unabhängig von dessen Temperatur. Da die Bedingung für einen simultanen Spinflip die Gleichheit der Larmorfrequenz ist, sollte auch das Magnetfeld keinen Einfluss haben.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten wird mit  $\sim 10^{-12}\,{\rm cm}^2/{\rm s}$ angegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Jedoch wird während der HF-Einstrahlung Polarisation zerstört und es findet weiterhin die reguläre Relaxation des Spinsystems statt. Allerdings liegt die Relaxationszeit, je nach den äußeren Parametern, im Bereich von mehreren Minuten bis Stunden.



Abbildung 7.1 – Beispiele zu den ersten Hole-Burning Messungen. a) Einstrahlung links von der Mitte, b) rechts der Mitte.

Erste Testmessungen zeigten zunächst unbefriedigende Ergebnisse. Durch die sättigende Einstrahlung entstand eine Vertiefung, die eher eine "dispersive" Form hatte als das erwartete "Loch". Leichte Variationen des Einstrahlortes zeigten zudem, dass sich die Reihenfolge des Minimums und des Maximums änderte, je nachdem ob sich die Störung mehr links oder mehr rechts von der Mitte der Resonanz befand, siehe Abb. (7.1). Dies ließ den Schluss zu, dass es eine Frequenz gibt, bei der diese dispersive Verformung nicht auftritt und diese Frequenz muss exakt mit der Mittenfrequenz des Resonanzspektrums übereinstimmen. In weiteren Messungen konnte dies auch gezeigt werden, siehe Abb. (5.6a). Die Ursache dieser "dispersiven" Verformungen ließ sich erst durch Folgemessungen erklären, bei denen der Einstrahlort mehrere 10 kHz von der Mittenfrequenz entfernt war. Dabei zeigte sich, dass die HF-Einstrahlung nicht nur eine Veränderung des Spektrums am eigentlichen Ort dergleichen erzeugt (primär), sondern auch noch eine zweite (sekundär), die verschoben ist. Diese sekundäre Veränderung zeichnet sich durch ihr "umgekehrtes" Verhalten aus. Während die primäre Veränderung eine lokale Vertiefung des Signals erzeugt, bildet die sekundäre eine lokale Erhöhung des Signals aus. Desweiteren korreliert der Ort der sekundären Veränderung insofern mit der primären, als dass sie den gleichen Abstand zur Mittenfrequenz aufweist, jedoch auf der anderen Seite der Mitte. Abb. (5.6c,d) zeigt diesen Fall zusätzlich mit der Extraktion der Störung.



Abbildung 7.2 – Frequenzstrahl zur Verdeutlichung der Verbindung zwischen der Energie und dem Winkel.

Die Ursache für diesen zweiten Peak liegt unter anderem an der Tatsache, dass Deuteronen als Spin-1-Teilchen drei Zeeman-Niveaus ausbilden. Bedingt durch die Überlagerung der beiden Deuteronensignale werden zwei Übergänge angeregt, sofern der Einstrahlungsort der Störfrequenz zwischen den Spitzen des Signals liegt.



Abbildung 7.3 – Anschauliche Erklärung zur Herkunft des sekundären Peaks. a) zeigt den ungestörten Fall; in b) fand eine Störung der Besetzungszahlen Abseits der Mitte statt; c) zeigt die Störung in der Mitte der Besetzungszahlverteilung, wobei die Störung bezüglich des mittleren Niveaus kompensiert wird. In diese Darstellungen gehen bereits Erfahrungen aus den Messungen ein, wie z.B. dass der sekundäre Peak im Allgemeinen zu Beginn breiter ist.

Abb. (7.2) verdeutlicht diese Situation mit den dazugehörigen Randwerten der Winkelverteilung, wobei  $\theta_0$  den Winkel bei der Mittenfrequenz  $\omega_0$  angibt. Stellt man sich nun ein Diagramm vor, welches die aktuelle Besetzungszahl  $N^*$  als Konstante in Abhängigkeit des Winkels darstellt, so lässt sich die Wirkung des HF-Feldes anschaulich darstellen, siehe Abb. (7.3). Durch die HF-Einstrahlung werden die Besetzungszahlen zu gleichen Energien aber verschiedenen Winkeln verändert. Im oberen Niveau kommt es an dieser Stelle zu einem Absinken der Besetzungszahl, während es an der gleichen Stelle im mittleren Niveau zu einem Anstieg kommt, solange bis der Übergang gesättigt ist. Dasselbe geschieht zwischen dem mittleren und dem unteren Niveau, für den korrespondierenden Winkel. Was mit der NMR-Anlage detektiert wird, ist die Besetzungszahldifferenz, siehe Abschnitt 4.3.1. Bildet man also die Differenz zwischen den Niveaus, so erkennt man, dass bedingt durch die jeweils zweite Sättigung bezüglich des mittleren Niveaus eine scheinbare Erhöhung der Besetzungszahldifferenz stattfindet, siehe (7.3b). Die Ursache des sekundären Peaks ist somit eine Art "Negativ"-Effekt aufgrund der Sättigung des anderen Übergangs. Der Ort der lokalen Erhöhung der Besetzungszahldifferenz, bezüglich des Winkels, entspricht dabei der Lage der jeweils anderen Erniedrigung der Besetzungszahldifferenz und dies bedeutet für eine Rücktransformation auf die Frequenzachse, dass die lokale Erhebung gespiegelt an der Mittenfrequenz auftritt. Erkennbar ist zudem auch, dass der sekundäre Peak wesentlich kleiner sein muss als der Primäre, welches sich auch im Experiment zeigt, siehe Abb. (5.6c,d). Die Ursache für den Größenunterschied ist einfach in der Tatsache begründet, dass die Erhöhung der Besetzungszahldifferenz für den sekundären Peak nur von jeweils einem Teil der Störung gebildet wird - vom mittleren Niveau aus - während die Erniedrigungen sowohl von der Veränderung des mittleren und jeweils eines der äußeren Niveaus gebildet wird<sup>3</sup>.

Mit der Existenz eines sekundären Peaks lassen sich somit die ersten Testmessungen durch Überlagerungen dieser Peaks erklären, die aufgrund ihrer Breiten nicht aufgelöst werden können.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>In Abb. (7.9) ist die Bildung der Differenz nochmals grafisch dargestellt.

Sättigt man die Zustände in der Mitte des Resonanzspektrums, so liegt die Situation vor, dass sowohl die Energie der beiden Übergänge übereinstimmen als auch der Winkel  $\theta$ . Dieser Winkel lässt sich über Gl. (4.28) bestimmen und beträgt ca. 54,7°. Betrachtet man dazu das Diagramm der Besetzungszahlen, so erkennt man, dass die Sättigungsprozesse der beiden Übergänge bezüglich des mittleren Niveaus gegeneinander arbeiten, siehe Abb. (7.3c). Ob eine vollständige Kompensation des mittleren Niveaus vorliegt lässt sich jedoch nicht feststellen, da die beiden Differenzsignale der Übergänge sich additiv überlagern und somit der Einfluss des mittleren Niveaus verschwindet.

In den folgenden Abschnitten werden das zeitliche Verhalten sowie die Form dieser Störungen untersucht, während äußere Parameter variiert werden. Zu den äußeren Parametern zählen das Magnetfeld, die Temperatur, die Radikalkonzentration sowie die durch das HF-Feld eingebrachte Leistung in Form von Einstrahlstärke und Einstrahlzeit. Da sich das zeitliche Verhalten an der Mittenfrequenz sehr stark von dem Verhalten abseits der Mitte unterscheidet, werden diese beiden Fälle getrennt behandelt.

### 7.1 Einstrahlung an der Mittenfrequenz

Als ein Maß zur Quantifizierung der zeitlichen Entwicklung der Vertiefung dient sowohl die Fläche unter der Kurve als auch deren Breite.

Es zeigt sich, dass sich die Form der Vertiefung gut mit einer Gaußkurve beschreiben lässt und durch alle Messungen hinweg die Fläche ein exponentiellen Abfall mit der Zeit aufweist. Somit lässt sich aus den Messungen eine charakteristische Zeit  $\tau$  ermitteln, bei der die Fläche auf 1/e abgesunken ist. Abb. (7.4) zeigt ein Beispiel dieses Verhaltens.



**Abbildung 7.4** – Beispiel zur zeitlichen Entwicklung des Loches. Probe 2 bei 5 T und 1 K.

Schon an dieser Stelle erkennt man, dass sich das Loch nicht so verhält, wie es zu Beginn dieses Kapitels angekündigt wurde. Dessen ungeachtet wird das Verhalten unter der Variation der Parameter weiter untersucht.



Abbildung 7.5 – Variation der Einstrahlzeit. Die Temperatur bei diesen Messungen lag bei 1 K.

#### 7.1.1 Einstrahlzeit

Um eventuelle Abhängigkeiten von der eingebrachten Leistung des HF-Feldes zu ermitteln wurde die Einstrahlzeit variiert. Zu Beginn der Messreihe wurde mit der Probe 2 (1,73 G %) bei 5 T und 1 K gemessen und die Einstrahlzeiten von 1 s bis 90 s variiert. Weitere Messungen zur Einstrahlzeit wurden mit der Probe 4 (3,46 G %) bei 2,5 T und 5 T und 1 K durchgeführt. Die Einstrahlzeit wurde dabei nur von 10 s bis 50 s variiert. Bei diesen Messungen lag der Level der HF-Einstrahlung stets bei +12 dBm um einen bestmöglichen Vergleich zu erhalten.

In Abb. (7.5) sind die gemessenen charakteristischen Zeiten  $\tau$  - die aus der Abnahme der Flächen gewonnen wurden - gegen die Einstrahlzeit aufgetragen.

Anhand der Daten die in Abb. (7.5) dargestellt sind, lässt sich keine signifikante Abhängigkeit der charakteristischen Zeit von der Einstrahlzeit feststellen. Die starke Abweichung bei 50s für die Probe 4 (5 T) lässt sich lediglich auf Ausreißer zurückführen<sup>4</sup>.

Jedoch zeigt sich eine Abhängigkeit in der anfänglichen Tiefe des Loches, sodass es bei einer zu kurzen Einstrahlzeit zu Problemen bei der Auswertung infolge des Signalrauschens kam. Ein Faktor der dabei eine große Rolle spielt ist die Anzahl der Sweeps für die Signalaufnahme. Dabei muss ein Kompromiss zwischen Signalqualität und Zeitauflösung gewählt werden. Da das Wiederauffüllen des Lochs, verglichen mit der Relaxationszeit der Deuteronen ( $\sim$  min bis h), sehr schnell geschieht, besteht die Gefahr, dass bei einer zu großen Sweepanzahl die Änderung des Signals nicht genau genug erfasst wird. Je nach Situation wurde bei diesen Messungen mit 30-50 Sweeps gemessen.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Für jede Einstrahlzeit wurde die char. Zeit vier mal gemessen und dann der Mittelwert gebildet.



Abbildung 7.6 – Variation der Einstrahlstärke. Die Einstrahlzeit lag stets bei 25 s und die Temperatur bei 1 K.

#### 7.1.2 Einstrahlstärke

Auch bei der Variation der Einstrahlstärke lässt sich keine signifikante Abhängigkeit der char. Zeit feststellen. Die in Abb. (7.6) dargestellten Messdaten zeigen jeweils nur geringe Abweichungen gegenüber der Einstrahlstärke. Somit lässt sich sagen, dass die Schnelligkeit des Auffüllungsprozesses unabhängig von der eingebrachten Leistung des HF-Feldes ist.

Bei den Messungen der Einstrahlstärke zeigte sich ebenfalls, dass die Tiefe des Loches mit steigender eingebrachter Leistung größer wird. Dabei zeigte sich aber auch, dass das Loch nicht beliebig tief werden kann, sondern irgendwann in Sättigung geht. Die maximale Tiefe des Loches verhält sich dabei relativ zum Gesamtsignal und erreicht sein Maximum knapp über der Höhe der Schultern des Gesamtsignals, siehe Abb. (7.7).

Auch hier zeigten sich wieder Schwierigkeiten bei der Auswertung, wenn die Tiefe des Loches zu Beginn zu klein ist. Aufgrund dessen mussten einige Messungen verworfen werden.



abbildung 7.7 – Beispiel zur maximalen Lochtiefe

Aufgrund der Unabhängigkeit der Einstrahlparameter wurden daher für weitere Messungen die Einstrahlzeiten auf 25 s und die Einstrahlstärken auf +12 dBm bis +16 dBmgesetzt, da bei diesen Werten bereits eine Sättigung des Loches vorlag. Vergleicht man die char. Zeiten in Abb. (7.5) und (7.6) untereinander so wird bereits eine Tendenz sichtbar die sich ebenfalls in späteren Messungen zeigt; die char. Zeit scheint von der Stärke des verwendeten Magnetfeldes abzuhängen.



**Abbildung 7.8** – Das Verhalten der charakteristischen Zeiten  $\tau$  bei Variation der äußeren Parameter.

### 7.1.3 Variation der äußeren Parameter

In diesem Abschnitt werden die char. Zeiten auf eine Abhängigkeit der äußeren Parameter hin untersucht. Aufgrund von technischen Schwierigkeiten und teilweise durch Unzulänglichkeiten des Probenmaterials, stehen nicht für alle Kombinationen der äußeren Parameter Messdaten zur Verfügung. Dies betrifft besonders die Kombination 500mK und 5 T, sowie die Probe 1, welche aufgrund der geringen Radikalkonzentration nur sehr schlecht polarisierte. Die Messwerte zu den verschiedenen Kombinationen der Parameter sind in Abb. (7.8) gegen die Spindichte aufgetragen.

Anhand dieser Messwerte kann man sehr gut erkennen, dass die char. Zeiten bei 5 T signifikant länger sind als bei 2,5 T (um ca. 35 - 60 %). Gegenüber der Spindichte zeigt sich keine wesentliche Abweichung. Jedoch erkennt man, dass die Temperatur ebenfalls einen Einfluss auf die Länge der Zeit zu haben scheint.

Die Ergebnisse aus diesen Messungen passen jedoch nicht zum Bild der Spindiffusion, da dieser Prozess unabhängig von der Temperatur und dem Magnetfeld sein sollte. Auch findet keine wesentliche Verbreiterung des Loches statt, wie in Abb. (7.4) zu erkennen ist. Da aber die Spindiffusion unabhängig von diesen Parametern sein müsste - da in der Spintemperatur-Theorie das Kern-Zeeman-Reservoir keinen direkten Kontakt zum Gitter hat - muss ein Prozess vorliegen, der das Reservoir der Kerne mit dem Gitter oder einem Reservoir, welches seinerseits Kontakt zum Gitter hat, in thermischen Kontakt bringt. Das schnelle Auffüllen des Loches ließe sich dann als Angleichen der Spintemperatur deuten.



**Abbildung 7.9** – Rekonstruktion der resultierenden Störung aus den Einzelbeiträgen. Die Angabe  $\Delta N^*$  im rechten Teil der Abbildung, ist dabei proportional zu der Differenz zwischen dem Messsignal und dem Fit.

Unter der Einwirkung von Mikrowellen zeigte sich eine Verkürzung der char. Zeit. Desweiteren zeigt sich keine wesentliche Abhängigkeit mehr von der Temperatur und vom Magnetfeld. Allerdings liegen zu wenige Messungen mit Mikrowellen vor, als das hier eine klare Aussage über das Verhalten gegeben werden kann. Es ist nur klar, dass der wesentliche Unterschied zu den Messungen ohne Mikrowellen, in der Aktivität der paramagnetischen Zentren als Polarisationsquellen liegt.

## 7.2 Einstrahlung Abseits der Mittenfrequenz

Variiert man den Ort der HF-Einstrahlung, so zeigt sich ein sehr unterschiedliches zeitliches Verhalten der Störung im Gegensatz zu den Experimenten an der Mittenfrequenz. Neben der Tatsache, dass man einen primären und einen sekundären Peak erhält, welcher sich aus der Winkelverbreiterung sowie der dreifachen Aufspaltung der Energieniveaus erklären lässt, zeigt sich, dass diese beiden Peaks verschiedene Linienformen aufweisen. Während der sekundäre Peak weiterhin gaußförmig ist, hat der primäre Peak schon eher eine Lorentzform. Dieser Umstand ließ sich erst durch eine erneute Betrachtung des Diagramm der Besetzungszahlen lösen, siehe Abb. (7.9). Was sich zeigt ist, dass eine Überlagerung zweier oder mehrerer Gaußkurven, mit unterschiedlichen Breiten, sehr stark einer Lorentzkurve ähneln - so auch hier. Es zeigt sich daraus, dass der sekundäre Peak eine Überlagerung zweier gaußförmiger Peaks entspricht, welche in etwa die gleichen Breiten aufweisen, da der resultierende Peak ebenfalls gaußförmig ist.

Der primäre Peak hingegen stellt eine Überlagerungen von insgesamt vier Gaußkurven dar, zweimal vom mittleren Niveau und jeweils eine von den äußeren Niveaus. Dass alle vier Kurven ursprünglich Gaußkurven sind erkennt man zum einen an dem Experiment bei dem in der Mitte eingestrahlt wird - für die äußeren Niveaus - und zum anderen an dem sekundären Peak. Beide Fälle zeigen eine Gaußcharakteristik jedoch mit unterschiedlichen Linienbreiten.

Um also den primären Peak anzufitten ist eine Kombination aus vier Gaußfunktionen notwendig. Allerdings zeigten Versuche mit zwei Gaußfunktionen bereits gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Signalen. Unglücklicherweise stellte sich die weitere Auswertung mit zwei Gaußfunktionen als sehr schwierig heraus, aufgrund der Anzahl der freien Parameter<sup>5</sup>. Auch das Wissen um die Breite des sekundären Peaks, welches bei der Bildung des primären Peaks eine Rolle spielt, half nicht weiter. Aus diesem Grund wurde die FWHM (Full Width at Half Maximum) des Peaks manuell bestimmt. Die Abschätzung der Fläche unter Kurve fand dennoch mit einer Lorentzfunktion statt, da diese besser passte als eine Gaußfunktion<sup>6</sup>.

Da der Variation des Einstrahlortes zu Beginn der Messreihe weniger Bedeutung zukam, wurden hierfür keine leistungsabhängigen Messungen durchgeführt, deswegen stehen nur Messungen für verschiedene Werte des Magnetfeldes und der Temperatur zur Verfügung. Doch zunächst sollen die auffälligsten Unterschiede zur Mittenfrequenz-Einstrahlung erwähnt werden.

Neben den Unterschieden, die bereits erwähnt wurden, zeichnen sich die Löcher vor allem durch ihre Langlebigkeit aus. Während die Spuren der Einstrahlung an der Mittenfrequenz schon meist nach einer Minute verschwunden sind, bleiben bei der Variation des Einstrahlortes Artefakte dieser Störung meist bis zu einer viertel Stunde sichtbar. Um die Messung zu beschleunigen, musste die Probe zwischendurch öfters mit Mikrowellen wieder aufpolarisiert werden, um diese Artefakte vor einer neuen Messung zu beseitigen. Bestimmt man die Fläche unter den Peaks so stellt man erstaunlicherweise fest, dass sie annähernd gleich bleibt; sich aber auf jeden Fall nicht **so** ändert wie es bei den Messungen an der Mittenfrequenz der Fall ist. Zusätzlich findet eine merkliche Verbreitung des primären Peaks statt, siehe Abb. (7.10).

Diese beiden Verhaltensweisen erinnern an die Merkmale eines Diffusionsprozesses, welche zu Beginn dieses Kapitels genannt wurden. Dabei handelt es sich in diesem Fall um eine eindimensionale Diffusion im Frequenzraum. Im folgenden Abschnitt wird dieses Verhalten unter der Variation der äußeren Parameter untersucht.

#### 7.2.1 Variation der äußeren Parameter

Zusätzlich zu der Variation der äußeren Parameter sollte eine Variation des Einstrahlortes stattfinden. Jedoch zeigte sich, dass wenn man den Abstand zur Mittenfrequenz zu kurz wählt, die beiden Peaks nicht mehr aufgelöst werden können – so wie es bei den ersten Testmessungen der Fall war – eine Auswertung war dann nicht mehr möglich. Wählt man den Abstand zu groß, beeinflusst man die Spitzen des Absorptionssignals zu stark, welches sich wiederum auf die Auswertung der Peaks auswirkt. Somit wurde der Ort schließlich nur um 20 kHz und 30 kHz variiert, welches eine Untersuchung bezüglich des Einflusses des Einstrahlortes verhindert.

Eine weitere Schwierigkeit die sich gezeigt hat bestand darin, dass die Löcher, wenn sie zu breit wurden, sich überlappen und eine Auswertung erschwerten; auch fand dann eine Abnahme der Fläche statt<sup>7</sup>.

Wie man schon in Abb. (7.10) sieht, wurde die Breite des primären Peaks gegenüber der

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Innerhalb der Auswertung einer Messung nahmen die Parameter beliebige Werte an, die jeweils einem Minimum des  $\chi^2$  entsprachen aber mit dem Fit des Vorsignals wenig zu tun hatten.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Lediglich die Höhe des Peaks wird anfangs mit einer Lorentzfunktion leicht überschätzt, weswegen diese Methode nicht zur Bestimmung der Breiten benutzt wurde. Die Betrachtung der Fläche ist im weiteren Verlauf eher qualitativer Natur.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Im Anhang sind noch eine paar Beispiele dazu gezeigt.



Abbildung 7.10 – Beispiel zu der zeitlichen Entwicklung der Störung Abseits der Mitte. Gezeigt ist die Probe 2 bei 5 T und 1 K.

Zeit aufgetragen. An diese Daten ist eine Wurzelfunktion angefittet

$$y(t) = a\sqrt{t} + b \qquad , \tag{7.1}$$

welche den Verlauf gut wiedergibt. Noch zu bemerken ist, dass auf der Ordinate nicht direkt die Breite des Peaks aufgetragen ist, sondern die Standardabweichung  $\sigma$ , welche mit der Breite über FWHM=  $2\sqrt{\ln(4)\sigma}$  zusammenhängt.

Abb. (7.10) zeigt die Eigenschaften eines Diffusionsprozesses sehr gut, jedoch war das nicht bei jeder Messung der Fall. Oft sinkt die Fläche unter der Kurve leicht ab und steigt danach wieder an oder auch nicht; andere Messungen zeigen nur einen Anstieg der Fläche. Besonders interessant ist die Tatsache, dass einige Messungen dabei sind, die im Gegensatz dazu schon zu Beginn eine Abnahme der Fläche aufweisen. Dieses Verhalten zeigte sich jedoch nur bei den Proben 3 und 4 und auch nur bei der Kombination 2,5 T und 1 K. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Effizienz der Spindiffusion bei diesen Parametern aufgrund der Radikalkonzentration verschlechtert ist.

Da sich besonders in dem Verhalten der Breite gegenüber der Zeit ein charakteristisches Merkmal der Diffusion zeigt, wurde der Versuch unternommen dieses Verhalten zu quantifizieren. Dabei bekommt der Faktor a der Fit-Funktion die Bedeutung eines Diffusionskoeffizienten und aus dem Vergleich von Gl. (7.1) und Gl. (6.7) erhält man die Beziehung:

$$a = \sqrt{2D} \quad \rightarrow \quad D = \frac{a^2}{2}$$
 (7.2)

Allerdings entspricht D hier nicht dem klassischen Diffusionskoeffizienten sondern einem spektralen Diffusionskoeffizienten, da hier die Verbreiterung im Frequenzraum beobachtet



Abbildung 7.11 – Darstellung der ermittelten spektralen Diffusionskoeffizienten bei Variation der äußeren Parameter. Da für Probe 3 und 4 bei 2,5 T und 1 K die Fläche unter dem primären Peak abnahm sind sie nicht mit aufgeführt.

wird. Unglücklicherweise gibt es an dieser Stelle keine Möglichkeit, Informationen über den Ort zu erhalten, weshalb ein Vergleich mit bekannten Koeffizienten – um eine Einordnung der Größe zu erhalten – nicht möglich ist.

Dessen ungeachtet beschreibt dieser Wert das Verhalten des Loches und dieses Verhalten lässt sich unter der Variation der äußeren Parameter untersuchen. In Abb. (7.11) sind die spektralen Diffusionskoeffizienten gegen die Spindichte aufgetragen, so wie sie durch Gl. (7.2) ermittelt wurden.

Man erkennt recht gut, dass die ermittelten spektralen Diffusionskoeffizienten alle sehr nahe beieinander liegen<sup>8</sup> und es zeigt sich auch weiterhin keine signifikante Abhängigkeit von der Radikalkonzentration, der Temperatur und dem Magnetfeld, so wie Bloembergen es vorhergesagt hat.

Entgegen den Erwartungen und den Daten des primären Peaks, weist der sekundäre Peak im Allgemeinen eine Abnahme der Fläche auf, weswegen die Koeffizienten ausschließlich über die primären Peaks bestimmt wurden.

Was man noch bedenken muss ist, dass sich das Verhalten des primären Peaks aus der Wechselwirkung dreier Niveaus ergibt und somit der spektrale Diffusionskoeffizient auch eine Größe ist, welche dieses Verhalten als Gesamtheit beschreibt.

Mithilfe der Beziehung aus Gl. (6.5) lässt sich analog zum mittleren quadratischen Abstand die Zeit abschätzen, die die Spininformation im Mittel benötigt um eine gewisse Entfernung vom Einstrahlort zurückzulegen - in Hz.

$$\langle \nu^2 \rangle = \sigma^2 \quad \stackrel{(6.7)}{\longrightarrow} \quad t = \frac{\langle \nu^2 \rangle}{2D}$$

$$(7.3)$$

 $<sup>^{8}</sup>$ Die Ursache, dass der Wert für Probe 2 bei 1 K und 5 T etwas mehr abweicht, könnte darin liegen, dass für diese Kombination lediglich eine einzige Messung vorliegt.

Nimmt man als Beispiel etwa 150 kHz, dies ist der ungefähre Abstand der Spitzen zueinander, so erhält man mit einem Diffusionskoeffizienten von  $0, 8 \cdot 10^{6} \, \text{Hz}^2/\text{s}$  eine mittlere Zeit von ca. 4 h für den Transport.

### 7.2.2 Diskussion zur Spindiffusion

Ob diese Ergebnisse nun tatsächlich die Spindiffusion zeigen, kann nicht festgestellt werden. Sie genügen zwar den Anforderungen, jedoch gibt es noch einige Unsicherheiten in Bezug auf den Transportprozess, speziell in D-Butanol.

Unter der Voraussetzung der gleichverteilten Ausrichtung der elektrischen Feldgradienten im D-Butanol, ist die Chance für ein Deuteron ein weiteres Deuteron in seiner Umgebung zu finden, welches innerhalb seiner dipolaren Breite liegt und zudem noch eine magnetische Quantenzahl aufweist, die um eins abweicht - damit der Spinflip stattfinden kann doch sehr gering. Der Diffusionsprozess wäre somit stark gebremst aufgrund der Quadrupolwechselwirkung.

Für Protonen läge dieses Problem nicht vor, da sich dort der überwiegende Teil der Kerne innerhalb der gemeinsamen dipolaren Breite befinden. Der Diffusionsprozess müsste also im Falle der Protonen schneller ablaufen.

Jedoch findet hier eine Art "Reparatur" des Absorptionssignals statt, in der die Spindiffusion mit involviert sein muss, andernfalls dürfte sich das Loch nicht wieder zurückbilden.

## 7.3 Hinweise zur Diffusionsbarriere im Experiment

Im Abschnitt 4.5 wurde erwähnt, dass der Wechselwirkungsbereich entweder durch die Breite der Spinpakete oder durch die Frequenzunschärfe des HF-Feldes gegeben ist. Die Breite der Spinpakete korreliert dabei mit der dipolaren Breite  $\Delta B_I$  und lässt sich über Gl. (2.15) in eine Frequenzbreite  $\Delta \nu$  umrechnen. Der theoretische Wert für  $\Delta B_I$ entspricht demnach einer Frequenzbreite von  $\approx 5,8$  kHz. Dieser Wert stellt eine untere Grenze für die Breite des Loches dar, bzw. eine obere Grenze für die Diffusionsbarriere, aufgrund der reziproken Beziehung in Gl. (6.15). Die anfänglichen Lochbreiten, die man im Experiment erhält, liegen in der gleichen Größenordnung wie der theoretisch ermittelte Wert.

Die mittlere anfängliche Lochbreite in den Mittenfrequenz-Messungen liegt bei

 $6,4 \pm 0,9$  kHz und passt somit gut zu dem theoretischen Wert<sup>9</sup>. Die Lochbreiten bei der Variation des Orts sind dagegen breiter und scheinen für höhere Felder leicht abzunehmen; sie liegen im Bereich von 7-10 kHz. Die Verbreitung ist dabei auf den sekundären Peak zurückzuführen, der stets breiter als der primäre Peak ist und ebenfalls zur Bildung des primären Peaks beiträgt, im Gegensatz zur Mittenfrequenz-Messung.

 $<sup>^9 {\</sup>rm Dabei}$  muss noch bedacht werden, dass zwischen dem Abschalten des HF-Feldes und der ersten Aufnahme ca. 2-3 s vergehen, je nach Sweepanzahl und Reaktionszeit.

# Kapitel 8

# Zusammenfassung

Diese Arbeit versucht Hinweise auf die Spindiffusion zu finden, auf die in anderen Arbeiten oft nur am Rande eingegangen wird. Dabei sollte speziell geklärt werden, wie schnell dieser Diffusionsprozess abläuft. Es zeigt sich, dass diese Frage nicht so leicht zu beantworten ist.

Erst Versuche bei denen man Löcher in die Signale "brennt", zeigten brauchbare Daten. Dabei zeigte sich, dass dies nur mit Signalen funktionierte, welche eine starke inhomogen verbreiterte Linie aufweisen. Dies liegt darin begründet, dass das Absorptionssignal proportional zur lokalen Besetzungszahldifferenz ist, im Gegensatz zu den homogen verbreiterten Linien. Die Messungen in dieser Arbeit demonstrieren dabei sehr gut, wie ein inhomogen verbreitertes NMR-Signal auf eine lokale Störung der Besetzungszahlen reagiert. Es konnte unter anderem gezeigt werden, wie man die Herkunft gewisser Strukturen erklären kann, die nach der Störung auftreten (primärer und sekundärer Peak). Weiterhin ließ sich ein Verhalten dieser Störung nachweisen, dass charakteristische Merkmale eines klassischen Diffusionsprozesses aufweist und somit ein Hinweis auf die gesuchte Spindiffusion sein könnte. Desweiteren erfüllt dieses Verhalten weitere Forderungen, die mit der Spindiffusion zusammenhängen, wie z.B. die Unabhängigkeit von der Temperatur. Aus dem Verhalten der Lochbreiten ließ sich ein spektraler Diffusionskoeffizient bestimmen, der auf Grundlage des klassischen Diffusionsprozesses berechnet wurde. Dieser Koeffizient liegt für Deuteronen in Butanol im Bereich von ca. 0,  $8 \cdot 10^{6} \text{ Hz}^2/\text{s}$ .

Jedoch lassen diese Untersuchungen auch noch zahlreiche Fragen offen, die weitere Messungen erfordern. Dazu gehört zum einen die Tatsache, dass die Störung an der Mittenfrequenz ein komplett anderes zeitliches Verhalten aufweist als die Störungen Abseits der Mitte. Dabei zeigte sich, dass die Störung in der Mitte schon nach ca. 1-2 Minuten wieder verschwunden war, während die Verformungen bei der Einstrahlung Abseits der Mitte noch oft bis nach zehn Minuten nach der Einstrahlung zu sehen waren. Ebenso bleibt die Frage um das Verhalten des primären Peaks bei Probe 3 und 4 (1 K und 2,5 T) offen.

Jedoch würde dies zu früheren Messungen passen, bei dem die optimale Spindichte für die Kombination, D-Butanol mit dem Radikal Finland D36, gesucht wurde. Üblicherweise stellt eine Spindichte von ca.  $2 \cdot 10^{19 \text{Spins}/\text{g}}$  für die meisten Targetmaterialien den optimalen Wert für die DNP dar. In [Sch06] wurde jedoch gefunden, dass man mit einer Spindichte von ca.  $1, 2 \cdot 10^{19 \text{Spins}/\text{g}}$  die Maximalpolarisation erreicht. Somit könnte eine höhere Spindichte einen negativen Einfluss auf die Effizienz der Spindiffusion haben,

was schließlich in einer geringeren Maximalpolarisation resultiert. Da sich der primäre Peak bei 5 T und/oder bei 500mK jedoch "normal" verhalten hat, müssen die äußeren Parameter auch einen Einfluss auf die Effizienz der Spindiffusion haben, im Hinblick auf Konkurrenzprozesse; nicht aber auf den eigentlichen Diffusionsprozess.

Um diese Messungen besser einordnen zu können, müsste man weitere Messungen an Deuteronen in anderen Molekülen durchführen, sowie andere Kernspezies auf ein ähnliches Verhalten hin überprüfen. Jedoch schränkt die Bedingung der Inhomogenität des NMR-Signals die Auswahl stark ein.

Ein Defizit besteht zudem in der Untersuchung des Einflusses des Polarisationsgrades auf die Effizienz der Spindiffusion. Der Polarisationsgrad hat eine Auswirkung auf die lokalen Felder, welche wiederum mit der Diffusionsbarriere in Verbindung stehen. Die Messungen in dieser Arbeit wurden bei einem Polarisationsgrad von ca. 10% durchgeführt. Um Abhängigkeiten von der Polarisation messen zu können müsste man zusätzliche Messung bei wesentlich höheren Polarisationsgraden durchführen. Jedoch wäre dieser Zeitaufwand immens und im Rahmen einer Diplomarbeit nicht durchführbar.

# Anhang A

## A.1 Bestimmung von $\Delta B_I$

Zunächst einmal muss geklärt werden, wie das Butanolmolekül im Raum aussieht. Dazu dient die Darstellung der Strukturformel in der Keilstrichformel, wie sie in Abb. (A.1) dargestellt ist. Die jeweiligen Bindungslängen sind in Tab. (5.1) aufgelistet und die Bindungswinkel betragen, als Folge der tetraedrischen Bindungsstruktur des Kohlenstoffatoms, fast überall 109,5° bis auf bei der O-D Bindung; da beträgt der Bindungswinkel lediglich 108,9° [VS00].



Abbildung A.1 – Struktur von Butanol in der Keilstrichformel. Der Keil bedeutet aus der Zeichenebene heraus und die gestrichelte Linie hinter der Zeichenebene.

Begonnen wurde damit, eine Ursprungskoordinate zu setzen, die sich hier am ersten C-Atom befindet. Anschließend wurden die Koordinaten aller Deuteronen relativ zu diesem Ursprung berechnet, siehe nachfolgende Vektoren (Werte in pm):

$D_1 = (-89, 01/0/ - 62, 91)$	$D_2 = (0/89, 01/62, 91)$
$D_3 = (0/-89, 01/62, 91)$	$D_4 = (125, 76/89, 01/-151, 74)$
$D_5 = (125, 76/-89, 01/-151, 74)$	$D_6 = (251, 53/89, 01/62, 91)$
$D_7 = (251, 53/ - 89, 01/62, 91)$	$D_8 = (377, 29/89, 01/-151, 74)$
$D_9 = (377, 29/-89, 01/-151, 74)$	$D_{10} = (571, 74/0/ - 62, 17)$

In dem Programm LabView<sup>™</sup> wurde das so erstellte "Molekül" in ein eigenes VI gespeichert. Als nächster Schritt wurde ein Gitter mit diesen Butanolmolekülen angelegt, indem jedes mal die Ursprungskoordinaten entsprechend verändert wurden, dabei wurde darauf geachtet, dass sich die Moleküle nicht überlappen. Der nächste Schritt besteht darin, die Periodizität dieses Gitters zu stören. Dazu werden mittels Zufallsgeneratoren Abweichungen von diesem Startort erzeugt, dessen Stärke als Prozentangabe auf dem Frontpanel eingestellt werden kann. Um den amorphen Charakter zu verstärken werden die Moleküle zusätzlich um alle drei Hauptachsen gedreht; dies geschieht mit den bekannten Drehmatrizen. Auch bei der Winkeleinstellung wird mit Zufallszahlen gearbeitet und eine maximale Winkelauslenkung lässt sich ebenfalls auf dem Frontpanel einstellen. Dies ist das Wesentlichste zur Konstruktion der amorphen Struktur.

Da nun die Koordinaten von jedem Deuteron bekannt sind, lassen sich auch die Abstände zwischen ihnen bestimmen, wie man es gewohnt ist.

Gesucht ist das Feld, welches die Kerne auf einem festgelegten Kern *i* ausüben, dabei werden nacheinander die Wirkungen aller anderen Kerne *j* auf diesen Kern betrachtet. Die magnetische Flussdichte die ein magnetischer Dipol  $\vec{\mu}$  am Punkt  $\vec{r}$  erzeugt lautet:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2\vec{\mu}}{r^5}$$

Der magnetische Fluss aller anderen Dipole trägt additiv zum Feld des herausgegriffenen Dipols i bei. Es muss somit folgende Summe gebildet werden:

$$\delta B_i = \frac{\mu_0 \hbar \gamma_I}{4\pi} \sum_{i \neq j} \frac{3m_j r_{ij,z}^2 - r_{ij}^2 m_j}{r_{ij}^5}$$
(A.1)

Dabei ist  $m_j$  die Richtungsquantenzahl des *j*-ten Kerns.

Die Berechnung von  $\delta B_i$  findet jedoch nicht für jeden Kern des erstellten Gitters statt, sondern nur für die Kerne eines Moleküls, das sich in der Mitte des Gitters befindet. Dies bietet den Vorteil, dass Randeffekte, für Kerne am Rand des betrachteten Gitters, nicht auftreten. Das bedeutet aber auch, dass man für das oben erstellte Gitter nur 10 Werte für  $\delta B_i$  erhält, da ein Butanol Molekül 10 Deuteronen besitzt. Aus diesem Grund werden bei der Simulation die Berechnungen des Gitter und der  $\delta B_i$ 's mehrfach durchgeführt (~ 1000). Die so berechneten Werte von  $\delta B_i$  (~ 10000 Werte) erhalten dann noch per



Abbildung A.2 – Ergebnis der Simulation nach einem Durchlauf.

Zufall eine Spineinstellung - gemäß des Polarisationswertes - und werden dann in ein Diagramm eingetragen, dessen x-Achse in 100 Bins eingeteilt ist. Liegt der Wert von  $\delta B_i$  innerhalb eines der 100 Bins, so wird der Wert dieses Bins um eins erhöht oder erniedrigt, je nach Spinstellung von  $\delta B_i$ .

Bei der Berechnung der Dipolbreite, für die Abschätzung der Diffusionsbarriere, wurde ein  $9 \times 9 \times 9$  großes Gitter betrachtet. Die Variation des Ortes für den Ursprung lag bei  $\Delta x = 750pm$ ,  $\Delta y = 300pm$  und  $\Delta z = 200pm$ , mit einer maximalen Abweichung von 30 % und einer maximalen Winkelauslenkung von 360°. Die Polarisation wurde auf 10 % eingestellt und es wurden 1000 Berechnungsdurchgänge ausgeführt.

Aufgrund des geringen Polarisationsgrades in der Simulation, hat die Kurve nur eine schlechte Qualität, siehe das Beispiel in Abb. (A.2). Aus diesem Grund wurden mehrere dieser Kurven berechnet und genau wie bei der Signal-Average-Methode aufaddiert um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Das Ergebnis ist in Abb. (6.3) dargestellt.
#### Berechnung des mittleren Abstandes der A.2paramagnetischen Zentren

Unter der Annahme, dass sich die paramagnetischen Zentren homogen innerhalb der Probe verteilen, sodass zu jedem anderen Zentrum ein gleich bleibender Abstand besteht, bilden sie ein dreidimensional hexagonales Gitter. Das Gesamtvolumen der Probenkugel ist bekannt, jedoch nicht das Volumen welches von einem "Gitterpunkt" eingenommen wird. Dazu kann man das Verfahren zur Bildung einer Wigner-Seitz-Zelle heranziehen.

Zunächst in 2D: Man bildet zu jedem Nachbarpunkt eine Gerade und halbiert sie. Kombiniert man alle diese halbierenden, so hat man eine primitive Einheitszelle<sup>1</sup>.

Mit a wird der Abstand zum nächsten Nachbarn bezeichnet; die gebildete Einheitszelle hat demnach die Seitenlänge b, siehe Abb. A.4, welche mit a über

$$b^{2} = \left(\frac{a}{2}\right)^{2} + \left(\frac{b}{2}\right)^{2}$$
  

$$\Rightarrow b = \frac{a}{\sqrt{3}}$$
(A.2)

Erweitert man das 2D-Gitter um die dritte Dimension, dann wird die Wigner-Seitz-Zelle zu einem abgestumpftem Oktaeder (Abb. A.3), dessen Volumen

$$V = 8 \cdot b^3 \sqrt{2}$$

lautet.

Abbildung A.3 Abgestumpfter Oktaeder

Durch das Einsetzen von Gl.(A.2) erhält man somit für das Volumen der Einheitszelle, eines hexagonales Gitter, bezüglich des Abstandes a:

$$\Rightarrow V_{\rm EZ} = \sqrt{\frac{128}{27}}a^3 \tag{A.3}$$

Um nun die Anzahl der Einheitszellen - oder besser gesagt - die Anzahl der Gitterpunkte zu erhalten, teilt man das Probenvolumen durch das Volumen der Einheitszelle<sup>2</sup>:

$$\frac{V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{EZ}}} = V_{\text{Kugel}} \cdot \sqrt{\frac{27}{128}} \frac{1}{a^3} = N \tag{A.4}$$



<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Primitiv bedeutet, dass die Einheitszelle nur einen Gitterpunkt enthält.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Die Probe liegt in Kugelform vor.



Abbildung A.4 – a) Das zweidimensionale hexagonale Gitter mit dem Gitterabstand a b) Durch die Konstruktion einer Wigner-Seitz-Zelle erhält man ein Hexagon mit der Seitenlänge b

Eine der wichtigsten Größen der Proben ist ihre Spindichte  $[\eta]=\frac{\rm Spins}{\rm g},$  also:

$$\eta = \frac{N}{m} = \sqrt{\frac{27}{128}} \frac{1}{a^3} \cdot \underbrace{\frac{V_{\text{Kugel}}}{m}}_{\rho^{-1}}$$
$$a = \sqrt[3]{\sqrt{\frac{27}{128}}} (\eta\rho)^{-1}$$

Passt man nun noch die Größenordnung für  $[\rho] = \frac{g}{L}$  und  $[\eta] = \frac{\text{Spins}}{g}$  an, erhält man abschließend für den Abstand *a* die Gleichung:

$$\Rightarrow a[\text{nm}] = \sqrt[3]{\sqrt{\frac{27}{128}}(\eta\rho)^{-1}} \cdot 10^8$$
 (A.5)

## Anhang B

## Beispiele zur zeitlichen Entwicklung der Löcher

#### Flächenentwicklung



Abbildung B.1 – Beispiele zum gleichbleibenden Verhalten der Fläche



Abbildung B.2 – Flächenabnahme nach der Überlappung der Peaks



Abbildung B.3 – Flächenabnahme des primären Peaks bei der Probe 3 und 4

#### Breitenentwicklung



Abbildung B.4 – Beispiel zu dem Verhalten der Lochbreiten



Abbildung B.5 – Weitere Beispiel zu dem Verhalten der Lochbreiten

# Abbildungsverzeichnis

2.1 2.2 2.3	Klassischer Bahndrehimpuls des Elektrons	5 6 9
$3.1 \\ 3.2$	Abhängigkeit der TE-Polarisation von der Temperatur	13
กก	gnetield $\dots$ $\dots$ $\overline{71}$ $\dots$ $\overline{77}$ $V$	15
$3.3 \\ 3.4$	Besetzungszahldichte der Elektronen im Spintemperatur-Bild	17 18
4.1	Vereinfachte Darstellung zur resultierenden Magnetisierung	20
4.2	Zerlegung eines oszillierenden Magnetfeldes in zwei rotierende Felder	21
4.3	Linienform der $x'$ - und $y'$ -Komponente der Magnetisierung	24
4.4	Schematischer Aufbau der NMR-Anlage	25
4.5	Neigungswinkel des Magnetisierungsvektors	27
4.6	Deuteronensignal in D-Butanol	29
4.1	Verschiedung der Zeeman-Niveaus des Deuterons aufgrund der Quadrupol-	20
10	Konstruktion des guadrungkombreiterten Deuterenensignals	3U 91
4.8 4.9	Konstruktion des Quadruporverbreiten Deuteronensignals	$\frac{31}{32}$
5.1	Dampfdruckkurve von <sup>3</sup> He und <sup>4</sup> He $\ldots$	35
5.2	Schematischer Aufbau eines Mischkryostaten	36
5.3	Butanol-Isomere	38
5.4	Konstitutionsformel des Trityl-Radikals Finland D36	40
5.5	Spulenkonfigurationen der Probencontainer	42
5.6	Demonstration zur Isolierung der Störung.	43
6.1	Anschauliche Darstellung zur statistischen Begründung eines gerichteten	17
69	Diffusionsstromes	41
0.2	Despitet der Simulation der lokalen Felder	40 51
0.5		51
$7.1 \\ 7.2$	Beispiele zu den ersten Hole-Burning Messungen	54
	und dem Winkel	54
7.3	Anschauliche Erklärung zur Herkunft des sekundären Peaks	55
7.4	Beispiel zur zeitlichen Entwicklung des Loches	56

7.5	Variation der Einstrahlzeit	57
7.6	Variation der Einstrahlstärke	58
7.7	Beispiel zur maximalen Lochtiefe	58
7.8	Das Verhalten der charakteristischen Zeiten $\tau$ bei Variation der äußeren	
	Parameter	59
7.9	Rekonstruktion der resultierenden Störung aus den Einzelbeiträgen	60
7.10	Beispiel zu der zeitlichen Entwicklung der Störung Abseits der Mitte	62
7.11	Darstellung der ermittelten spektralen Diffusionskoeffizienten bei Variation	
	der äußeren Parameter	63
Λ 1	Struktur von Dutonel in den Keilstrichformel	67
A.1	Struktur von Butanoi in der Kenstrichiormei	07
A.2	Ergebnis der Simulation nach einem Durchlauf	68
A.3	Abgestumpfter Oktaeder	69
A.4	Konstruktion einer Wigner-Seitz-Zelle	70
B.1	Beispiele zum gleichbleibenden Verhalten der Fläche	71
B.2	Flächenabnahme nach der Überlappung der Peaks	72
B.3	Flächenabnahme des primären Peaks bei der Probe 3 und 4	$\frac{1}{72}$
B.4	Beispiel zu dem Verhalten der Lochbreiten	73
B 5		7.0
	Weitere Beispiel zu dem Verhalten der Lochbreiten	14

## Tabellenverzeichnis

$2.1 \\ 2.2$	Übersicht der Landé-Faktoren und der magnetischen Momente $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ Übersicht der Larmorfrequenzen bei 2,5 T und 5 T $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	8 9
5.1	Übersicht der Bindungseigenschaften von D-Butanol	39
5.2	Physikalische Eigenschaften von D-Butanol	39
5.3	Berechnete Spindichten der hergestellten Proben	41

### Literaturverzeichnis

- [Abr61] ABRAGAM, A.: Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, 1961
- [AG78] ABRAGAM, A.; GOLDMAN, M.: In: Reports on Progress in Physics 41 (1978), Nr. 3, S. 395–467
- [B<sup>+</sup>74] BOER, W. de u. a.: In: Journal of Low Temperature Physics 15 (1974), Nr. 3/4,
   S. 249–267
- [Blo49] BLOEMBERGEN, N.: In: *Physica* 15 (1949), Nr. 3-4, S. 386 426
- [Blu60] BLUMBERG, W. E.: In: *Phys. Rev.* 119 (1960), Nr. 1, S. 79–84
- [Che96] CHEUNG, Peter: In: Encyclopedia of NMR, Wiley, Chichester (1996), S. 4518
- [Cus84] CUSSLER, E.: Diffusion Masstransfer in fluid systems. Cambridge University Press, 1984
- [D<sup>+</sup>97] DULYA, C. u. a.: In: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 398 (1997), S. 109–125
- [E<sup>+</sup>07] EBERHARDT, Kai u. a.: In: *Phys. Rev.* 99 (2007), Nr. 4
- [Fac01] FACHSCHAFT, Chemie: Seminarskript zum Organik-1 Praktikum. Universität Karlsruhe, 2001. – http://www.rz.uni-karlsruhe.de/~cb187/downloads/oca \_skript.pdf
- [Goe02] GOERTZ, Stefan: Spintemperatur und magnetische Resonanz verdünnter elektronischer Systeme, Ruhr Universität Bochum, Habilitationsschrift, 2002
- [Goe07] GOEKE, K.: Manuskript zu der Vorlesung: TP4 Statistische Physik. Ruhr-Universität Bochum, 2007
- [GR] GENACK, A.; REDFIELD, A.: In: Phys. Rev. 12, Nr. 1
- [Gre07] GREFFRATH, Fabian: Dynamische Nukleonenpolarisation in deuterierter Brenztraubensäure, Ruhr Universität Bochum, Diplomarbeit, 2007
- [GS98] GROSSE-STOLTENBERG, Markus: Untersuchungen der magnetfeldabhängigen DNP von chemisch dotiertem deuterisierten Butanol, Ruhr Universität Bochum, Diplomarbeit, 1998
- [Har97] HARMSEN, Jörg: Ein 4He-Verdampfer-Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets, Ruhr Universität Bochum, Diplomarbeit, 1997

- [Har02] HARMSEN, Jörg: Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Butanol-d10 als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente, Ruhr Universität Bochum, Dissertation, 2002
- [Heß05] HESS, Christian: Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets, Ruhr Universität Bochum, Diplomarbeit, 2005
- [Hec04] HECKMANN, Jörg: Elektronenspinresonanz polarisierbarer Festkörper-Targetmaterialien bei 2,5T, Ruhr Universität Bochum, Dissertation, 2004
- [HVI08] HAYASHI, Hiroshi ; VLASENKO, Leonid ; ITOH, Kohei: In: *Phys. Rev.* 78 (2008), Nr. B
- [Hyd60] HYDE, James S.: In: Phys. Rev. 119 (1960), Nr. 5, S. 1492–1495
- [Kam09] KAMMER, Daniel: Aufbau einer gepulsten NMR-Anlage für die Polarisationsuntersuchung an Festkörpertargets, Ruhr Universität Bochum, Masterarbeit, 2009
- [KC82] KUHNS, Philip; CONRADI, Mark: In: J. Chem. Phys. 77 (1982), Nr. 4
- [Phi08] PHILIPP, Jens: Entwicklung einer CW-NMR Apparatur zur Bestimmung der Polarisation in Festkörpertargets, Ruhr Universität Bochum, Diplomarbeit, 2008
- [Por53] PORTIS, A.M.: In: *Phys. Rev.* 91 (1953), Nr. 5, S. 1071–1078
- [Ram08] RAMANATHAN, C.: In: Appl. Magn. Reson. 34 (2008), Nr. 3-4, S. 409–421
- [Rei94] REICHERZ, Gerhard: Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets, Universität Bonn, Dissertation, 1994
- [Ror64] RORSCHACH, H.E.: In: *Physica* 30 (1964), Nr. 1, S. 38 48
- [S<sup>+</sup>06] SONG, Changsik u. a.: In: J. Am. Chem. Soc. 128 (2006), Nr. 35, S. 11385–11390
- [Sch01] SCHLICHTER, Jörg: Strukturdynamik von Proteinen bei tiefen Temperaturen anomale Diffusion im Konformationsraum, Technischen Universität München, Dissertation, 2001
- [Sch05] SCHWABEL, Franz: Quantenmechanik. 6. Auflage. Springer Verlag, 2005
- [Sch06] SCHIEMANN, Martin: Polarisationsmessungen an mit Trityl-Radikalen dotiertem D-Butanol, Ruhr Universität Bochum, Diplomarbeit, 2006
- [SH03] SIGMUND, E.; HALPERIN, W.: In: Journal of Magnetic Resonance 163 (2003), Nr. 1, S. 99–104
- [VS00] VOLLHARDT, Peter ; SCHORE, Neil: Organische Chemie. 3. Auflage. Wiley-VCH Verlag, 2000

## Danksagung

Dieses Kapitel ist all denjenigen gewidmet, die mich während meines Studiums begleitet und unterstützt haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Werner Meyer für die Ermöglichung dieser Arbeit sowie das entgegengebrachte Vertrauen bei der Auswahl des Themas.

Weiterhin danke ich der gesamten Crew der Bochumer PT-Arbeitsgruppe für die Unterstützung während meiner Diplomzeit.

Dr. Gerhard Reicherz für die stete und uneingeschränkte Hilfsbereitschaft besonders im Labor. Dr. Christian Heß der mir den Laboralltag näher gebracht hat und immer für Fragen offen war.

Für das Korrekturlesen der Arbeit bedanke ich mich bei Dr. Eric Radtke und Dr. Gerhard Reicherz.

Dann noch bei Jonas, der sich als ein treuer Begleiter im Studium heraus gestellt hat, seit den ersten Praktikumstagen.

Auch ein großes Dankeschön an Herrn Karl-Heinz Eberhard, der stets ein offenes Ohr für Heliumwünsche hatte, sowie an Frau Petra Meyer von der Feinmechanik-Werkstatt und ihr technisches Geschick.

Einen ganz besonderen Dank gebührt der Clique ohne deren moralischer Unterstützung ich bestimmt nicht so weit gekommen wäre.

Zum Schluss danke ich noch meinen Eltern die mich seit jeher unterstützt haben und die immer für mich da waren. Danke.