**Ruhr-Universität-Bochum** Institut für Experimentalphysik 1 AG

# X-Band-ESR-Spektroskopie polarisierbarer Targetmaterialien bei tiefen Temperaturen



# Diplomarbeit

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

> von **Daniel Buschert** aus Recklinghausen

Bochum, Dezember 2005

Referent: Prof. Dr. Werner Meyer Korreferent: Prof. Dr. Helmut Koch

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung			<b>5</b>		
	1.1	Kernspinpolarisation				
		1.1.1	Natürliche Polarisation	9		
		1.1.2	Dynamische Polarisation	10		
<b>2</b>	Gru	ndlag	en der Elektronenspinresonanz	<b>14</b>		
	2.1	Bloch	-Gleichungen	14		
		2.1.1	Lösung der stationären Bloch-Gleichungen im Labor-			
		2.1.2	system	20		
			natensystem	21		
	2.2	Linier	form und Linienverbreiterung	25		
		2.2.1	Homogene Linienverbreiterung	25		
		2.2.2	Inhomogene Linienverbreiterung	26		
	2.3	Grund	lprinzip der ESR-Spektroskopie	29		
3	Das	Das X-Band-ESR-Spektrometer				
	3.1	Aufba	u des Spektrometers	31		
	3.2	Komp	oonenten des ESR-Spektrometers	34		
		3.2.1	Mikrowellen-Diode	34		
		3.2.2	Wellenleiter	35		
		3.2.3	Richtkoppler	35		
		3.2.4	Zirkulator	37		
		3.2.5	Rechteckresonator	38		
		3.2.6	Magnet und Magnetfeld $B_0$	39		
		3.2.7	Signalauslese und Lock-In-Verstärker	39		
4	Der	ESR-	Kryostat	43		
	4.1	Aufba	u und Funktionsweise	43		
	4.2	Kaltfahren Probenwechsel und Temperaturkontrolle				
		4.2.1	Heliumbetrieb	49		

		4.2.2	Stickstoffbetrieb	52
		4.2.3	Probenwechsel	53
<b>5</b>	ESI	R-Mess	sungen und Ergebnisse	55
	5.1	Messu	ngen bei Raumtemperatur	55
	5.2	Messu	ng von H-Butanol mit Porphyrexid bei 77 K	56
	5.3	Messu	ngen an Ammoniak	58
		5.3.1	Targetmaterial Ammoniak	58
		5.3.2	Messung von Ammoniak bei 4 K	60
		5.3.3	Temperaturabhängige Messung mit $^{14}NH_3$	60
		5.3.4	Abkühlen von $NH_3$ von 125 K auf 4 K	68
		5.3.5	Temperaturabhängige Messung mit ${}^{15}ND_3$	70
6	$\mathbf{Zus}$	amme	nfassung und Ausblick	75
A	The	eorie zu	ur Feldverteilung im Rechteckresonator	78
Ta	bell	enverz	eichnis	84
A	obild	lungsv	erzeichnis	85
Literaturverzeichnis				
Da	anks	agung		89

# Kapitel 1

# Einleitung

Seit jeher interessiert sich der Mensch für den Aufbau der Materie. In den Anfängen begnügte er sich mit der Umwandlung bestehender Stoffe. Schon die Babylonier und die frühen Ägypter waren fasziniert von der Vorstellung, die von Gott geschaffene Natur zu verstehen und die Schöpfung zu veredeln. In den Anfängen der Alchemie (aus dem Arabischen "al-kymiya" bzw. aus dem Griechischen " $\chi v \mu \varepsilon i \alpha$ , chymeia") wurde eine Umwandlung vom Niederen zum Höheren bzw. vom Unreinen zum Reinen betrachtet. Durch diese "Transmutation" wollten die alten Alchimisten zum Beispiel Farben, Parfum oder Fälschungen von Materialien, die anders nicht oder nur schwer zu beschaffen waren, herstellen. Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Herstellung von Gold, da dies als das reinste Metall galt. Es gelang weder mit in Königswasser gelöstem Gold noch mit dem unedlen Blei.

Im 17. und 18. Jahrhundert entwickelte sich aus den Beobachtungen und Experimenten der Alchemie unsere heutige Chemie (aus dem Arabischen "alkimiya"). Diese exakte Naturwissenschaft ist die Lehre von Aufbau, Verhalten und Umwandlung der chemischen Elemente sowie deren Gesetzmäßigkeiten. Für den Chemiker sind die Grundbausteine Atome (aus dem Griechischen " $\dot{\alpha}\tau o\mu o\varsigma$ ,  $\dot{a}tomos - unteilbar$ "), die sich chemisch nicht in kleinere Einheiten aufspalten lassen.

Der Physiker (aus dem Griechischen " $\varphi \upsilon \sigma \iota \kappa \eta$ , physike, die Natürliche") interessiert sich vor allem für den subatomaren Aufbau des Materie. Ende des 19. Jahrhunderts entdeckte Antoine Henri Becquerel, daß Stoffe, die Uran enthalten, eine Strahlung aussenden, die undurchsichtige Stoffe durchdringen kann. Er fand außerdem heraus, daß es drei unterschiedliche Arten von Strahlung gibt. Die eine läßt sich nicht im elektrischen Feld ablenken (Gammastrahlen), die Andere wandert zum Pluspol (Betastrahlung) und die Dritte wandert zum Minuspol (Alphastrahlung). Weitere Pioniere auf diesem Gebiet waren Marie Curie, Pierre Curie und Ernest Rutherford. Mit Hilfe dieser Alphastrahlung zog Rutherford am Anfang des 20. Jahrhunderts Rückschlüsse auf den Aufbau der Atome. Er streute Alphateilchen an einer Goldfolie. Durch die unerwartete Rückstreuung kam er zu dem Schluß, daß sich massive positiv geladene Teilchen im Zentrum des Atoms befinden, welche einen Großteil der Atommasse ausmachen müssen. Er entwickelte das Rutherfordsche Atommodell (1911), in dem die Elektronen den Kern umkreisen. Dieses war in jeglicher Hinsicht noch nicht ausgereift, da diese Atome nicht stabil wären, da z. B. ein klassisches Elektron auf einer Kreisbahn elektromagnetische Strahlung aussendet. Diese Strahlung wurde nicht nachgewiesen. Erst die spätere Quantenmechanik löste dieses und auch andere Probleme. Laut der heutigen Vorstellung umkreisen die Elektronen die Atomkerne nicht auf festgelegten, diskreten Bahnen, sondern den Elektronen wird eine räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Atomkerns zugeordnet.

1929 entwickelte Ernst O. Lawrence den ersten Teilchenbeschleuniger, um die innere Struktur der Atome weiter aufzulösen. Im Lauf der Zeit wurden die Beschleuniger immer leistungsfähiger, da man die Teilchen auf eine höhere Energie beschleunigen konnte und somit konnte man sich auch den Aufbau der Atomkerne anschauen. Um die innere Struktur von Kernbausteinen aufzulösen, braucht man hochenergetische Teilchen- bzw. Photonenstrahlen, deren Wellenlänge kleiner ist als die Größe der zu untersuchenden Teilchen, ganz analog den Lichtmikroskopen, wo die Auflösung durch die Wellenlänge des Lichtes beschränkt ist. Diese Photonen- oder Teilchenströme werden in Linearbeschleunigern oder Ringbeschleunigern beschleunigt und auf ein festes Target oder auf entgegenkommende Teilchen geschossen. Durch diese Methode hat man herausgefunden, daß die Atomkerne aus Protonen und Neutronen bestehen, sie machen fast 99,9% der Masse des gesamten Atoms aus. Mit  $10^{-14}$  m ist der Atomkern jedoch 10.000mal kleiner als die Elektronenhülle. Als man die Energie der Beschleuniger noch weiter erhöht hatte, konnte man die Struktur der Kernbausteine weiter auflösen. Lange Zeit glaubte man, daß die Protonen aus zwei u-Quarks und einem d-Quark bestehen und die Neutronen aus einem u-Quark und zwei d-Quarks. Heutige Experimente weisen darauf hin, daß sich innerhalb der Hadronen, zu denen auch Protonen und Neutronen zählen, da sie der starken Wechselwirkung unterliegen, auch noch masselose Austauschteilchen befinden, sogenannte Gluonen, sowie virtuelle Quark-Antiquark-Paare. Den Gluonen wird die Austauschwirkung der starken Wechselwirkung zugeschrieben. Die ersten experimentellen Hinweise auf die Gluonen gewann man in den 80er Jahren am Teilchenbeschleuniger DESY in Hamburg. Nach dem heute gültigen Standardmodell gibt es 6 verschiedene Quarktypen. Sie werden nach aufsteigender Masse und nach der Ladung sortiert. Eine Auflistung findet sich in Tabelle 1.1. Zu allen Quarks existiert auch noch ein entsprechendes Antiteilchen mit entgegengesetzter Ladung.

Name	Symbol	Generation	El. Ladung	Masse / $\frac{MeV}{c^2}$
up	u	1	$+\frac{2}{3}$	1,5 - 4,0
down	d	1	$-\frac{1}{3}$	4 - 8
strange	s	2	$-\frac{1}{3}$	80 - 130
charm	с	2	$+\frac{2}{3}$	1150 - 1350
bottom	b	3	$-\frac{1}{3}$	4100 - 4400
top	t	3	$+\frac{2}{3}$	$174300 \pm 5100$

Tabelle 1.1: Die 6 verschiedenen Quark, aufgelistet nach deren Masse.

Neben der elektrischen Ladung tragen Quarks noch Farbladung (rot, blau, grün, bzw. die entsprechende Anti-Farbe). An diese Farbladungen koppeln die Gluonen, die Austauschteilchen der starken Wechselwirkung. Diese tragen selbst eine Farbladung, können also auch untereinander wechselwirken, was die Existenz gebundener Gluonenzustände (Gluebälle) möglich macht. Dabei können jedoch nur nach außen farbneutrale Zustände existieren. Dies gilt auch für die Quarks, die sich in der Natur zu entsprechenden Baryonen (qqq) bzw. Antibaryonen ( $\bar{q}\bar{q}\bar{q}$ ) oder zu Mesonen ( $q\bar{q}$ ) zusammenschließen. Dieses Nichtvorkommen ungebundener Quarks ist als "Confinement" bekannt und ist ein wesentlicher Bestandteil der Theorie der starken WW (Quantenchromodynamik).

Der Spin, eine wesentliche und bisher nicht verstandene Eigenschaft fast aller Elementarteilchen, ist seit der Verfügbarkeit von polarisierten Festkörpertargets für Hochenergiestreuexperimente zu Beginn der 60er Jahre, ein wichtiges Untersuchungsobjekt geworden. Die Annahme, daß sich der Nukleonenspin  $\frac{1}{2}\hbar$  aus den Spins seiner Konstituentenquarks alleine zusammensetzt wurde 1987 im EMC-Experiment am CERN widerlegt. Es wurde herausgefunden, daß nur ein Bruchteil des Gesamtspins von den Quarks herrührt. Dies führte zur sogenannten "Spinkrise", da das bis dahin gültige Quarkmodell in Frage gestellt wurde. Um die wahre Spinstruktur herauszubekommen, wurde am SMC-Experiment am CERN, an Experimenten am SLAC und seit 1995 vom Hermes-Experiment am DESY and er Zusammensetzung des Nukleonenspins geforscht. Sie haben herausbekommen, daß die Quarks nur etwas 30% zum Nukleonenspin beitragen. Der Rest setzt sich aus Beiträgen des Gluonenspins und von Bahndrehimpulsen aller beteiligten Konstituenten im Nukleon zusammen. Diese Untersuchung ist noch immer Bestandteil der heutigen Forschung, wie z. B. an den Doppelpolarisationsexperimenten HERMES (DESY) und COMPASS (CERN). Bei Doppelpolarisationsexperimenten ist sowohl der Strahl als auch das Target polarisiert. Durch die Anwendung eines Polarisierten Targets, wobei die Protonen bzw. die Deuteronen (und damit auch die Neutronen) mit ihrem Spin ausgerichtet werden, kann der spinabhängige Anteil der Wechselwirkung separat betrachtet werden. Bei diesen Polarisationsexperimenten kommt es auf die Anzahl der polarisierten Teilchen im Vergleich zu den nicht polarisierbaren Teilchen an. Ab dem Isotop <sup>3</sup>He sind immer auch Nukleonen im Kern vorhanden, die man nicht polarisieren kann. Deshalb wird der sogenannte Dilutionfaktor definiert als:

$$f := \frac{\# \text{ polarisierbarer Nukleonen}}{\# \text{ aller Nukleonen}}$$
(1.1)

Er beschreibt das Verhältnis zwischen der Zahl der polarisierbaren und aller Nukleonen im Kern, kann also nie größer werden als Eins. Dieser Zahlenwert ist besonders wichtig, da er quadratisch in die benötigte Meßzeit des Experiments eingeht.

$$T_{mess} = \frac{1}{P^2 f^2 \mathcal{L} \delta A^2} \tag{1.2}$$

Hierbei steht P für die Polarisation ( $P = P_{Strahl} \cdot P_{Target}$ ),  $\delta A$  steht für die benötigte Genauigkeit für das Experiment und  $\mathcal{L}$  steht für die Luminosität.  $\delta A$  beschreibt den Fehler der Asymmetrie A, die sich zusammensetzt aus den Wirkungsquerschnittdifferenzen, die bei Streuexperimenten gemessen werden und der Polarisation und dem Dilutionfaktor. Vereinfacht kann man sich die Wirkungsquerschnittdifferenz als eine Zählratenasymmetrie vorstellen:

$$\epsilon = \frac{N \uparrow -N \downarrow}{N \uparrow +N \downarrow} \tag{1.3}$$

Somit erhält man für die gesuchte Asymmetrie:

$$A = \frac{1}{f} \cdot \frac{1}{P} \cdot \epsilon \tag{1.4}$$

Hieran kann man gut erkennen, daß wenn alle Targetnukleonen vollständig polarisiert sind, die Asymmetrie schon die Zählratenasymmetrie darstellen würde. Da bisher noch keine vollständige Polarisation gelungen ist und es kein Targetmaterial mit einem Dilutionfaktor von Eins gibt, muß für die gesuchte Asymmetrie A die Zählratenasymmetrie  $\epsilon$  mit dem Dilutionfaktor und der Polarisation korrigiert werden.

### 1.1 Kernspinpolarisation

Unter Polarisation versteht man eine Ausrichtung der Spins der Teilchen bezüglich einer Vorzugsrichtung, dies kann sowohl parallel als auch antiparallel zu einem äußeren Magnetfeld sein, die Richtung wird üblicherweise als z-Richtung bezeichnet. Die Polarisation läßt sich für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen folgendermaßen berechen:

$$P_{z} = \frac{\langle I_{z} \rangle}{I} = \frac{N_{+\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} + N_{-\frac{1}{2}} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right)}{\frac{1}{2}\left(N_{+\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}\right)} = \frac{N_{+\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{+\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}}$$
(1.5)

Die Vorzugsrichtung wird durch ein äußeres magnetisches Feld definiert, diese wird in einem Koordinatensystem in der Regel als z-Achse bezeichnet. Für Spin 1 Teilchen bekommt man:

$$P_z = \frac{N_{+1} - N_{-1}}{N_{+1} + N_0 + N_{-1}} \tag{1.6}$$

#### 1.1.1 Natürliche Polarisation

Ein Spinsystem mit dem Spin S, gemessen in Einheiten von  $\hbar$ , befindet sich in einem äußeren Magnetfeld  $B = B\hat{e}_z$ . Die Eigenzustände und deren Energie werden durch folgenden Wechselwirkungsoperator dargestellt:

$$H := -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = g_i \mu_i \vec{S} \cdot \vec{B} \tag{1.7}$$

Dabei ist  $\vec{\mu}_i$  das magnetische Moment,  $g_i$  der g-Faktor und  $\mu_i$  das Magneton des Teilchens. Auf diese Größen wird im Kapitel 2 noch mal eingegangen. Somit erhält man die Energieeigenwerte zu:

$$E_m = g_i \mu_i m B \tag{1.8}$$

Hierbei steht m in dieser Gleichung für die zur z-Achse parallele Spinkomponente von  $\vec{S}$ . Im thermischen Gleichgewicht hat sich nach einer charakteristischen Relaxationszeit für die Besetzungszahlverteilung ein Gleichgewicht gemäß der Boltzmann-Verteilung eingestellt:

$$N(m) \propto \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{g_i \mu_i m B}{k_B T}\right)$$
 (1.9)

Dabei ist  $k_B$  die Boltzmannkonstante und T die Gittertemperatur. Somit kann man Gleichung (1.5) für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen (Elektronen, Neutronen, ...) umschreiben zu:

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{\exp(\frac{g_{i}\mu_{i}B}{2k_{B}T}) - \exp(-\frac{g_{i}\mu_{i}B}{2k_{B}T})}{\exp(\frac{g_{i}\mu_{i}B}{2k_{B}T}) + \exp(-\frac{g_{i}\mu_{i}B}{2k_{B}T})} = \tanh\left(\frac{g_{i}\mu_{i}B}{2k_{B}T}\right)$$
(1.10)

Für Spin-1-Teilchen (z. B. Deuteronen) bekommt man:

$$P_1 = \frac{4 \tanh\left(\frac{g_i \mu_i B}{2k_B T}\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{g_i \mu_i B}{2k_B T}\right)} \tag{1.11}$$

Т	$P_{Elektron}$ [%]	$P_{Proton}$ [%]	$P_{Deuteron}$ [%]
1 K	93,3 / 98,19 / 99,75	$0,\!26 \not 0,\!36 \not 0,\!51$	0,05 / 0,07 / 0,105
300 mK	100 / 100 / 100	$0,85 \ / \ 1,19 \ / \ 1,70$	$0,\!17 \ / \ 0,\!24 \ / \ 0,\!35$
70 mK	100 / 100 / 100	$3,64 \ / \ 5,10 \ / \ 7,29$	$0,75 \ / \ 1,05 \ / \ 1,50$

Tabelle 1.2: Thermische (oder natürliche) Polarisation von Elektronen, Protonen und Deuteronen bei tiefen Temperaturen und verschiedenen magnetischen Feldern von 2,5 T, 3,5 T und 5 T.

Neben der Vektorpolarisation kennt man noch die Tensorpolarisation, die ein Maß dafür ist, wie die Zustände  $m = \pm 1$  gegenüber denen mit m = 0 überbzw. unterbesetzt sind:

$$\mathcal{T}_1 = \frac{\langle 3m^2 - S(S+1) \rangle}{S(2S+1)} \tag{1.12}$$

Diese Tensorpolarisation kann man nur für Teilchen mit einem Spin  $\geq 1$  sinnvoll angeben. Für Spin-1-Teilchen lautet die Tensorpolarisation:

$$\mathcal{T}_{1} = \frac{4 \tanh^{2} \left(\frac{g_{i}\mu_{i}B}{2k_{B}T}\right)}{3 + \tanh^{2} \left(\frac{g_{i}\mu_{i}B}{2k_{B}T}\right)}$$
(1.13)

Zwischen der Vektor- und Tensorpolarisation besteht für Spin-1-Teilchen bei geringer Polarisation ( $P \ll 1$ ) der Zusammenhang:

$$\mathcal{T}_1 \approx \frac{3}{4} P^2 \tag{1.14}$$

Wenn man sehr tiefe Temperaturen und hohe magnetische Felder wählt, kann man im thermischen Gleichgewicht Polarisationen in der Größenordnung von einigen zehn Prozent erreichen (Brut - Force - Methode). Beispielangaben finden sich in Tabelle 1.2. Berechnen kann man dies mit den Gleichungen (1.10) für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen und (1.11) für Spin-1-Teilchen.

#### 1.1.2 Dynamische Polarisation

Hinter der dynamischen Nukleonenpolarisation (DNP) steckt die Idee, daß man die hohe Elektronenpolarisation der Elektronen, die bei recht moderaten Rahmenbedingungen schon recht hohe Polarisationswerte aufweisen, auf die Nukleonen überträgt. Typische Werte sind in Tabelle 1.2 aufgelistet. Diese Übertragung geschieht mit Hilfe von Mikrowellen, deren Frequenz in der Nähe der Elektronenlarmorfrequenz ( $\nu_e = 70$  GHz für B = 2,5 T) liegt. Durch



Abbildung 1.1: Modell der DNP nach dem Solid State Effekt. Durch die Wahl der eingestrahlten Mikrowellenfrequenz wird entweder der Spin-*down* Zustand oder der Spin-*up* Zustand überbesetzt (aus [Har02]).

die Einstrahlung von Mikrowellen werden simultane Zeemanübergänge von Elektronen und Nukleonen (Larmorfrequenz  $\nu_p = 106, 4$  MHz für Protonen bei B = 2,5 T) induziert. Die möglichen Übergänge sind in Abbildung 1.1 dargestellt. In der Abbildung steht der schwarze Pfeil für die "Spinrichtung" des Elektrons und der weiße Pfeil für die "Spinrichtung" des Nukleons. Wenn man Mikrowellen mit der Frequenz  $\nu = \nu_e + \nu_p$  einstrahlt, werden die Protonen mit Spin-down zugunsten der Spinzustände mit Spin-up angereichert, was negative Polarisation der Probe bedeutet. Wenn man die Mikrowellen mit der Frequenz  $\nu = \nu_e - \nu_p$  einstrahlt, werden die Spin-*up* Zustände zugunsten der Spin-down Zustände angereichert, dieses führt zu einer positiven Polarisation der Probe. Diese Methode reicht aus, um den überbesetzten Zustand aufrecht zu halten, da die Elektronen eine viel kürzere Relaxationszeit aufweisen als die Nukleonen. Die Relaxationszeit für Elektronen liegt im Millisekundenbereich und für Nukleonen kann sie bis hin zu  $10^3$  s reichen. Da die Elektronen viel schneller relaxieren, können sie sofort wieder benutzt werden, um weiter Nukleonenspins umzuklappen, bevor ein "ursprünglich" umgeklapptes Nukleon wieder in den Grundzustand zurückkehrt. Dies ist das Prinzip des sogenannten Solid State Effekts und beschreibt recht anschaulich das grundlegende Prinzip der DNP. Wenn man aber die Polarisationsmecha-



Abbildung 1.2: Besetzungszahlverteilung unter Einbeziehung der Spin-Spin-Wechselwirkung. Links: Thermisches Gleichgewicht, Mitte: Kühlung des Spin-Spin-Rerservoirs (pos. Polarisation), Rechts: Heizen des Spin-Spin-Reservoirs (negative Polarisation) (aus [Har02]).

nismen in gebräuchlichen Targetmaterialien beschreiben möchte, reicht diese simple Betrachtung nicht aus. Durch Anwesenheit von paramagnetischen Elektronen, daß sind die Elektronen, die für die DNP benutzt werden, bis ca.  $2 \cdot 10^{19} \frac{e^{-}}{cm^3}$ , spielt die dipolare- bzw. Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronen untereinander eine wesentliche Rolle. Durch die dipolare Wechselwirkung der Elektronen gibt es keine scharfen, diskreten Zeemanniveaus, sondern diese sind leicht verschmiert. Somit werden die Polarisationsmechanismen nur unzureichend mit dem Solid State Effekt (SSE) beschrieben, da beim SSE die Spin-Spin-Wechselwirkung vernachlässigt wird. Die ESR-Linienbreite ist in der Regel nicht groß gegenüber der Nukleonenlarmorfrequenz, nur dann sind  $h(\nu_e - \nu_N)$ ,  $h\nu_e$  und  $h(\nu_e + \nu_N)$  klar separiert und die obige Beschreibung zulässig. Liegt aber die ESR-Linienbreite in der Nähe der Nukleonenlarmorfrequenz, führt dies zu überlappenden Übergangsfrequenzen und damit zum sogenannten Differential Solid State Effekt. Dieser erklärt, warum bei einigen Targetmaterialien die maximale Nukleonenpolarisation bei kleineren Werten liegt, als es durch den Solid State Effekt beschrieben wird. Um für viele, insbesondere deuterierte Materialien, zu einer besseren Beschreibung zu kommen, muß der Polarisationsmechanismus mit Hilfe des Spintemperaturmodells beschrieben werden. In dieser Theorie, die von A. Abragam und M. Goldman mit einem thermodynamischen Ansatz entwickelt wurde, wird den verschiedenen Wechselwirkungen jeweils ein Energiereservoir zugeordnet, dem eine entsprechende Temperatur zugewiesen wird ([Abr61], [Gol70]). Diese Theorie baut auf der Theorie von B. N. Provotorov zur Beschreibung magnetischer Resonanzen von Spinsystemen in Festkörpern auf. Es werden folgende Temperaturen für die Theorie eingeführt: Temperatur des elektronischen Zeemanreservoirs  $T_{Ze}$ , Temperatur des Kern-Zeemanreservoirs  $T_{Zn}$ , diese Temperaturen beschreiben mit Hilfe der Brillouin-Funktion

$$\mathcal{B}_S(y) = \left(1 + \frac{1}{2S}\right) \coth\left(\left(1 + \frac{1}{2S}\right)y\right) - \frac{1}{2S}\coth\left(\frac{y}{2S}\right), \quad y = \frac{g_i\mu_i SB}{k_B T}$$

die Elektronen- bzw. die Kernspinpolarisation. Diese Brillouin-Funktion gibt den Zahlenwert an, mit der die Gesamtmagnetisierung gegenüber der maximal erreichbaren Sättigungsmagnetisierung untersetzt ist. Außerdem wird eine Temperatur für das elektronische Spin-Spin- bzw. Dipolreservoir  $(T_{SS})$ bzw.  $T_D$ ) eingeführt, diese beschreibt die Zustandsverteilung der Elektronen innerhalb der Zeemanbänder. Im thermischen Gleichgewicht sind alle drei Temperaturen gleich der Gittertemperatur  $T_G$ . Durch Einstrahlen von Mikrowellen in der Nähe der elektronischen Larmorfrequenz  $\nu_e$  finden Umordnungsprozesse statt, die dazu führen, daß das Dipol-Reservoir entweder aufgeheizt oder abgekühlt wird. Falls die Frequenz unterhalb (oberhalb) der Larmorfrequenz liegt, wird der fehlende Energiebeitrag dem Dipolreservoir entnommen (zugeführt). Der für die Polarisation nötige thermische Kontakt zwischen Elektronen und Nukleonen wird z. B. über die Hyperfeinwechselwirkung realisiert und sorgt über sogenannte Flip-Flop-Übergänge zweier Elektronenspins (simultaner Umklappprozeß zweier Elektronen) zu einem Umklappen eines Nukleons. Somit hängt die Nukleonenpolarisation in hohem Maße davon ab, wie gut das Dipolreservoir gekühlt (erwärmt) wird.

# Kapitel 2

# Grundlagen der Elektronenspinresonanz

Im vorhergegangenen Kapitel wurde versucht, eine Einordnung der ESR in den Gesamtkontext der Forschung am *Polarisierten Target* vorzunehmen. Da die Methode der DNP paramagnetische Zentren erfordert, deren Eigenschaften Einfluß auf das Polarisationsverhalten haben, bietet sich eine Untersuchung der Targetmaterialien in einem ESR-Spektrometer an, da man mit dieser Methode Zugang zu den Eigenschaften der Zentren bekommt. Diese Zentren werden den Materialien in Form von chemischen Radikalen beigemischt oder in anderen Fällen durch ionisierende Strahlung in einem Teilchenbeschleuniger bzw. mit einer radioaktiven Quelle direkt im Material erzeugt. Im nächsten Abschnitt wird kurz auf die Grundlagen der ESR eingegangen. Im Wesentlichen baut die Beschreibung der Elektronenspinresonanz auf den Bloch-Gleichungen auf, deshalb wird etwas genauer auf deren Herleitung und Deutung eingegangen. Später wird auch noch auf Linienverbreiterungen und das Grundprinzip der ESR-Messungen eingegangen.

### 2.1 Bloch-Gleichungen

Die Bloch-Gleichungen wurden urspünglich von Felix Bloch (1905 - 1983) und Edward Mills Purcell (1912 - 1997) für kernmagnetische Resonanzen in Flüssigkeiten entwickelt. Somit stoßen die Gleichungen in Festkörpern an ihre Grenzen, da hier häufig inhomogene Verbreiterungsmechanismen vorliegen und deshalb Linienformen entstehen, welche nicht durch die Bloch-Gleichungen [Blo46b] beschrieben werden können. Bevor man zu den Bloch-Gleichungen kommt, muß man noch kurz auf andere grundlegende magnetische Größen und Eigenschaften eingehen, die für das Verständnis der BlochGleichungen benötigt werden. Der folgende Teil ist mit Hilfe von [Goe02], [Hes05], [Hec04] und [Dah05] entstanden.

Einem spinbehafteten Teilchen kann man ein magnetisches Moment zuschreiben, dazu zählen auch nach außen hin neutrale Teilchen, solange sie eine innere Substruktur aufweisen (wie z. B. Neutronen). Bis heute ist noch nicht vollständig geklärt, warum das Neutron überhaupt ein magnetisches Moment hat. Vermutungen gehen dahin, daß die negativen Ladungen weiter außen sitzen, als die kompensierenden positiven Ladungen. Dann ergibt eine Rotation des Neutrons um die eigene Achse einen gewissen Kreisstrom und somit auch einen Beitrag zum magnetischen Moment. Das magnetische Moment kann man auch schreiben als eine Multiplikation des gyromagnetischen Verhältnisses  $\gamma$  mit dem Spin des Teilchens  $\hbar \vec{J}$ :

$$\vec{\mu_i} = \gamma_i \hbar \vec{J_i} \tag{2.1}$$

Im Folgenden steht der Index i für eine entsprechende Teilchensorte, wie Elektronen, Protonen, Deuteronen, usw.. Das gyromagnetische Moment ist für jede Teilchensorte eine charakteristische Größe:

$$\gamma_i = \frac{g_i \mu_i}{\hbar} \tag{2.2}$$

Dies kann man mit Gleichung 2.1 zusammenfassen und erhält:

$$\vec{\mu_i} = \gamma_i \hbar \vec{J_i} = g_i \mu_i \vec{J_i} \tag{2.3}$$

Der g-Faktor (bzw. auch Landé-Faktor) beschreibt einen Zusammenhang zwischen dem Drehimpuls und dem magnetischen Moment des Teilchens. Für Elektronen ist der heute bekannte Landé-Faktor  $g_e = -2,0023193043718(75)$ , für Neutronen  $g_n = -3,82608546(90)$  und für Protonen  $g_p = 5,585694701(56)$ . Für ein Elektron bzw. Proton, das sich auf einer Kreisbahn mit dem Drehimpuls  $1 \cdot \hbar$  bewegen würden, erhalten wir das Bohrsche Magneton bzw. das Kernmagneton:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 927,400949(80) \cdot 10^{-26} \frac{J}{T}$$
  
$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,05078343(43) \cdot 10^{-27} \frac{J}{T}$$
(2.4)

Für die potentielle Energie eines Dipols in einem externen Magnetfeld erhält man nach kurzer Berechnung die Beziehung  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ . Hiermit läßt sich nach kurzer Umformung die Larmorfrequenz bzw. die Übergangsenergie zwischen zwei Zuständen, die sich um  $\Delta m_j = \pm 1$  unterscheiden, angeben als:

$$\Delta E_i = h\nu_i = g_i\mu_i B = \hbar\omega_i = \hbar\gamma_i B \tag{2.5}$$

Für  $\mu_i$  muß das Magneton des entsprechenden Teilchens eingesetzt werden. Für die gyromagnetischen Verhältnisse von Elektronen, Protonen, Deuteronen und Neutronen ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} |\gamma_e| &= \frac{\omega_e}{B} = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} = 1,76 \cdot 10^{11} \frac{1}{sT} \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\nu_e}{B} = \frac{|\gamma_e|}{2\pi} = 28,0\frac{GHz}{T}\right) \\ \gamma_p &= \frac{\omega_p}{B} = \frac{g_p \mu_K}{\hbar} = 2,68 \cdot 10^8 \frac{1}{sT} \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\nu_p}{B} = \frac{\gamma_p}{2\pi} = 42,7\frac{MHz}{T}\right) \\ \gamma_n &= \frac{\omega_n}{B} = \frac{g_n \mu_K}{\hbar} = 1,83 \cdot 10^8 \frac{1}{sT} \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\nu_n}{B} = \frac{\gamma_n}{2\pi} = 29,1\frac{MHz}{T}\right) \\ \gamma_d &= \frac{\omega_d}{B} = \frac{g_d \mu_K}{\hbar} = 4,1 \cdot 10^7 \frac{1}{sT} \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\nu_d}{B} = \frac{\gamma_d}{2\pi} = 6,52\frac{MHz}{T}\right) (2.6) \end{aligned}$$

Mit diesen gyromagnetischen Verhältnissen und dem angelegten magnetischen Feld kann man die Larmorfrequenz der entsprechenden Teilchen nach folgender Formel berechnen:

$$\omega_i = \gamma_i B \tag{2.7}$$

Bei dem magnetischen Feld handelt es sich um das Feld, das am Ort des spinbehafteten Teilchens vorliegt, dazu zählt das äußere magnetische Feld  $\vec{B}_{ext}$ und auch noch weitere Magnetfelder, wie z. B. durch weitere Spins erzeugte Felder.

Bei den Bloch-Gleichungen wird ein System betrachtet, das sich in einem äußeren, statischen Magnetfeld  $\vec{B}_0 = B_o \hat{e}_z$  befindet und dazu noch einem in der x-y-Ebene, also senkrecht zum äußeren Feld, oszillierenden Magnetfeld  $\vec{B}_1^{HF}(t)$  (Mikrowellen) ausgesetzt ist. Ein oszillierendes Magnetfeld kann als aus zwei entgegengesetzt rotierenden Magnetfeldern mit den gleichen Kreisfrequenzen  $\pm \omega$  zusammengesetzt angesehen werden:

$$\vec{B}_1^{HF}(t) = \underbrace{B_1\begin{pmatrix}\cos(\omega t)\\\sin(\omega t)\\0\end{pmatrix}}_{=\vec{B}_1^-(t)} + \underbrace{B_1\begin{pmatrix}\cos(-\omega t)\\\sin(-\omega t)\\0\end{pmatrix}}_{=\vec{B}_1^+(t)} = 2B_1\begin{pmatrix}\cos(\omega t)\\0\\0\end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Im Resonanzfall ist nur eine Kreisfrequenz ausschlaggebend, die eine nennenswerte Wahrscheinlichkeit für die Orientierungsänderung des magnetischen Moments besitzt. Diese liegt in der Nähe der Larmorfrequenz. In diesem Fall betrachtet man  $+\omega$  als Resonanzbedingung, somit kann man die andere Kreisfrequenz  $-\omega$  vernachlässigen, da das zugehörige Feld  $\vec{B}_1^-(t)$  entgegengesetzt rotiert und deshalb um  $|2\omega|$  außerhalb der Resonanz liegt. Somit kann man wieder von einem in der x- und y-Ebene rotierenden HF-Feld ausgehen. Das Spinsystem erfährt somit ein gesamtes Magnetfeld, das beschrieben werden kann durch:

$$\vec{B}_{ges} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1^+ = B_1 \cos(\omega t)\hat{e}_x - B_1 \sin(\omega t)\hat{e}_y + B_o\hat{e}_z$$
(2.9)

Um zu den Bloch-Gleichungen zu kommen, die aus drei gekoppelten Differentialgleichungen bestehen, betrachtet man ein einzelnes magnetisches Moment in einem äußeren Magnetfeld und stellt dafür die Bewegungsgleichung auf. Man fängt damit an, daß man das resultierende Drehmoment, das auf das magnetische Moment wirkt, betrachtet:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{T} = \vec{\mu}_i \times \vec{B} \tag{2.10}$$

Wenn man Gleichung 2.1 nach der Zeit ableitet, erhält man folgenden Term:

$$\frac{d\vec{\mu}_i}{dt} = \gamma_i \frac{d}{dt} (\hbar \vec{J}) \tag{2.11}$$

Da J für die Eigendrehimpulsquantenzahl des Teilchens steht, ist deren erste zeitliche Ableitung das Drehmoment. Somit kann man dies auch schreiben als:

$$\frac{d}{dt}(\hbar\vec{J}) = \vec{T} \tag{2.12}$$

Als nächstes faßt man Gleichung 2.12 und Gleichung 2.10 zusammen und bekommt dabei:

$$\frac{d}{dt}(\hbar \vec{J}) = \vec{T} = \vec{\mu}_i \times \vec{B}$$
(2.13)

Dies setzt man in Gleichung 2.11 ein und erhält somit zum Schluß:

$$\frac{d\vec{\mu}_i}{dt} = \gamma_i \vec{\mu}_i \times \vec{B} \tag{2.14}$$

An dieser Gleichung kann man gut erkennen, daß das resultierende magnetische Moment senkrecht zum angelegten magnetischen Feld gedreht wird.

Als nächstes führt man eine Magnetisierung  $\vec{M}$  ein. Im Wesentlichen ist es eine Summierung über die einzelnen magnetischen Momente. Somit gelangt man zum Begriff der Polarisation. Die Magnetisierung und die Polarisation haben einen direkten Zusammenhang. Wenn man ein Stück Materie in ein äußeres Magnetfeld einbringt, richten sich die magnetischen Momente der Kerne und der Elektronen aus. Die Polarisation entsteht dadurch, daß sich mehr magnetische Momente längs des äußeren magnetischen Felds  $\vec{B}_0$ ausrichten als entgegengesetzt. Durch die Erzeugung eines überbesetzten Zustands wird somit auch eine Magnetisierung entlang der z-Achse erzeugt. Die Gesamtheit der Magnetisierung wird mit Hilfe aller magnetischen Momente folgendermaßen definiert:

$$\vec{M}_{i} = \frac{\gamma_{i}\hbar}{V} \sum_{a=1}^{N} \vec{J}_{i,a} = \frac{1}{V} \sum_{a=1}^{N} \vec{\mu}_{i,a} = \frac{\gamma_{i}\hbar}{V} \vec{J}_{i,ges}$$
(2.15)

Hierbei handelt es sich um eine normierte Summe über alle magnetischen Momente. Für die z-Komponente der Magnetisierung kann man nun folgende Beziehung aufschreiben:

$$M_{i,z} = N \frac{\langle \mu_z \rangle}{V} = N P \frac{\mu \mu_i}{V} \stackrel{TE}{=} : M_0$$
(2.16)

Diese Gleichung beschreibt einen direkten Zusammenhang zwischen der Polarisation P und der Magnetisierung M, in Abhängigkeit des magnetischen Moments  $\mu_i$ . Ersetzt man in Gleichung (2.10) bis Gleichung (2.14)  $\vec{J}$  mit  $\vec{J}_{ges}$ und  $\vec{\mu}_i$  mit  $\vec{M}_i$ , so erhält man:

$$\frac{d\dot{M_i}}{dt} = \gamma_i \vec{M_i} \times \vec{B} \tag{2.17}$$

Bei dieser Gleichung handelt es sich um die makroskopischen Bloch-Gleichungen für ein wechselwirkungsfreies Spinsystem. Anstelle des magnetischen Moments  $\mu_i$  des entsprechenden Teilchens wird nun weiter mit der entsprechenden Magnetisierung  $\dot{M_i}$  gerechnet. Da die Magnetisierung eine Summe über die magnetischen Momente ist, kann sie in jede beliebige Richtung zeigen. Die bisherige Betrachtung geht davon aus, daß die einzelnen Momente in einem System voneinander isoliert sind, aber im realen System besteht eine Kopplung zwischen den Dipolen, dies wird Dipol-Dipol-Wechselwirkung genannt. Außerdem besteht eine Kopplung mit dem Kristallgitter, betrachtet wird dies in der Spin-Gitter-Wechselwirkung. Hierbei werden zwischen den beteiligten Partnern Phononen ausgetauscht. Wenn das System zu einem Zeitpunkt nicht im Gleichgewichtszustand ist, gelangt es nach einer kurzen Relaxationszeit in diesen Zustand, die dabei freiwerdende Energie wird an das Gitter abgegeben. Dabei klingt die longitudinale Magnetisierung, d.h. in Richtung des angelegten äußeren Feldes (in diesem Fall ist das die z-Achse) mit der longitudinalen oder auch Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  in den Gleichgewichtszustand ab. Dieser Gleichgewichtszustand ist durch das angelegte magnetische Feld charakterisiert und dementsprechend ungleich Null.

$$M_{i,z} = M_0 \tag{2.18}$$

Aus diesem Grund muß die z-Komponente des Gleichungssystems (2.17) um den Beitrag der Spin-Gitter-Relaxationszeit erweitert werden. Diesen setzt man zu:

$$\frac{dM_{i,z}}{dt} = \frac{M_0 - M_{i,z}}{T_1}$$
(2.19)

Somit erhält man für die neue z-Komponente folgende Gleichung:

$$\frac{d}{dt}M_{i,z} = \gamma_i (\vec{M}_i \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_{i,z}}{T_1}$$
(2.20)

Nun muß man noch die Quermagnetisierungen  $M_{i,x}$  und  $M_{i,y}$ , die durch das angelegte Hochfrequenzfeld erzeugt werden, betrachten. Diese Quermagnetisierungen gelangen mit der transversalen oder Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ in den Gleichgewichtszustand, falls das Hochfrequenzfeld ausgeschaltet wird. Da keine anderen Felder in x- und y-Richtung anliegen, verschwinden die Magnetisierungen bezüglich dieser Raumrichtungen:

$$M_{i,x} = M_{i,y} = 0 (2.21)$$

Diese Magnetisierung stellt man sich so vor, als ob die Komponenten der Spins in x- und y-Richtung zu einem Zeitpunkt  $\tau$  in dieselbe Richtung zeigen und somit eine Magnetisierung senkrecht zur Vorzugsrichtung z entsteht. Diese gleichgerichtete Präzession kommt durch die erzeugten Magnetfelder der benachbarten Spins außer Phase, da sich diese Magnetfelder im Raum und in der Raumrichtung leicht unterscheiden. Außerdem können sie auch noch außer Phase geraten, weil das äußere Magnetfeld leichte Inhomogenitäten aufweisen kann und somit die einzelnen Larmorfrequenzen leicht unterschiedlich sind, siehe Gleichung (2.7). Aus diesem Grund muß die x- und y-Komponente des Gleichungssystems (2.17) auch wieder um einen Beitrag erweitert werden:

$$\frac{d}{dt}M_{i,x} = -\frac{M_{i,x}}{T_2^*} 
\frac{d}{dt}M_{i,y} = -\frac{M_{i,y}}{T_2^*}$$
(2.22)

Die in dieser Gleichung enthaltene Konstante  $T_2^*$  ist nicht identisch mit der oben genannten Konstante  $T_2$ .  $T_2$  ist die alleinige Spin-Spin-Relaxationszeit. Im Gegensatz dazu ist  $T_2^*$  aber eine effektive Zeit, die die gemessene Linienbreite (ohne Leistungsverbreiterung) berücksichtigt. Unter anderem werden mögliche Feldinhomogenitäten berücksichtigt.

$$\frac{1}{T_2^*} := \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} + \dots$$
 (2.23)

In  $T'_2$  wird unter anderem die Inhomogenität des Magnetfelds berücksichtigt. Da es sich im mathematischen Sinn um eine Faltung der einzelnen Effekte handelt, werden die einzelnen Zeitkonstanten mit dem Kehrwert summiert. Weitere Zeitkonstanten werden hier nicht betrachtet, werden aber durch die Auslassungspunkte angedeutet. Im thermischen Gleichgewicht betrachtet man eine Zeit  $t \gg T_1, T_2$ . Somit kann man die neuen x- und y-Komponenten aufschreiben:

$$\frac{d}{dt}M_{i,x} = \gamma_i (\vec{M}_i \times \vec{B})_x - \frac{M_{i,x}}{T_2^*}$$

$$\frac{d}{dt}M_{i,y} = \gamma_i (\vec{M}_i \times \vec{B})_y - \frac{M_{i,y}}{T_2^*}$$
(2.24)

Kombiniert man die Gleichung (2.20) und die Gleichungen (2.24) mit den angelegten magnetischen Feldern (Gleichung (2.9)), erhält man die Bloch-Gleichungen im Laborsystem:

$$\frac{d}{dt}M_{i,x} = \gamma_i(M_{i,y}B_0 + M_{i,z}B_1\sin(\omega t)) - \frac{M_{i,x}}{T_2^*} 
\frac{d}{dt}M_{i,y} = -\gamma_i(M_{i,x}B_0 + M_{i,z}B_1\cos(\omega t)) - \frac{M_{i,y}}{T_2^*} 
\frac{d}{dt}M_{i,z} = -\gamma_i(M_{i,x}\sin(\omega t) + M_{i,y}B_1\cos(\omega t)) + \frac{M_0 - M_{i,z}}{T_1} \quad (2.25)$$

### 2.1.1 Lösung der stationären Bloch-Gleichungen im Laborsystem

Als nächstes wird kurz auf die Lösung im Laborsystem eingegangen, wenn keine Mikrowellen eingeschaltet sind. Somit muß man nur noch das äußere Magnetfeld  $\vec{B} = B_0 \hat{e}_z$  berücksichtigen:

$$\frac{d}{dt}M_{i,x} = \gamma_i(M_{i,y}B_0) - \frac{M_{i,x}}{T_2^*} = \omega_{i,0}M_{i,y} - \frac{M_{i,x}}{T_2^*} 
\frac{d}{dt}M_{i,y} = -\gamma_i(M_{i,x}B_0) - \frac{M_{i,x}}{T_2^*} = -\omega_{i,0}M_{i,x} - \frac{M_{i,x}}{T_2^*} 
\frac{d}{dt}M_{i,z} = \frac{M_0 - M_{i,z}}{T_1}$$
(2.26)

Bei den Umformungen in (2.25) wurde die schon erwähnte Larmorbedingung  $\omega_i = \gamma_i B$  benutzt. Durch Einsetzen der folgenden Gleichungen in (2.26) kann man zeigen, daß diese die stationären Bloch-Gleichungen lösen:

$$M_{i,x} = +M_{i,\perp}(0)\cos(\omega_0 t + \varphi)e^{-\frac{t}{T_2^*}}$$
  

$$M_{i,y} = -M_{i,\perp}(0)\sin(\omega_0 t + \varphi)e^{-\frac{t}{T_2^*}}$$
  

$$M_{i,z} = M_{i,z}(0) + (M_0 - M_{i,z}(0))(1 - e^{-\frac{t}{T_1}})$$
(2.27)

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß  $\vec{M}_i(0)^2 = M_{i,\perp}(0)^2 + M_{i,z}(0)^2$ ist. Besteht zu einem Zeitpunkt  $\tau'$  eine Quermagnetisierung  $M_{i,\perp}$ , "spiralt" diese mit fortlaufender Zeit wieder gegen Null und verschwindet somit. Die Längsmagnetisierung  $M_{i,z}$ , die ebenfalls zu einem Zeitpunkt  $\tau''$  besteht und nicht dem Gleichgewichtszustand entspricht, geht auf ihren Gleichgewichtswert  $M_0$  zurück. Diese Aspekte sind besonders wichtig bei gepulsten ESR/NMR-Messungen. Da in dieser Arbeit keine gepulsten ESR/NMR-Messungen durchgeführt worden sind, spielt dieser Fall hier keine entscheidende Rolle.

### 2.1.2 Lösung der Bloch-Gleichungen im rotierenden Koordinatensystem

Um eine Lösung für die Bloch-Gleichungen (2.25) zu finden, die anschaulicher ist als die in Raumkoordinaten, wechselt man das Bezugssystem und betrachtet die Gleichungen in einem rotierenden Koordinatensystem ( $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ ). Dabei rotiert das neue Koordinatensystem in der x- und y-Ebene, so daß das Hochfrequenzfeld im neuen Koordinatensystem ruht. Das neue Koordinatensystem dreht sich deshalb mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  um die  $\tilde{z}$ -Achse und somit auch um die alte z-Achse. Man wählt die neue  $\tilde{x}$ -Achse so, daß das Magnetfeld des Hochfrequenzfelds  $\vec{B}_1^{HF}(t)$  in diese Richtung zeigt. Als nächstes führt man die neuen Quermagnetisierungen  $M_u$ ,  $M_v$  ein und definiert sie als:

$$M_u := M_x \cos(\omega t) - M_y \sin(\omega t) = M_{\tilde{x}}$$
  

$$M_v := M_x \sin(\omega t) + M_y \cos(\omega t) = M_{\tilde{y}}$$
(2.28)

Diese beiden Gleichungen beschreiben die Transformation von den alten Koordinaten hin zu den neuen. Da die alte z-Achse mit der neuen  $\tilde{z}$ -Achse übereinstimmt, gilt auch weiterhin  $M_z = M_{\tilde{z}}$ . Somit ist sie invariant unter einer Transformation von dem einen Koordinatensystem in das andere. Außerdem muß man noch ein effektives magnetisches Feld  $B_{eff}$  einführen, dieses setzt sich zusammen aus dem magnetischen Hochfrequenzfeld und dem anliegenden äußeren Magnetfeld. Dieses Feld schreibt sich im rotierenden Ko-



Abbildung 2.1: Effektives Magnetfeld  $B_{eff}$  im rotierenden Koordinatensystem (aus [Goe02]).

ordinatensystem als:

$$\vec{B}_{eff} = \left(B_0 - \frac{\omega_i}{\gamma_i}\hat{e}_z + B_1\hat{e}_{\tilde{x}}\right)$$
(2.29)

Der Winkel zwischen dem äußeren magnetischen Feld  $B_0$  und dem effektiven Feld  $B_{eff}$  beträgt nach der Skizze 2.1:

$$\tan(\vartheta) = \frac{B_1}{B_0 - \frac{\omega_i}{\gamma_i}} \tag{2.30}$$

Als nächstes betrachtet man den Absolutbetrag des effektiven Feldes (Gleichung (2.29)):

$$B_{eff} = \sqrt{\left(B_0 - \frac{\omega_i}{\gamma_i}\right)^2 + B_1^2} = \frac{1}{|\gamma_i|}\sqrt{(\omega_{i,0} - \omega_i)^2 + \omega_{i,1}^2} =: \frac{\omega_{eff}}{|\gamma_i|} \qquad (2.31)$$

Wenn man das System aus dem rotierenden Koordinatensystem betrachtet, wird sich der Spin in Richtung von  $B_{eff}$  ausrichten und um dieses mit der Frequenz  $\omega_{eff}$  rotieren. Im Laborsystem wird sich dieser Spin außerdem noch um das äußere Magnetfeld  $B_0$  drehen. Somit kann man die Bloch-Gleichungen im rotierenden Koordinatensystem angeben, in dem man das magnetische Feld im Laborsystem durch das effektive magnetische Feld im rotierenden Koordinatensystem ersetzt:

$$\begin{pmatrix} \frac{d}{dt} M_{i,x} \end{pmatrix}_{rot} = \gamma_i (\vec{M}_i \times \vec{B}_{eff})_{\tilde{x}} - \frac{M_{i,x}}{T_2^*} \\ \begin{pmatrix} \frac{d}{dt} M_{i,y} \end{pmatrix}_{rot} = \gamma_i (\vec{M}_i \times \vec{B}_{eff})_{\tilde{y}} - \frac{M_{i,y}}{T_2^*} \\ \begin{pmatrix} \frac{d}{dt} M_{i,z} \end{pmatrix}_{rot} = \gamma_i (\vec{M}_i \times \vec{B}_{eff})_{\tilde{z}} + \frac{M_0 - M_{i,z}}{T_1}$$
(2.32)

Durch Einsetzen von (2.29) in (2.32) und Berechnung des Kreuzproduktes unter Verwendung von (2.7) ergibt sich:

$$\frac{d}{dt}M_{i,u} = +(\omega_{i,0} - \omega)M_{i,v} - \frac{M_{i,u}}{T_2} 
\frac{d}{dt}M_{i,v} = -(\omega_{i,0} - \omega)M_{i,u} + \omega_{i,1}M_{i,z} - \frac{M_{i,v}}{T_2} 
\frac{d}{dt}M_{i,z} = -\omega_{i,1}M_{i,v} + \frac{M_0 - M_{i,z}}{T_1}$$
(2.33)

Der letzte Term der jeweiligen Gleichung gibt weiterhin den Relaxationsprozeß an. Der andere Teil bzw. die anderen Teile geben die Wirkungen des angelegten Magnetfeldes an, so wie es auch der Fall im Laborsystem ist. Im Folgenden betrachtet man die Lösungen für einen langsamen Resonanzdurchgang. Langsam bedeutet in diesem Fall, daß die Änderung des äußeren Magnetfeldes langsam ist im Verhältnis zur Larmorfrequenz des Teilchens. Die Lösungen lauten im rotierenden Koordinatensystem:

$$M_{i,u} = \frac{\omega_{i,1}(\omega_{i,0} - \omega)}{(\omega_{i,1})^2 \frac{T_1}{T_2^*} + (\frac{1}{T_2^*})^2 + (\omega_{i,0} - \omega)^2} M_0$$

$$M_{i,v} = \frac{\omega_{i,1} \frac{1}{T_2^*}}{(\omega_{i,1})^2 \frac{T_1}{T_2^*} + (\frac{1}{T_2^*})^2 + (\omega_{i,0} - \omega)^2} M_0$$

$$M_{i,z} = \frac{\frac{1}{T_2^*} + (\omega_{i,0} - \omega)^2}{(\omega_{i,1})^2 \frac{T_1}{T_2^*} + (\frac{1}{T_2^*})^2 + (\omega_{i,0} - \omega)^2} M_0$$
(2.34)

Als nächstes muß man die oben angegebenen Lösungen für das rotierende Koordinatensystem in das Laborsystem übertragen. Dafür transformiert man die Lösungen mit den Gleichungen (2.28) in die Form

$$M_{i,x} = M_{i,u}\cos(\omega t) + M_{i,v}\sin(\omega t)$$
  

$$M_{i,y} = -M_{i,u}\sin(\omega t) + M_{i,v}\cos(\omega t)$$
(2.35)

zurück und erhält anschließend:

$$M_{i,x} = \check{M}\left((\omega_{i,0} - \omega)\cos(\omega t) + \frac{1}{T_{2}^{*}}\sin(\omega t)\right)$$

$$M_{i,y} = \check{M}\left((\omega_{i,0} - \omega)\sin(\omega t) + \frac{1}{T_{2}^{*}}\cos(\omega t)\right) \qquad (2.36)$$

$$\check{M} = \frac{\omega_{i,1}}{(\omega_{i,1})^{2}\frac{T_{1}}{T_{2}^{*}} + \left(\frac{1}{T_{2}^{*}}\right)^{2} + (\omega_{i,0} - \omega)^{2}}M_{0} \qquad (2.37)$$

 $\operatorname{mit}$ 

Die z-Komponente ist invariant unter dieser Transformation und ist auch weiterhin gegeben durch:

$$M_{i,z} = \frac{\frac{1}{(T_2^*)^2} + (\omega_{i,0} - \omega)^2}{(\omega_{i,1})^2 \frac{T_1}{T_2^*} + (\frac{1}{T_2^*})^2 + (\omega_{i,0} - \omega)^2} M_0$$
(2.38)

Die Magnetisierungen  $M_x$  und  $M_y$  rotieren in der x- und y-Ebene. Sie werden maximal, wenn  $\omega = \omega_0$  ist, also im Resonanzfall. So wie bereits begründet, hat das äußere magnetische Hochfrequenzfeld die Form (2.8) und im Zusammenspiel mit dem angelegten magnetischen Feld ergibt sich ein Gesamtmagnetfeld der Form  $B = 2B_1 \cos(\omega t) \hat{e}_x + B_0 \hat{e}_z$ . Wenn man zu den zeitlich sich verändernden Komponenten des magnetischen Feldes  $\vec{B}$  die entsprechende Komponente der Magnetisierung  $M_x$  betrachtet, so kann man das zeitliche Verha"lten in einen phasenrichtigen und in einen um  $\frac{\pi}{2}$  phasenverschobenen Teil zerlegen, somit kann man die HF-Suszeptibilitäten aufschreiben:

$$\chi' = \frac{\mu_0}{2B_1} u \qquad \chi'' = \frac{\mu_0}{2B_1} v \tag{2.39}$$

Man nimmt an, daß  $B_x$  der Realteil eines komplexen magnetischen Feldes  $B_c = 2B_1(\cos(\omega t) + i\sin(\omega t))$  ist. Zudem nimmt man an, daß  $M_x$  der Realteil einer komplexen Magnetisierung  $M_c = \frac{\chi B_C}{\mu_0}$  mit der Suszeptibilität  $\chi = \chi' + \chi''$  ist. Somit kann man  $M_x$  schreiben als:

$$M_x = \frac{2B_1}{\mu_0} (\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t))$$
 (2.40)

Um zu einer Lösung zu kommen, vergleicht man dies mit den Gleichungen (2.37) und man erhält für die Dispersion  $\chi'$  und für die Absorption  $\chi''$ :

Dispersion 
$$\chi'(\omega) = \frac{\gamma \mu_0(\omega_{i,0} - \omega)}{(\omega_{i,1})^2 \frac{T_1}{T_2^*} + (\frac{1}{T_2^*})^2 + (\omega_{i,0} - \omega)^2} M_0$$
  
Absorption  $\chi''(\omega) = \frac{\gamma \mu_0 \frac{1}{T_2^*}}{(\omega_{i,1})^2 \frac{T_1}{T_2^*} + (\frac{1}{T_2^*})^2 + (\omega_{i,0} - \omega)^2} M_0$  (2.41)

(2.37)

Die Größen  $\chi'$  und  $\chi''$  werden Bloch-Suszeptibilitäten genannt. Sie sind in ESR-Messungen die zugänglichen Meßgrößen, wobei im Normalfall das Absorptionssignal  $\chi''$  von Interesse ist. An diesen Gleichungen kann man erkennen, daß man im Fall der Resonanz, d. h.  $\omega \approx \omega_0$ , ein Absorptionssignal erhält, da  $\chi'$  gegen Null geht und  $\chi''$  ungleich Null ist. Durch die Relaxationszeit  $\frac{1}{T_2^*}$  erhält man ein begrenztes Absorptionssignal. Im Fall  $\omega_0 - \omega \to \infty$  geht sowohl  $\chi'$  als auch  $\chi''$  gegen Null. Somit hat man weder ein Absorptionsnoch Dispersionssignal, da man weit außerhalb der Resonanz liegt.

### 2.2 Linienform und Linienverbreiterung

Da die Bloch-Gleichungen für kernmagnetische Resonanzen in Flüssigkeiten entwickelt wurden, können diese Gleichungen nicht exakt auf Festkörper übertragen werden, da in diesen die Elektronen nicht frei genug sind, um sich im Festkörper unabhängig voneinander zu bewegen. Bei den Bloch-Gleichungen geht man davon aus, daß sich die magnetischen Momente und somit auch die Magnetisierung wie magnetische Dipole verhalten, auf die ein Drehmoment wirkt, falls ein Magnetfeld angelegt wird. Man behandelt sie so, als würden sie sich wie klassische Drehimpulse verhalten. Weiterhin geht man davon aus, daß die transversale und longitudinale Relaxationszeit unabhängig voneinander sind und einem exponentiellen Abfall folgen. Die Lösungen dieser Gleichungen sind von der Form einer Lorentzkurve mit der Breite  $\Delta \omega = \frac{1}{T_*}$ . Diese Lösung ist eine Folge der Voraussetung exponentiell zerfallender Quermagnetisierungen. Diese ist nur gerechtfertigt, wenn die lokalen Felder, die auf die magnetischen Momente wirken, sich statistisch verändern. Dies führt zur homogenen Linienverbreiterung, da die Spins alle das gleiche externe und zeitlich gemittelte lokale Feld erfahren. Andererseits gibt es noch die inhomogenen Linienverbreiterungen, die dann auftreten, wenn die Spins in der Probe unterschiedliche (zeitlich gemittelte) Felder erfahren (siehe 2.2.2). Im Folgenden wird noch einmal auf die Linienverbreiterung eingegangen.

#### 2.2.1 Homogene Linienverbreiterung

Von homogener Linienverbreiterung spricht man, wenn alle Spins in der Probe zumindest zeitlich gemittelt den selben magnetischen Feldern ausgesetzt sind. Dazu zählen sowohl das statische äußere magnetische Feld, als auch die vor Ort liegenden lokalen Felder. Dies führt zu einem Abbau der Quermagnetisierung, da die Elektronen miteinander in Wechselwirkung treten. Es gibt zwei wesentliche Effekte, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Spin-Gitter-Wechselwirkung.

• Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Spin-Spin-Relaxation)

Benachbarte, ungepaarte Elektronen erzeugen durch ihren Spin ein zusätzliches magnetisches Feld am Ort des betrachteten Elektrons. Dieses Feld führt zu einer Veränderung der Larmorfrequenz des Elektrons, wodurch die Elektronen einen Spin-Flip durchführen können. Aus Energieerhaltungsgründen können immer nur zwei benachbarte, antiparallel stehende Spins umklappen. Dieser Umklappprozeß hat zur Folge, daß sich die Phase der Spins ändert und dies führt unweigerlich zu einer Verkürzung der Lebensdauer der phasenkohärenten Spinpräzession und somit zu einer Linienverbreiterung.

#### • Spin-Gitter-Relaxation

Bei der Spin-Gitter-Wechselwirkung wird die Wechselwirkung des paramagnetischen Elektrons mit dem umgebenden Gitter betrachtet. Die Elektronen geben auf diese Weise ihre aufgenommene Energie wieder an die Umgebung ab. Die Abgabe der Energie erfolg über Spin-Flips, hierbei gerät die Spinpräzession der Elektronen außer Phase. Dies geschieht mit der schon oben erwähnten Relaxationszeit  $T_1$ . Unter normalen Umständen ist die Relaxationszeit  $T_1$  erheblich länger als  $T_2$ , somit trägt sie zur Gesamtlinienverbreiterung kaum bei und kann in der Regel vernachlässigt werden.

#### • Sättigungsverbreiterung

Wenn man die Mikrowellenleistung zu stark wählt, wird als Erstes die Linienmitte (maximale Übergangsrate) gesättigt, dies hat zur Folge, das danach die Signalamplitude nur noch an den Flanken anwächst, somit verbreitert sich das gesamte gemessene Spektrum.

#### 2.2.2 Inhomogene Linienverbreiterung

Unter inhomogener Linienverbreiterung faßt man die Effekte zusammen, die auftreten, wenn das externe oder zeitlich gemittelte lokale Feld nicht für alle Spins im betrachteten System gleich ist. Da das magnetische Feld am Ort des Spins direkt mit der Larmorfrequenz verknüpft ist, sind die Larmorfrequenzen dann nicht statistisch, sondern systematisch verteilt. Es bilden sich sogenannte Spinpakete mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen aus. Dadurch bildet sich eine entsprechende Struktur der ESR-Linie aus. Falls die inhomogenen Verbreiterungsmechanismen nur schwach ausgeprägt sind oder falls verschiedene Effekte vergleichbarer Stärke miteinander konkurrieren, sind die Spinpakete nicht mehr klar separierbar und somit wird nur noch die Einhüllende als Signalamplitude gemessen, da die Struktur des Signals nicht mehr eindeutig aufgelöst werden kann. Falls die g-Anisotropie oder die anisotrope HFS für die Verbreiterung zuständig ist, weist das gemessene Signal eine Asymmetrie auf. Falls nur die isotrope HFS für die Linienverbreiterung verantwortlich ist, ist die Einhüllende des gemessenen Signals sehr gut mit einer Gauß-Kurve zu beschreiben. Durch das Studieren der gemessenen Signale kann man Rückschlüsse auf den Aufentha"ltsort des Elektrons ziehen. Außerdem kann man durch Kenntnis der inhomogenen Verbreiterungsmechanismen, die das gemessene Spektrum bestimmen, Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Umgebung bzw. untereinander ziehen. Im Folgenden sind die verschiedenen Effekte aufgelistet, die zu einer inhomogenen Linienverbreiterung führen können:

#### • Inhomogenität des externen Magnetfeldes

Eine wichtige Verbreiterung der Linienform geht auf das externe Magnetfeld zurück. Dieses kann nicht über dem ganzen Probenvolumen homogen sein, da verschiedene Faktoren für Feldinhomogenitäten in Frage kommen:

- Unebenheiten der Polplatten
- Magnetische Inhomogenität der Polplatten
- Unterschiede in der effektiven Windungszahl der beiden Erregerspulen
- Axiale Versetzung der Polplatten gegeneinander
- Randabfall des Luftspaltfeldes durch Streuung
- Neigung der Polplatten gegeneinander
- Feldverzerrung durch Einbauten

Die ersten der vier oben genannte Punkte spielen in sorgfältig hergestellen Präzisionsmagneten keine entscheidende Rolle. In Präzisionsmagneten führen diese Punkte zu einer nicht nennenswerten Inhomogenität des magnetischen Feldes, die in der ESR-Spektroskopie keinen wesentliche Störanteil beisteuern. Unter anderem kann es durch den Einbau des ESR-Kryostaten, der in Kapitel 4 beschrieben wird, zu einer Feldverzerrung kommen, da ein großer Teil aus Metall besteht.

#### • Hyperfeinwechselwirkung

Unter der Hyperfeinwechselwirkung versteht man die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Elektrons und dem magnetischen Moment des Kerns. Hierbei spaltet die z-Komponente bezüglich  $m_i$  in 2J+1 Unterzustände auf. Dabei können die Elektronen der hier betrachteten paramagnetischen Zentren mit mehreren Atomkernen in ihrer Umgebung in Wechselwirkung treten. Man kann zwischen isotroper und anisotroper HFS unterscheiden. Die isotrope HFS kommt durch eine Kontaktwechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Kern zustande. In der anisotropen HFS besteht keine Kontaktwechselwirkung zwischen dem paramagnetischen Elektron und dem Kern, da dessen Aufenthaltwahrscheinlichkeit am Kernort Null ist. Diese Wechselwirkung ist abhängig von der Orientierung des Abstandsvektors  $\vec{r}$ zwischen dem Elektron und dem Atomkern bezüglich des externen Magnetfeldes. Diese Effekte können im Gegensatz zur g-Anisotropie sowohl in Flüssigkeiten, als auch in Festkörpern auftreten. Dieser Effekt ist außerdem unabhängig vom äußeren Magnetfeld. Er beruht nur auf einer Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Kern.

#### • Anisotropie des g-Tensors

Da in einem Kristall eines Festkörpers diverse Kristalldefekte auftreten können oder sogenannte "gequenchte" Bahndrehimpulse existieren können, kann aus diesem Grund eine winkelabhängige Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem äußeren Feld vorliegen, da diese richtungsabhängig wird. Diese Kristalldefekte führen zu einer Veränderung der Elektronenwellenfunktion und führen somit zu einer leicht verschiedenen Energie zwischen den einzelnen Orbitalen, wie z. B. den  $p_x$ -,  $p_y$ und  $p_z$ -Orbitalen. Diese Energiedifferenzen führen für die drei Raumrichtungen zu verschiedenen Larmorfrequenzen. Dies kann man an Gleichung (2.5) deutlich erkennen. Somit ist der g-Faktor kein Skalar mehr, sondern ein Tensor und wird somit zu einer richtungsabhängigen Größe. Der Begriff Kristallgitter impliziert schon, daß dieser Effekt nur in Festkörpern zu beobachten ist. Außerdem wächst dieser Effekt gemäß der Larmorbedingung linear mit dem äußeren Magnetfeld an.

#### • Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Wenn Elektronenspins unterschiedliche Larmorfrequenzen aufweisen, ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen ihnen definitionsgemäß als inhomogen zu betrachten. Energieerhaltende Spinflips führen zu einem Zerfall der Quermagnetisierung, dieser Zerfall kann durch eine transversale Relaxationszeit beschrieben werden. Somit wird im Folgenden die inhomogene Dipol-Dipol-Wechselwirkung den homogenen Wechselwirkungen zugerechnet.

### 2.3 Grundprinzip der ESR-Spektroskopie

Warum wird für ESR-Spektrometer ein so aufwendiger Aufbau gewählt, um die HF-Suszeptibilitäten  $\chi'$  und  $\chi''$  zu vermessen, wie er im Kapitel 3 beschrieben wird? Normalerweise müßte es reichen, wenn man die Probe, die man untersuchen möchte, in einen Wellenleiter gibt und mit Mikrowellen bestimmter Frequenz bestrahlt. Dazu legt man ein magnetisches Feld an, das senkrecht auf der magnetischen Feldkomponente der Mikrowellen steht, um schlußendlich den Bloch-Gleichungen zu genügen. Um die Larmorbedingung der Elektronen abzufahren, müßte es dann genügen, die Mikrowellenfrequenz bzw. das magnetische Feld im gegebenen Maße zu variieren. Bei der Variation dieser Gößen sollte es dann reichen, die transmittierte Mikrowellenleistung zu detektieren, die dann proportional zu  $1 - \chi''$  ist. Da aber die Energiedichte am Ort der Probe auf Grund dieses einfachen Aufbaus nicht hoch genung ist, da die Mikrowellengeneratoren eine zu geringe Leistung liefern, erbringt diese Meßmethode nicht den gewünschten Effekt. Um die Energiedichte am Ort der Probe zu erhöhen, werden Hohlraumresonatoren verwendet. Diese gibt es in verschiedenen Ausführungen. Häufig kommen rechteckige oder zylinderförmige Resonatoren zum Einsatz.

In diesen Resonator wird die Probe eingebracht, eventuell mit einer Vorrichtung, um diese zu kühlen. Anschließend wird die Mikrowellenfrequenz so abgestimmt, daß die Mikrowellen komplett in den Resonator einkoppeln und nicht reflektiert werden. Dann ist der Resonator in Resonanz. Die eingestrahlte Leistung geht als Ohmsche Wärme in den Resonatorwänden verloren. Jeder Hohlraumresonator hat nur eine bestimmte Resonanzfrequenz, höhere Moden mal ausgenommen, somit bleibt nur noch die Möglichkeit, das externe magnetische Feld zu variieren und somit die Larmorbedingung abzufahren.

Wenn man die Larmorbedingung erreicht, setzt die Resonanzabsorption in der Probe ein. Dadurch verändert sich dann die Impedanz des Resonators, so daß sich die Resonanzfrequenz verschiebt. Da nun aber die Mikrowellenfrequenz nicht mehr mit der Resonanzfrequenz übereinstimmt, da der Resonator verstimmt ist, wird ein Teil der Mikrowellen reflektiert und gelangt über Hohlleiter in die Detektoren. Der reflektierte Anteil ist proportional zur Leistung, die von der Probe absorbiert wird und somit ist die detektierte Leistung proportional zur gesuchten Absorption  $\chi''$ . Um die einlaufende Welle und die reflektierte Welle zu trennen, damit nur die reflektierte Welle in die Detektoren gelangt, werden diese beiden Wellen über einen Zirkulator voneinander getrennt. Dies gilt aber nur dann, wenn während der gesamten Messung die Mikrowellenfrequenz sich nicht verändert, die deshalb über den automatischen Frequenzkontroller geregelt und entsprechend konstant gehalten wird. Um das Signal-Rausch-Verhältnis weiter zu verbessern, werden die Signale über einen Lock-In-Verstärker gemessen. Das Lock-In Prinzip wird in Kapitel 3.2.7 erläutert.

# Kapitel 3

# Das X-Band-ESR-Spektrometer

Im nun folgenden Kapitel wird das ESR-Spektrometer vorgestellt. Angefangen wird mit dem Aufbau, wozu auch der Verlauf der Mikrowellen gehört und es wird ein kurzer Überblick über die Komponenten gegeben, die zum Betrieb des Spektrometers nötig sind. Anschließend werden im zweiten Abschnitt die wichtigsten Komponenten separat vorgestellt.

### 3.1 Aufbau des Spektrometers

Das ESR-X-Band-Spektrometer wurde von der Firma Magnettech GmbH (Berlin) kommerziell erworben und vor einigen Jahren von Stefan Goertz modifiziert und erweitert, u. a. um damit das Sättigungsverhalten von <sup>6</sup>LiD zu untersuchen ([Goe02]). Unter anderem wurde im Rahmen dieser Modifikation der mitgelieferte Rechteckresonator durch einen Zylinderresonator mit einem größeren Gütefaktor ersetzt. Mit diesem Zylinderresonator können Messungen bei Raumtemperatur und mit flüssigem Stickstoff bei 77 K durchgeführt werden. Somit können keine temperaturabhängigen Größen beobachtet werden. Eine Beschreibung des Spektrometers findet sich auch in der Diplomarbeit von Jens Dahmen ([Dah05]).

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem ursprünglich mitgelieferten Rechteckresonator durchgeführt. Dieser ist mit dem in Kapitel 4 beschriebenen ESR-Kryostaten zu einer mechanischen Einheit montiert worden und kann mit Hilfe einer entsprechenden Halterung auf einfache Art und Weise gegen den Aufbau mit dem Zylinderresonator ausgetauscht werden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Mikrowellen werden mit einer Gunn-Diode erzeugt und über Wellenleiter, Richtkoppler und Zirkulatoren in den Resonator geleitet. Vom Resonator gelangen die Mikrowellen über ein "Magisches T" in den Detektor, der mit zwei Schottky-Dioden ausgestattet



Abbildung 3.1: Blockschaltbild für das ESR-X-Band-Spektromter (aus [FP315], modifiziert).

ist. Die Detektoren werden über einen Lock-In-Verstärker ausgelesen und die Signale dem PC zur Aufzeichnung übergeben. Außerdem besitzt das Spektrometer noch einen Referenzarm, um bei niedrigen Mikrowellenleistungen die Detektordioden vorzuspannen. Der Referenzarm ist mit einem manuellen Phasenschieber ausgestattet, wodurch die Separation von absorptiven und dispersiven Signalanteilen optimiert werden kann.

In Abbildung 3.2 ist ein Foto des ESR-Spektrometers zu sehen. In der Mitte des Fotos sieht man den wassergekühlten Magneten mit dem ESR-Kryostaten und dem Rechteckresonator zwischen den beiden Polen. Der Magnet erzeugt ein zum eingestrahlten Hochfrequenzfeld senkrechtes magnetisches Feld. Das ESR-Spektrometer arbeitet mit einer Feldstärke um 340 mT und einer Mikrowellenfrequenz von etwa 9,5 GHz (Gleichung (2.6)). Bei 335 mT liegt die Resonanzfrequenz für den unbefüllten Resonator beispielsweise bei 9,329 GHz. Die Hohlleiter, Zirkulatoren, Abschwächer, usw. befinden sich oberhalb des Magneten auf einem verschiebbaren Tisch. Außerdem ist auf dem Tisch die Gunn-Diode zur Erzeugung der Mikrowellen untergebracht. Rechts neben dem Magneten steht die elektronisch stabilisierte Stromversorgung für diesen. An dieser kann man den Strom ablesen, der für die Erzeugung des Magnetfeldes verwendet wird.

Auf der Stromversorung steht die Temperaturregelung ITC503 der Firma Ox-



Abbildung 3.2: Foto des verwendeten ESR-X-Band-Spektrometers. Zwischen den beiden Polen des Magneten ist der ESR-Kryostat eingebaut.

ford, sowie der Gasdurchflußkontroller VC41 ebenfalls von der Firma Oxford für den ESR-Kryostat. Auf die Temperaturregelung und den Gasdurchflußkontroller wird im nächsten Kapitel ausführlich eingegangen. Auf der linken Seite befinden sich der Frequenzzähler 575 der Firma EIP, an dem man die Frequenz der eingespeisten Mikrowellen ablesen kann, darüber steht die Box, in welcher ursprünglich der gesamte Mikrowellenaufbau untergebracht war. An dieser kann man die Leistungen ablesen, die an den einzelnen Detektoren anliegen. Desweiteren kann man hier den Referenzarm mittels eines elektrischen Schalters hinzuschalten, sowie den Phasenlevel ablesen, der die Phasenlage des Referenzsignals ausgibt. An dieser Einheit kann man außerdem die automatische Frequenzkontrolle (AFC) ein- und ausschalten. Über dieser Box steht der Leistungsmesser E4418B der Firma Agilent für die Mikrowellen und darüber befindet sich das Teslameter FM2002 der Firma Projekt Elektronik GmbH Berlin, das die mit einer Hall-Sonde zwischen den Polschuhen gemessene Magnetfeldstärke anzeigt.

Links neben dem Arbeitstisch steht ein Elektronikrack mit der Steuer- und Signalausleseelektronik. Zu dem beinhaltet es den PC, womit das Spektrometer gesteuert wird. Mit dem Computerprogramm lassen sich alle relevanten Parameter des Spektrometers einstellen, von Feldstärke, "Feld-Sweep", und "Sweep-Zeit" über die Modulationsampl. bis hin zu Verstärkungsfaktoren.

### 3.2 Komponenten des ESR-Spektrometers

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die wichtigsten Komponenten des verwendeten X-Band-ESR-Spektrometers. Neben der Mikrowellenquelle und der Signalauslese wird dabei auch noch auf die wichtigsten Mikrowellenbauteile etwas ausführlicher eingegangen.

#### 3.2.1 Mikrowellen-Diode

1963 endeckte John B. Gunn den nach ihm benannten Effekt in n-dotierten Galliumarsenid-Halbleitern. Mit dieser Technik können hochfrequente Mikrowellen im Bereich von 1,5 GHz bis zu 140 GHz erzeugt werden. Die hohen Frequenzen werden nicht mit Galliumarsenid-Dioden, sondern mit Indiumphosphid-Dioden erzeugt. Eine hohe elektrische Spannung an z. B. n-dotierten Galliumarsenid-Kristallen verursacht schnelle, statistische Stromschwankungen. Bei sehr kurzen Kristallen gehen diese Stromfluktuationen in Schwingungen über, deren Frequenzen durch die Länge der Kristalle festgelegt sind und im Mikrowellenbereich liegen.

Durch eine anliegende Spannung U erhalten Elektronen eine kinetische Energie der Größenordnung  $E_{kin} = eU = \frac{1}{2}mv^2$ . Bei hohen Energien wird die wirkliche Masse der Elektronen durch die effektive Masse  $m^*$  ersetzt, da die Energiebänderstruktur bestimmter Halbleitern dafür sorgen, daß sich die Elektronen langsamer bewegen. Dies geht auf die Bragg-Reflexion von Elektronenwellen in den Kristallen zurück. Somit schreibt man nun für die kinetische Energie der Elektronen:

$$E_{kin} = eU = \frac{1}{2}m^*v^2$$
 (3.1)

Im wesentlichen besteht eine Gunn-Diode aus mehreren hintereinander liegenden n-dotierten Halbleiterbereichen. Die Halbleiterbereiche sind unterschiedlich stark dotiert. Durch die Dotierung wird eine Falle für Elektronen aufgebaut und somit gelangen die Elektronen nur schubweise durch den Kristall, da sie sich im Kristall aufstauen. Durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Elektronen bilden sich Bereiche aus, in denen die Elektronendichte höher ist, die sogenannten Domänen, als in anderen Bereichen. Die Domänen bewegen sich längs des elektrischen Feldes und deshalb kommt es zu Stromschwingungen. Die verwendete Kristallänge ist für die erzeugte Mikrowellenfrequenz im wesentlichen verantwortlich.

In dem hier verwendeten X-Band-ESR-Spektrometer wird eine Gunn-Diode verwendet, die über eine Mikrometerschraube abstimmbar ist. Es können Frequenzen zwischen 9,30 GHz und 9,55 GHz (X-Band) erzeugt werden. Die

erzeugte Frequenz kann an einem Frequenzzähler abgelesen werden. Die verwendete Wellenlänge befindet sich im cm-Bereich (9 GHz  $\hat{\approx}$  3 cm). In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Daten der verwendeten Mikrowellen-Diode noch einmal zusammengefaßt.

Mikrowellenfrequenz $\nu$	9,3 - 9,6 GHz
Mikrowellenleistung P	$10~\mu\mathrm{W}$ - $100~\mathrm{mW}$

Tabelle 3.1: Technische Daten der verwendeten Gunn-Diode

#### 3.2.2 Wellenleiter

In dieser ESR-Apparatur wurden Hohlleiter vom Typ Din R100 verbaut. Dabei handelt es sich um genormte Rechteckhohlleiter für das X-Band. In Tabelle 3.2 finden sich die technischen Daten der verwendeten Hohlleiter.  $f_c$  gibt die Frequenz der Wellen an, die gerade noch durch die Hohlleiter transportiert werden können. Alle Wellen mit Frequenzen unterhalb von  $f_c$  "passen" nicht in den Wellenleiter, da die Wellenlänge zu groß ist und die Randbedingungen innerhalb der Rechteckhohlleitung somit nicht erfüllt werden können.

Frequenzband	X-Band			
Innenmaße	$22,860 \times 10,1260 \text{ mm}$			
kritische Frequenz	$f_c = 6,560 \text{ GHz}$			
optimaler Frequenzbereich	$1,25f_c - 1,9f_c = 8,2 - 12,4 \text{ GHz}$			
maximale Leistung	$P_{max} = 0, 2 - 0, 29 \text{ MW}$			
Dämpfung für Cu (bei $f = 9,84$ GHz)	$0, 110 \frac{dB}{m}$			
Mikrowellengeschwindigkeiten im Hohlleiter:				
Gruppengeschwindigkeit $(f = 9, 329 \text{ GHz})$	$213 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$			
Phasengeschwindigkeit ( $f = 9,329$ GHz)	$422 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$			

Tabelle 3.2: Kenndaten für die verwendeten X-Band-Hohlleiter (aus [Dal05]).

#### 3.2.3 Richtkoppler

Ein Richtkoppler wird dazu benutzt, um eine einlaufende Welle auf zwei unterschiedliche Leitungen aufzuteilen. Im einfachsten Fall kann man einen Richtkoppler verwirklichen, indem man eine zur Hauptleitung parallele Leitung anbringt, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Diese Leitungen laufen eine gewisse Strecke parallel zueinander. Im Abstand  $\frac{\lambda_g}{4}$  befinden sich zwei Löcher



Abbildung 3.3: Aufbau eines Hohlleiter-Richtkopplers. Die Pfeile stehen für den Verlauf der Mikrowellen,  $\lambda_g$  für die verwendete Wellenlänge (aus [Erm03]).

in der Hohlleiterwandung, damit die Welle von einer Leitung in die andere überkoppeln kann.  $\lambda_q$  ist die Wellenlänge der Welle in Ausbreitungsrichtung z, im gezeigten Fall läuft die einlaufende Welle von links nach rechts. Der Abstand der beiden Löcher voneinander ist mit  $\frac{\lambda_g}{4}$  so gewählt, daß sich die Wellen auf einer Seite auslöschen und auf der anderen Seite summieren. Eine in der Hauptleitung einlaufende Welle wird teilweise durch das erste Koppelloch in die Nebenleitung transmittiert. Hier breitet sie sich sowohl in die eine als auch in die andere Richtung aus. In der Hauptleitung gelangt die Welle nach  $\frac{\lambda_g}{4}$  zum zweiten Koppelloch und wird dort wieder teilweise in die Nebenleitung transmittiert. Hier breitet sich die Welle auch wieder in beide Richtungen aus. Die beiden rücklaufenden Wellen, also in diesem Fall die nach links laufenden Wellen, löschen sich vor dem ersten Koppelloch aus, da hier ein Phasenunterschied von  $\frac{\lambda}{2}$  vorliegt. Die Welle, die durch das zweite Koppelloch transmittiert wird, legt im Vergleich zur anderen Welle eine größere Strecke zurück, da sie einmal den Weg hin und wieder zurück laufen muß. Aus diesem Grund beträgt der Abstand der beiden Kopellöcher genau  $\frac{\lambda}{4}$ und somit ist die Bedingung für destruktive Interferenz gegeben. Hinter dem zweiten Koppelloch kommen die beiden Wellen genau Phasengleich an und können somit konstruktiv interferieren, da sowohl die Welle in der Hauptleitung als auch die Welle in der Nebenleitung die Strecke  $\frac{\lambda}{4}$  bis zum zweiten Koppelloch zurücklegen müssen. Somit verstärken sich die Wellen hinter dem 2. Koppelloch. Es ist angebracht, den Auslöschungsarm der Nebenleitung mit einem Abschlußwiderstand zu versehen, damit noch existente Wellen ausgelöscht werden. Den Wert des Abschlußwiderstandes kann man nach folgender
Formel berechnen:

$$r_1 = \frac{R_A - Z_L}{R_A + Z_L}$$

Wobei  $r_1$  der Reflektionsfaktor,  $R_A$  die Größe des Abschlußwiderstands und  $Z_L$  der Feldwellenwiderstand ist. Somit sieht man sofort, daß  $R_A = Z_L$  sein muß, damit keine Reflektion am Abschlußwiderstand auftritt. Auf der rechten Seite können wir die zwei Wellen der weiteren Benutzung zuführen. Es gibt verschiedene Ausführungen von Richtkopplern. Typische Werte für den Koppelfaktor sind 3, 6, 10, 20, 30 und 40 dB.

#### 3.2.4 Zirkulator



Abbildung 3.4: Aufbau eines Zirkulators (aus [Erm03]).

Im X-Band-ESR-Spektrometer befinden sich sowohl Zirkulatoren mit drei als auch mit vier Anschlüssen (Ports). Die Drei-Port-Zirkulatoren leiten, gute Anpassung vorausgesetzt, die einfallenden Signale vom Port 1 zum Port 2. Zur gleichen Zeit können weitere Signale vom Port 2 zum Port 3 weitergeleitet werden. Signale die am Port 3 anliegen, werden zum Port 1 weitergegeben (siehe Abbildung 3.4). Andere Möglichkeiten treten nicht auf, da die Eingänge bzw. die Ausgänge zueinander entkoppelt sind. Die Funktionsweise eines Vier-Port-Zirkulators ist ganz analog. Die Funktion eines Zirkulators ist nur in einem bestimmten Frequenzbereich gegeben. Die Bandbreite liegt bei ca. 10%. Bei den hier verwendeten Vier-Port-Zirkulatoren wird ein Ausgang mit einem Widerstand (Abschlußwiderstand: 50  $\Omega$  bzw. 60  $\Omega$ ) abgeschlossen. Dies hat zur Folge, daß reflektierte Wellen, die z. B. an der Ausleseeinheit reflektiert werden, nicht wieder zurück in den Mikrowellengenerator gelangen, son-



Abbildung 3.5: Feldverlauf innerhalb eines Zirkulators. Im linken Teil liegt kein äußeres Feld an. Im rechten Teil existiert ein äußeres magnetisches Feld (aus [Erm03]).

dern im Abschlußwiderstand versumpfen. Sie fungieren somit als Isolator. Die reflektierten Wellen könnten sonst zu einer Beschädigung, Zerstörung oder Beeinträchtigung der Mikrowellendiode führen.

In Abbildung 3.4 ist die technische Realisierung eines Drei-Port-Zirkulators skizziert. Man kann die Anordnung der drei Wellenleiter erkennen. In der Mitte befindet sich eine Ferrit-Scheibe. Senkrecht zu der Scheibe steht ein magnetisches Feld, das mit einem Dauermagneten erzeugt wird. Dieses magnetische Feld erzeugt im Ferrit eine Anisotropie, wodurch die Wellenausbreitung in einer Richtung behindert und in einer anderen Richtung gefördert wird. Dies geht zurück auf den Elektronenspin und diese Präzession der Kerne im Ferrit, die durch das angelegte Magnetfeld erzeugt wird. Die Feldverteilung innerhalb des Zirkulators ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

#### 3.2.5 Rechteckresonator

Im Gegensatz zum Festtemperatureinsatz mit dem Zylinderresonator, befindet sich am ESR-Kryostaten ein rechteckiger Resonator. Dieser wurde ursprünglich mit dem kommerziell erworbenen ESR-X-Band-Spektrometer gekauft. Der Rechteckresonator wurde an den später gekauften ESR-Kryostaten angebaut. In Anhang A ist eine theoretische Beschreibung der Verteilung der elektromagnetischen Felder innerhalb eines Rechteckresonators zu finden. Der Resonator schwingt im Grundmode, der Schwingungstyp ist  $H_{101}$ bzw. TE<sub>101</sub>. Innerhalb des Resonators sind die Modulationsspulen für die Feldmodulation mechanisch integriert. Diese Feldmodulation wird später für die Signalauslese gebraucht (siehe Abschnitt 3.2.7)

#### Koppelloch und Koppelstift

Die nachzuweisenden ESR-Signale sind, so wie schon bereits beschrieben, reflektierte Signale, die durch eine Resonatorverstimmung beim Einsetzen der magnetischen Resonanz erzeugt werden. Aus diesem Grund müssen die Mikrowellen vollständig in den Resonator einkoppeln, also es darf keine Leistung außerhalb der Resonanz reflektiert werden. Die Mikrowellen werden vom Hohlleiter in den Resonator mittels eines Koppellochs (= Irisblende) eingekoppelt. Optimiert wird das Einkoppeln durch Anpassen der Impedanz des Koppellochs an den Hohlleiter. Dies geschieht mit Hilfe eines Koppelstiftes, es ist eine kleine, leitende Metallspitze, die vor das Koppelloch geschoben wird. Dieser Koppelstift wird durch Drehen einer kleinen, weißen Kunststoffschraube auf dem Resonator bewegt und so lange variiert, bis die Anpassung optimal ist (d. h.  $P_{refl} = 0$ ). Man überprüft es, bei eingeschalteter AFC und eingeschaltetem Referenzarm, durch eine Leistungsvariation im Meßarm, dies geschieht durch Drehen des Drehdämpfungsgliedes. Wenn  $P_{refl} = 0$  ist, dann hat das keinen Einfluß auf den Detektorstrom, da er ausschließlich durch den Referenzarm erzeugt wird.

## **3.2.6** Magnet und Magnetfeld $B_0$

In Bild 3.2 ist der Magnet des ESR-Spektrometers zu sehen. Es handelt sich um einen wassergekühlten, normalleitenden Elektromagneten. Dieser wird über ein elektronisch stabilisiertes Netzteil betrieben. Das erzeugte Magnetfeld steht senkrecht auf dem Resonator und somit auch senkrecht auf den verwendeten Mikrowellen, so wie es die Bloch-Gleichungen voraussetzen. Bei den Messungen mit Ammoniak war die Resonanzfrequenz bei 9,323 GHz, dementsprechend wurde bei den Messungen ein Bereich von  $\pm 15$  mT um 335 mT abgefahren, wobei sich der Feldsweep von  $\pm 15$  mT an der Breite der Ammoniakspektren orientiert. Der Magnet wird über das computergestützte Programm gesteuert. Eine Hallsonde dient als Rückkopplung des Ist-Wertes für die Feldregelung.

### 3.2.7 Signalauslese und Lock-In-Verstärker

Um eine gute Signalauslese zu bekommen, wird in dieser ESR-Apparatur das Signal mit zwei Schottky-Dioden ausgelesen. Um das Signal weiter zu verbessern, wird außerdem noch das Lock-In-Verfahren benutzt, mit dem man Gleichspannungen, Wechselspannungen anderer Frequenz oder das Rauschen effizient wegfiltern kann. Somit wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert.

Wie schon beschrieben, wird im ESR-Spektrometer die Magnetisierung des Spinsystems gemessen. Da man aber nach Gleichung 2.41 sowohl einen dispersiven als auch ein absorptiven Beitrag bei der Messung erzeugt

 $(\chi = \chi' + i\chi'')$ , man aber nur den absorptiven Anteil  $\chi''$  braucht, muß der dispersive Anteil  $\chi'$  unterdrückt werden. Der absorptive Anteil ist proportional zu der Energie, die im Resonanzfall von der Probe aufgenommen wird. Da der dispersive Anteil um  $\frac{\pi}{2}$  zum absorptiven Anteil phasenverschoben ist, bietet sich die Möglichkeit an, den unerwünschten Teil durch eine Überlagerung zweier Wellen auszulöschen. Hierzu dient der Referenzarm. Dieser Arm hat genau die gleiche Länge wie der Meßarm auch. Zudem befindet sich am Referenzarm noch ein Phasenschieber, um die Phasenlage dieser Welle genau auf die Phasenlage der Meßwelle abzustimmen. Überprüfen kann man dies, in dem man die Anzeige der Phasenlage an der Elektronik-Box (siehe Abschnitt 3.1) auf Null abgleicht. Falls dem so ist, sind beide Phasen identisch. Durch eine phasengleiche Überlagerung von Meß- und Referenzwelle kann also der dispersive Anteil unterdrückt werden und man erhält nur noch den absorptiven Anteil.

Das Signal wird über zwei Schottky-Dioden detektiert. Dazu wir das ankommende Signal über ein "Magisches T" aufgeteilt, dabei wird eins der beiden Signale um 180° phasenverschoben. Somit wird an der ersten Diode das unveränderte Signal aufgenommen und an der zweiten Diode ein Signal detektiert, das um  $\pi$  phasenverschoben ist. An diesen Schottky-Dioden wird das ankommende Hochfrequenzsignal gleichgerichtet. Es bietet sich an, Schottky-Dioden zu verwenden, da sie im Vergleich zu pn-Dioden sehr schnell sind, da ihre Funktionsweise auf einem Majoritätsträgereffekt beruht. Die nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinie einer Schottky-Diode, die im Wesentlichen aus einem Metall-Halbleiter-Übergang besteht, kann in guter Näherung durch folgende Kennlinie beschrieben werden ([Sch99]):

$$i(t) = I_{SS} \left( \exp \frac{1}{u_t} u(t) - 1 \right) \quad \text{und} \quad U_T = \frac{nk_B T}{q}$$
(3.2)

Darin ist q die Elementarladung und n ein Zahlenfaktor zwischen 1 und 1,5, der den Idealitätsfaktor angibt.  $I_{SS}$  ist der Sättigungstrom, beim Arbeitspunkt ist  $i \gg I_{SS}$ .  $U_T$  wird auch Temperaturspannung genannt. Die Wechselsignale werden gleichgerichtet und anschließend hardwaretechnisch voneinander subtrahiert. Das neue Signal wird dem Lock-In-Verstärker zur weiteren Signaldetektion zugeführt. Durch die Subtraktion erhält man ein etwa doppelt so großes Signal und ein um die Hälfte verringertes Rauschen.



Abbildung 3.6: Lock-In-Prinzip. Phasenbeziehung zwischen der Magnetfeldmodulation und der Absorptionskurve (aus [Dah05]).

Damit der Lock-In-Verstärker die Signale entsprechend zuordnen kann und um das Rauschen weiter zu vermindern, muß das Absorptionssignal mit einer geeigneten Frequenz moduliert sein. Diese Modulation geschieht mit Hilfe der Helmholtzspule, die am Resonator angebracht ist. Diese erzeugt ein zum äußeren Magnetfeld parallel liegendes homogenes magnetisches Wechselfeld  $\delta B$ , dieses Feld hat nur eine kleine Amplitude. Diese Amplitude liegt in der Größenordnung von  $10^{-4} - 10^{-5}$  im Vergleich zum äußeren magnetischen Feld. Die Modulationsamplitude darf nicht zu groß gewählt werden, da sonst eine weitere Ursache für eine Linienverbreiterung bei der Messung vorliegen würde. Das modulierte ESR-Signal ist proportional zur Steigung der Absorptionskurve, siehe Abbildung 3.6. Das Vorzeichen ist über die Phase des aufmodullierten Signals festgelegt, somit kann man sowohl die aufsteigende, als auch die abfallende Flanke eindeutig bestimmen. Bei steigender Flanke, also positiver Steigung des Absorptionssignals, verläuft das modulierte ESR-Signal phasengleich zur Absorptionskurve. Bei fallender Flanke, also bei negativer Steigung, hat das modulierte Signal eine Phasenverschiebung von  $\pi$ . Dieser Unterschied macht sich bei der an den Schottky-Dioden gemessenen Gleichspannung bemerkbar.

Durch die Verwendung eines Lock-In-Verstärkers wird also nicht direkt die Absorptionskurve gemessen, sondern deren erste Ableitung. Typische Frequenzen der Modulationsfelder sind in der Größenordnung zwischen 1 kHz und 100 kHz. Die verwendete Frequenz bei den Messungen mit dem ESR-Kryostat waren während der gesamten Meßprogramme immer bei 100 kHz, obwohl man auch 10 kHz hätte wählen können. Zu beachten ist, daß die Modulationsamplitude nicht zu groß gewählt wird, da sonst Unterstrukturen, wie z. B. HFS, aufgrund von Modulationsverbreiterungen unter Umständen nicht mehr aufgelöst werden können. Die Modulationsamplitude sollte kleiner sein als  $\frac{1}{3}$  der Breite der aufzulösenden Strukturen.

Obwohl das differentielle Spektrum gemessen wird, ist dies kein Nachteil, da dieses sensitiver auf Steigungänderungen reagiert. Somit kann man den gemessenen Daten noch mehr Informationen entlocken.

# Kapitel 4

# Der ESR-Kryostat

Dieses Kapitel widmet sich dem ESR-Kryostat, welcher als kryotechnische Erweiterung des ESR-Spektrometers temperaturabhängige Messungen erlaubt. Der Kryostat der Firma Oxford Instruments GmbH ist als Kaltfinger ausgelegt und kann mit flüssigem Helium im Temperaturbereich von 4 K bis Raumtemperatur, sowie mit flüssigem Stickstoff, dann im Temperaturbereich von 77 K bis Raumtemperatur, kontinuierlich betrieben werden. Im folgenden Abschnitt wird zunächst der prinzipielle Aufbau sowie die Funktionsweise des Kryostaten vorgestellt. Im Anschluß daran gibt Abschnitt 4.2 detaillierte Beschreibungen des Kaltfahrprozesses, der Probenwechsel sowie der Temperaturregelung.

## 4.1 Aufbau und Funktionsweise

Der ESR-Kryostat funktioniert mit einem Gegenstromprinzip. Eine schematische Skizze ist in Abbildung 4.1 dargestellt Das ankommende Helium bzw. der Stickstoff wird direkt mit einem dünnen Röhrchen in den Wärmetauscher geleitet, um dort einen kleinen Vorrat an Flüssigkeit zu haben. Von dort gelangt das Helium bzw. der Stickstoff durch ein weiteres Röhrchen, welches am oberen Ende des Wärmetauschers angebracht ist, zur Probe. Die andere Seite des Röhrchens reicht in den Wärmetauscher hinein, bis fast auf den Boden. Das Gas umströmt die Probe und kühlt diese dann ab. Anschließend wir das Gas zurück in den Wärmetauscher gesaugt. Von hier geht ein weiteres Röhrchen in den Seitenarm zurück. Ab hier gelangt das Gas durch die Transferleitung und strömt dann durch einen Kunststoffschlauch in den Gasdurchflußkontroller (siehe Abbildung 4.2). Mit dem Gasdurchflußkontroller kann man den Druck im System einstellen. Dies geschieht über eine Handschraube. Den Druck im System kann man an einem Manometer ablesen.



Abbildung 4.1: Schematische Skizze des ESR-Kryostaten.

Rechts neben dem Manometer befinden sich zwei einzelne Gasdurchflußmesser. Die erste Anzeige gibt den Stickstoffdurchfluß in l/min an und die zweite den Durchfluß von Helium in l/h an. Die Angabe der Heliumanzeige bezieht sich auf den Verbrauch von flüssigem Helium. Je nach dem ob man mit Stickstoff oder Helium kaltfährt, muß man entweder die eine oder die andere Anzeige beobachten.

An den Gasdurchflußkontroller ist die GF3-Pumpe angeschlossen, diese sorgt



Abbildung 4.2: Foto des Gasdurchflußkontrollers. Mit ihm wird der Verbrauch von Helium bzw. Stickstoff abgeschätzt. Außerdem läßt sich hiermit auch der Druck im ESR-Kryostat regeln.

dafür, daß ein stetiger Gasstrom vorliegt und somit auch Helium und Stickstoff aus dem Dewar in den ESR-Kryostat gelangt, um diesen abzukühlen. Die GF3-Pumpe steht hinter der Stromversorgung des Magneten auf dem Boden. Mit ihr können Drücke innerhalb des Systems von weniger als 150 mbar erreicht werden, falls nicht zu viel Flüssigkeit im ESR-Kryostat verdampft. Innerhalb der Transferleitung fungiert das Heliumgas bzw. das Stickstoffgas zur Kühlung, damit das ankommende flüssige Helium bzw. der flüssige Stickstoff sich nicht zu schnell erwärmt. In Abbildung 4.3 ist eine schematische Skizze des Gasverlaufes dargestellt. Abbildung 4.5 zeigt ein Foto des ESR-Kryostaten. Innerhalb des schwarzen Zylinders befinden sich der Wärmetauscher, die Kabel und die Röhrchen der Helium- bzw. Stickstoffzuführung, wie in der Skizze 4.1 dargestellt. Auf der rechten Seite schließt sich



Abbildung 4.3: Der Gasverlauf für den ESR-Kryostat.



Abbildung 4.4: Foto vom ESR-Kryostat der Firma Oxford im geöffneten Zustand. Im Hintergrund sieht man den Heliumdewar.

der Arm für den Anschluß der Transferleitung an. In diesen Arm schiebt man zum Kaltfahren die Transferleitung vorsichtig hinein. Auf dem Foto 4.5 kann man ganz gut erkennen, daß das vorsichtig gemacht werden sollte, da die Röhrchen recht klein und dünnwandig sind und somit leicht beschädigt werden können. Auf der anderen Seite des schwarzen Zylinders befinden sich die Kabel mit den Anschlüssen für die Heizung und die Temperaturauslese. Oberhalb des Wärmetauschers sieht man den Rechteckresonator und im Anschluß daran den Probeneinlaß mit dem Kopfstück. Zwischen dem Wärmetauscher und der Probe befindet sich die Heizung. Diese wird über ein externes Gerät bedient, mit dem die Heizspannung eingestellt werden kann. Innerhalb des Resonators und etwas unterhalb der Probe ist noch eine Seite des Thermoelements befestigt, dieses wird für die Temperaturauslese gebraucht. Die andere Seite des Thermoelements ragt an der Seite des Zylinders heraus. Dieses blaue Kabel muß während der gesamten Messung in flüssigen Stickstoff eingetaucht werden, da sonst die Temperaturanzeige falsche Werte liefert und somit die Temperatur weder manuell noch automatisch geregelt



Abbildung 4.5: Nahansicht des geöffneten ESR-Kryostaten.

werden kann. Bei einer Messung wird die zu untersuchende Probe mittig im Resonator platziert. Am besten geschieht dies über ein dünnes Glasröhrchen, das durch das Kopfstück gesteckt wird und vorsichtig bis zum Anschlag in den ESR-Kryostat geschoben wird. Es ist dabei darauf zu achten, daß die Schraube am Kopfstück fest genug angedreht ist, damit nicht Luft aus der Umgebung zwischen Glasröhrchen und der Schraube in den ESR-Kryostat gelangt und somit die Messung erschwert oder sogar verhindert. Durch das Anschrauben der Schraube wird eine dünne Metallscheibe auf einen O-Ring gedrückt. Dieser wir zusammengedrückt und dichtet dann das Glasröhrchen gegen die Laboratmosphäre ab, so daß keine Luft in den ESR-Kryostat gelangen kann. Vor dem Kaltfahren muß das Isoliervakuum des Kryostaten gepumpt werden. Dies geschieht über den Seitenarm. Die Pumpen werden am Ventil angeschlossen und angestellt. Durch Öffnen des Ventils werden der seitliche Arm, der schwarze Zylinder und das doppelwandige Glasröhrchen im Probeneinlaß evakuiert und dadurch thermisch von der Umgebung isoliert.

# 4.2 Kaltfahren, Probenwechsel und Temperaturkontrolle

Im nächsten Abschnitt wird ganz kurz zusammengefaßt, wie man den ESR-Kryostaten kaltfährt. Hierbei muß man zwischen dem Kaltfahren mit flüssigem Helium und flüssigem Stickstoff unterscheiden, da man bei Stickstoffbetrieb auf mehr Einzelheiten achten muß als bei Heliumbetrieb. Innerhalb der Abschnitte wird auch noch auf die Möglichkeit der Temperaturregelung eingegangen und es wird das Potential dieser Regelung dargestellt. Ganz zum Schluß wird noch auf die Prozedur des Probenwechsels eingegangen.

Vor dem Kaltfahren sollte man überprüfen, ob man den Resonator bei Raumtemperatur abstimmen kann. Falls bei Raumtemperatur überhaupt keine Abstimmung möglich ist, auch wenn man das Koppelloch sehr stark verdreht, dann ist dies ein Zeichen dafür, das flüssiges Wasser im Resonator ist. Dieses muß beseitigt werden, um überhaupt eine Messung durchführen zu können. Dieses Wasser kann man nur entfernen, wenn man den ESR-Kryostat ganz auseinanderbaut und das Wasser mit der Hand und einem Stückchen Papier abtrocknet. Anschließend ist es angebracht, die einzelnen Bauteile vorsichtig mit einem Fön trocken zu fönen. Falls man den Resonator abstimmen kann, kann man den ESR-Kryostat, wie im Folgenden beschrieben, kaltfahren.

## 4.2.1 Heliumbetrieb

Um den Kryostaten kaltzufahren muß man ganz vorsichtig den Fuß der Transferleitung mit etwas geöffnetem Nadelventil in den Heliumdewar einbringen. Dabei sollte der Dewar mit einem Schlauch an die Heliumrückführung angeschlossen sein, da beim Abkühlungsprozeß recht viel Helium vom flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeht. Den Schlauch der Heliumrückführung sollte man nach Möglichkeit nicht berühren, da er recht schnell vereist und man sich somit schnell Erfrierungen zuziehen kann. Das Nadelventil sollte etwas geöffnet sein, damit Heliumgas durch die Tansferleitung strömt und somit Wasser, das in der Luft ist, nicht in der Transferleitung ausfrieren kann. Außerdem sollte man darauf achten, daß das untere Stück Rohr der Tansferleitung fest angeschraubt ist, da sonst Luft und nicht flüssiges Helium aus dem Heliumdewar angesaugt wird. Wenn die Transferleitung im Heliumdewar ist, kann man das Nadelventil wieder schließen. Anschließend führt man den Kopf der Transferleitung vorsichtig in den ESR-Kryostat ein, damit er nicht verkantet und sich dadurch verbiegt. Anschließend schraubt man die Transferleitung fest. Wenn man zu unvorsichtig ist und den Kopf mit Gewalt in den ESR-Kryostat einbringt, dann kann es unter Umständen zu

einer Zerstörung des ESR-Kryostaten oder der Transferleitung kommen. Der Kopf läßt sich ohne größere Kraftanstrengung in den ESR-Kryostat schieben und festschrauben. Nun steckt man den Kunststoffschlauch, der vom Gasdurchflußkontrollgerät kommt, auf den Nippel, der sich in der Nähe des Nadelventils der Transferleitung befindet (siehe Abbildung 4.3). Es ist angebracht das Isoliervakuum während der Messung ständig zu pumpen, da die Vakua im ESR-Kryostat und in der Transferleitung recht schnell schlecht werden, da sowohl im ESR-Kryostat als auch in der Transferleitung kleine Lecks vorhanden sind. Hierfür schließt man eine Turbopumpe mit vorgeschalteter Vorpumpe an die Anschlüsse der Vakuumventile des ESR-Kryostaten und der Transferleitung an. Die Vorpumpe wird angeschaltet und anschließend die Turbopumpe hinzugeschaltet. Man wartet ab, bis der Druck auf unter  $7 \cdot 10^{-3}$  mbar gefallen ist. So kann man schon mal testen, ob die Anschlüsse und Wellschläuche dicht sind und die O-Ringe noch in Ordnung sind. Wenn man diesen Druck nicht innerhalb kürzester Zeit erreicht, sollte man die Schläuche und O-Ringe auf Beschädigungen überprüfen. Im Fall einer Beschädigung sollten die beschädigten Bauteile ausgetauscht werden.

Falls der Druck erreicht wurde, öffnet man ganz vorsichtig ein Vakuumventil nach dem anderen und wartet wieder ab, bis der Druck gefallen ist. Innerhalb von 20 - 30 Minuten sollte der Druck innerhalb des Systems auf  $< 5 \cdot 10^{-3}$ mbar gesunken sein. In der Zwischenzeit kann man die Temperaturregelung einschalten und die eine Seite des Thermoelements (das blaue Kabel), welches am ESR-Kryostat angeschlossen ist, in flüssigen Stickstoff eintauchen. Die Regelung müßte nach wenigen Sekunden die Raumtemperatur in Kelvin anzeigen. Es ist angebracht, die Druckluft anzustellen, die durch einen Kunststoffschlauch in den Hohlleiter gelangt. Über diesen Hohlleiter gelangt die Luft in den Resonator. Die Druckluft sorgt dafür, daß kein Wasser im Resonator kondensiert und somit ein Abstimmen unmöglich macht. Wenn der Druck erreicht wurde, kann die GF3-Pumpe eingeschaltet werden. Am Gasdurchflußkontroller sollte nun die Kontrollschraube geöffnet werden. Die Druckanzeige sollte sich nun bei 150 - 200 mbar einpendeln. Falls dem nicht so ist, muß man die Anschlüsse kontrollieren und überprüfen ob der Probeneinlaß mit der entsprechenden Kappe fest verschlossen ist. Als nächstes kann das Nadelventil an der Transferleitung mit sechs Umdrehungen geöffnet werden. Innerhalb weniger Minuten sollte am Gasdurchflußkontroller ein kleiner Ausschlag zu beobachten sein, falls kein Ausschlag zu beobachten ist, sollte man noch mal überprüfen, ob die Druckkontrollschraube geöffnet und genügend Helium vorhanden ist. Falls genügend Helium vorhanden und die Schraube geöffnet ist, bleibt nicht anderes übrig, als die Transferleitung noch mal auszubauen, aufwärmen zu lassen und anschließend die Transferleitung noch mal neu einzubauen, da die Vermutung nahe liegt, daß Wasser in der Transferleitung kondensiert und festgefroren ist. Nun sollte der Luftauslaß der Pumpe an die Heliumrückführung angeschlossen werden, damit das Heliumgas zurückgeführt und wieder verflüssigt werden kann. Beim Kaltfahren sollte man darauf achten, ob der Druck im ESR-Kryostat auf  $< 5 \cdot 10^{-5}$  mbar sinkt. Nach spätestens 30 Minuten sollte der Heliumdurchfluß auf über 1,5 l/h angestiegen sein. Nach 40 - 60 min ist die Grundtemperatur von unter 4,2 K erreicht. Nach weiteren 10 - 15 Minuten, die man abwarten sollte, damit der ESR-Kryostat richtig durchgekühlt ist, dreht man das Nadelventil soweit zu, daß die Temperatur gerade noch konstant bleibt und nicht wieder ansteigt. Falls sich die Temperatur kontinuierlich erhöht, muß man das Nadelventil etwas weiter öffnen, damit die Temperatur wieder fällt und sich bei einem konstanten Wert einpendelt. Das beste Resultat wurde mit einer Nadelventilstellung zwischen 0,2 - 0,4 Umdrehungen erreicht. Die ankommende Menge an Helium reicht dann gerade noch aus, um die Temperatur bei unter 4 K zu belassen.

Wenn man diese Einstellung gefunden hat, kann man sich an die Temperaturregelung begeben. Ein Foto der Temperaturregelung ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Als erstes muß man die beabsichtigte Tem"peratur am



Abbildung 4.6: Auf diesem Foto ist der Temperaturregler abgebildet. Mit diesem läßt sich die verwendete Heizspannung einstellen.

Tem"peraturkontroller mit der Set Taste und den Raise / Lower Tasten einstellen. Anschließend müssen die Werte für Proportional band (P), Integral action time (I) und Derivative action time (D) für die am nächsten liegende Temperatur, die man einstellen möchte, aus der mitgelieferten Anleitung oder aus Tabelle 4.1 abgelesen und eingestellt werden. Dies geschieht wieder über die Tasten P, I oder D und der Tasten Raise / Lower. Man drückt auf die Taste, deren Einstellung verändert werden soll, gleichzeitig betätigt man die Taste Raise oder Lower, um den entsprechenden Zahlenwert anzupassen. Anschließend stellt man die Heizspannung mit Manual und Raise / Lower

T(K)	Stab.	Druck (mbar)	Gasfluß (l/h)	P	Ι	D	Heizung $(V)$
3,7	$\pm 0,1$	550	1,6	-	-	-	-
4,2	$\pm 0,1$	515	1,5	-	-	-	-
5,0	$\pm 0,1$	500	1,4	50	1	0	1,8
10,0	$\pm 0,1$	425	1,1	50	1	0	4,1
80,0	$\pm 0,1$	240	< 0, 5	15	$^{2,5}$	0,5	9,5
150,0	$\pm 0,1$	220	< 0, 5	15	2,5	0,5	10,1
300,0	$\pm 0,1$	220	< 0, 5	15	$^{2,5}$	0,5	19,5

Tabelle 4.1: Herstellerangaben für den Betrieb des ESR-Kryostaten mit flüssigem Helium. Bei 3,7 K und 4,2 K wird die Temperatur nur über die Transferleitung geregelt. Die Gasflußanzeige gibt den Verbrauch von flüssigem Helium an.

auf eine etwas höhere Spannung ein, als in der Anleitung bzw. in Tabelle 4.1 vorgegeben. Nach wenigen Sekunden sollte die Temperatur langsam ansteigen. Außerdem muß man am Nadelventil die Heliumzufuhr und den Druck innerhalb des Systems mit der Druckeinstellschraube so einstellen, daß diese Werte ungefähr mit den Werten in der Anleitung bzw. mit den Werten in der Tabelle 4.1 übereinstimmen. Wenn man in die Nähe der Temperatur gelangt, die man erreichen und regeln möchte, empfiehlt es sich, die Heizspannung so zu verändern, daß die Temperatur nicht mehr so stark ansteigt, bzw. wieder leicht fällt. Nun kann man auf den Knopf Auto drücken und das Kontrollgerät übernimmt die Arbeit und regelt die Temperatur automatisch innerhalb kurzer Zeit auf den eingestellten Wert ein. Mit Helium ist laut Herstellerangabe eine Temperaturregelung von der Grundtemperatur bis zu 300 K möglich. Die Temperaturregelung regelt die Temperatur auf  $\pm 0, 1$  K genau.

#### 4.2.2 Stickstoffbetrieb

Im Grunde genommen funktioniert das Kaltfahren wie mit flüssigen Helium, bloß ein paar Kleinigkeiten sind zu beachten. Bei Stickstoffbetrieb wird der Luftauslaß an der Pumpe nicht an die Heliumrückführung angeschlossen, sondern einfach offen gelassen. Das Stickstoffgas wird an die Umgebungsluft abgegeben. Außerdem ist beim Abkühlen darauf zu achten, daß der Druck im System nicht unter 180 mbar fällt, da sonst Stickstoff im ESR-Kryostat ausfriert, was es unmöglich macht, den ESR-Kryostat abzukühlen und zu betreiben. Falls der Druck zu stark fällt, muß man die Schraube am Gasdurchflußkontroller etwas zudrehen und somit den Druck auf einen höheren

T(K)	Stab.	Druck (mbar)	Gasfluß $(l/min)$	P	Ι	D	Heizung $(V)$
80	$\pm 0,2$	150	3,4	15	2,5	0,5	15,3
100	$\pm 0,2$	150	$3,\!3$	15	2,5	0,5	16,2
150	$\pm 0,2$	150	3	15	2,5	$0,\!5$	$17,\!6$
200	$\pm 0,2$	150	3	15	2,5	0,5	18,5
250	$\pm 0,2$	145	2,8	15	2,5	0,5	19,4
300	$\pm 0,2$	145	2,6	15	2,5	0,5	20,2

Tabelle 4.2: Herstellerangaben für den Betrieb des ESR-Kryostaten mit flüssigem Stickstoff.

Wert einstellen. Außerdem sollte das Nadelventil nicht mehr auf- oder zugedreht werden, wenn einmal die richtige Einstellung für die Stickstoffzufuhr gefunden worden ist, womit die Grundtemperatur gerade noch gehalten werden kann. Die Temperaturregelung mit flüssigem Stickstoff ist nicht ganz so präzise wie mit Helium. Laut Herstellerangaben ist die Genauigkeit der Temperaturregelung auf nur  $\pm 0, 2$  K beschränkt. Unter 100 K wurde bisher noch keine gute Temperaturregelung verwirklicht. In diesem Bereich ist eine Messung mit Helium vorzuziehen. In Tabelle 4.2 sind die Herstellerangaben für den Betrieb mit flüssigem Stickstoff angegeben.

## 4.2.3 Probenwechsel

Am einfachsten läßt sich der Probenwechsel bei der Grundtemperatur bewerkstelligen. Dabei ist es das Beste, wenn man das Nadelventil wieder auf 6 Umdrehungen öffnet und etwas Druck auf die Kanne gibt, damit flüssiges Helium bzw. flüssiger Stickstoff in den ESR-Kryostat gedrückt wird. Dieser Überschuß an Flüssigkeit wird gebraucht, um den ESR-Kryostat weiterhin kalt zu halten, auch wenn die Pumpe ausgeschaltet wird. Anschließend muß die GF3-Pumpe ausgeschaltet werden, damit nicht die angesaugte Umgebungsluft, die auch Wasserdampf enthält, in den ESR-Kryostat gelangt. Wenn man zu viel Druck auf den Helium-Dewar gibt, bildet sich eine dünne Eisschicht auf dem Resonator, dem Probeneinlaß und der Verschlußkappe. Dadurch ist es unmöglich, die Probe ohne Kraftanstrengung zu wechseln. Zwischen der Verschlußkappe und dem Probeneinlaß befindet sich ein O-Ring, der bei niedrigen Temperaturen fest wird und somit das Abziehen der Verschlußkappe verhindert. Bei ausgeschalteter Pumpe sollte die Anzeige am Gasdurchflußkontroller bis zum Anschlag in die Höhe schnellen, hieran kann man gut erkennen, daß genügend Helium oder Stickstoff in den ESR-Kryostat gelangt. Zudem hat es den Vorteil, wenn der ESR-Kryostat mit Überdruck betrieben wird, daß keine Luft in den ESR-Kryostat hineinfallen kann. Dadurch wird auch wieder vermieden, daß Wasser dort ausfriert und spätere Messungen behindert. Nun wird die alte Verschlußkappe abgezogen und die neue Verschlußkappe mit dem Glasröhrchen und der neuen Probe hineingeschoben. Diese Probe sollte mit Flüssigstickstoff vorgekühlt werden, um die Wärmebelastung im ESR-Kryostat möglichst gering zu halten und damit die Probe nicht zerstört wird.

#### Präparation der Probenröhrchen

Um die Probe in das Glasröhrchen einzubringen, ist es angebracht, einen anderen Kopf zu nehmen und ein leeres Glasröhrchen in diesen hineinzustecken. Anschließend kühlt man dieses in einem Bad aus flüssigem Stickstoff ab und bringt vorsichtig die Probe in das Glasröhrchen ein. Damit die Probe nicht zu warm wird, sollte dieses unter flüssigem Stickstoff vollzogen werden. Man kann noch einen kleinen, vorgekühlten Kunststoffschlauch in das Glasröhrchen stecken und die Probe bis zum unteren Ende durchschieben, damit kann man unterbinden, daß die Probe aufschwimmt. Anschließend zieht man das obere Ende des Glasröhrchens mit dem Kopf aus der Thermoskanne heraus. Dabei ist darauf zu achten, daß die Probe weiterhin unter flüssigem Stickstoff verbleibt. Nun fönt man den Kopf wieder warm, damit man das Glasröhrchen im Kopf verschieben kann.

Beim Wechsel sollte man darauf achten, daß die Probe entsprechend ihrer Temperaturstabilität nicht zu lange der Umgebungstemperatur ausgesetzt ist. Außerdem ist es angebracht, das Glasröhrchen mit der Probe langsam in den ESR-Kryostat einzubringen, da sonst innerhalb des ESR-Kryostaten ein sehr dünnes Glasröhrchen zerstört werden kann. Um dieses Glasröhrchen zu tauschen, muß man den ESR-Kryostat auseinanderbauen. Dafür muß man auch das Isoliervakuum fluten, dadurch verlängert sich die nächste Abkühlphase deutlich, da man erst das Isoliervakuum neu pumpen muß. Das Glasröhrchen mit der Probe schiebt man vorsichtig bis zum Anschlag in den ESR-Kryostat und schraubt dann die Schraube am Kopf fest. Nach dem erfolgreichen Wechsel kann die GF3-Pumpe wieder eingeschaltet und das Nadelventil auf die ursprüngliche Einstellung gedreht werden. Eventuell muß man die Nadelventileinstellung etwas verändern, da durch die Probe eine andere Wärmebelastung vorliegen kann. Anschließend kann man die Messung mit der neuen Probe fortsetzen. Es ist zu empfehlen, sofort nach dem Einbringen des Röhrchens die ersten Messungen zu starten, da beim Probenwechsel genügend Fehler auftreten können, wodurch die Zentren in der Probe zerstört werden können.

# Kapitel 5

# ESR-Messungen und Ergebnisse

Im nun folgenden Kapitel wird auf die Messungen eingegangen, die mit der beschriebenen Apparatur durchgeführt wurden. In den ersten vier Abschnitten wird gezeigt, daß der ESR-Kryostat sehr gut zur Untersuchung von Targetmaterialien zu gebrauchen ist. Dabei wird kurz auf die gemessenen Targetmaterialien eingegangen. Im dritten Abschnitt geht es um ausführliche Messungen am Ammoniak  $(NH_3)$ , in denen versucht wurde, die kritische Temperatur zu finden, bei der die strahleninduzierten Radikale verschwinden. Anschließend folgt die Studie am <sup>15</sup>ND<sub>3</sub>. Außerdem wird noch Ammoniak  $(NH_3)$  betrachtet, das auf über 125 K erwärmt und anschließend abgekühlt wurde.

## 5.1 Messungen bei Raumtemperatur

Die ersten Testmessungen mit dem Rechteckresonator und dem ESR-Kryostat wurden bei einfachen und unkomplizierten Bedingungen, also bei Raumtemperatur, durchgeführt. Hierdurch sollte sichergestellt werden, daß mit dieser Kombination Messungen möglich sind, die physikalisch vernünftige und aussagekräftige Ergebnisse liefern. Hierfür kamen Standardproben bei Raumtemperatur zum Einsatz. Es handelte sich um Kohle und DPPH. Diese Spektren sind in Abbildung 5.1 und in Abbildung 5.2 dargestellt. Es wurden die wohlbekannten Linienformen bei einem guten Signal-Rausch-Verhältnis, besonders bei DPPH, aufgenommen. Somit kann man sagen, daß sich der Rechteckresonator mit dem ESR-Kryostat zur Untersuchung von paramagnetischen Elektronen eignet. Das Spektrum für DPPH wurde mit folgenden Einstellungen aufgenommen: Mikrowellenfrequenz: 9,326 GHz,  $B_0 = 335$  mT  $\pm 5$  mT, Mikrowellenleistung: 5  $\mu$ W. Für Kohle kamen folgende Einstellungen zum Tragen: Mikrowellenfrequenz: 9,320 GHz,  $B_0 = 335$  mT $\pm 2,5$  mT,



Abbildung 5.1: ESR-Spektrum von DPPH bei Raumtemperatur. Das Spektrum zeigt die bekannte schmale Linienform und ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis.

Mikrowellenleistung: 20  $\mu$ W.

## 5.2 Messung von H-Butanol mit Porphyrexid bei 77 K

Der nächste Schritt bestand nun darin, die Temperatur von 77 K (Flüssigstickstofftemperatur) zu erreichen und zu halten. Dafür wurde der ESR-Kryostat zunächst mit flüssigem Stickstoff und nicht mit flüssigem Helium betrieben. Nach kleineren Schwierigkeiten konnte die "Grundtemperatur" erreicht werden. Für die Testmessungen bei 77 K wurde mit Porphyrexid dotiertes Butanol verwendet. Dieses Butanol wird in Form kleiner Kügelchen (Durchmesser 1-2 mm) unter flüssigem Stickstoff in einem Stickstoffdewar aufbewahrt. Das Ziel war, diese Probe in den Kaltfinger einzubringen, ohne



Abbildung 5.2: ESR-Spektrum von Kohle, bei Raumtemperatur. Auch hier zeigt sich die wohlbekannte Linienform.

die Probe zu weit aufzuwärmen. Nach ein paar mißglückten Versuchen gelang es, die Probe ohne einen kritischen Temperaturanstieg zu wechseln. Anfangs wurde die Probe zu schnell warm, da im ESR-Kryostat zu wenig flüssiger Stickstoff vorhanden war. Dieses Problem wurde dadurch gelöst, daß etwas Druck auf den Stickstoffdewar gegeben und dadurch der ESR-Kryostat mit genügend Stickstoff gefüllt wurde, um die Probe auch während des Probenwechsels bzw. direkt danach ausreichend zu kühlen.

Als raumtemperaturstabiles Radikal eignet sich Porphyrexid für die chemische Dotierung von Butanol. Porphyrexid-dotiertes Butanol ist eines der "Standardtargetmaterialien" bei Experimenten, die ein Polarisiertes Target verwenden. Details zum Targetmaterial Butanol finden sich in [Har02]. Porphyrexid gehört zur Gruppe der Nitroxide. Das freie, paramagnetische Elektron wird durch eine nicht abgesättigte NO-Verbindung bereitgestellt, wie in Abbildung 5.3 dargestellt. Bei diesem Radikal liegt eine HFS-Aufspaltung vor, die dominiert wird von der Wechselwirkung mit dem direkt benachbarten Stickstoffkern. Bei höheren magnetischen Feldern zeigt sich auch noch eine



Abbildung 5.3: Die Molekülstruktur von Porphyrexid. Der Punkt steht für das paramagnetische Elektron.

im X-Band nicht auflösbare g-Anisotropie. Dieses kann man in [Hec04] nachlesen. Das gemessene ESR-Spektrum von Porphyrexid-dotiertem H-Butanol ist in Abbildung 5.4 dargestellt und zeigt ebenfalls die bekannten Linienformen. Dominant ist das HFS-Triplett von der Wechselwirkung mit dem direkt benachbarten Stickstoffkern, die Asymmetrie in der Linie rührt von der unaufgelösten g-Anisotropie her. Auch im Stickstoffbetrieb bei 77 K liefern die Messungen also physikalisch aussagekräftige Ergebnisse, die frei sind von Artefakten. Die Messung wurde mit folgenden Einstellungen durchgeführt: Mikrowellenfrequenz: 9,321 GHz,  $B_0 = 335$  mT  $\pm 10$  mT, Mikrowellenleistung: 5  $\mu$ W.

## 5.3 Messungen an Ammoniak

#### 5.3.1 Targetmaterial Ammoniak

Als nächstes wurde das Targetmaterial Ammoniak untersucht. Dieses Targetmaterial ist schwerer zu handhaben als chemisch dotiertes Butanol, da die Radikale schon bei Temperaturen zwischen 100 K und 150 K rekombinieren und somit nicht mehr für weitere Messungen zur Verfügung stehen. Außerdem ist die Schwierigkeit die, das Ammoniak bei Raumtemperatur gasförmig ist. Bei 195,75 K liegt der Schmelzpunkt. Ammoniak wirkt auf Haut und Schleimhäute (insbesondere auch auf die Augen) ätzend. Geschluckt ruft es blutiges Erbrechen mit heftigen Schmerzen und Lungenschäden hervor, unter Umständen mit tödlichem Ausgang. Ein Ammoniakgehalt der Luft von 1,5 bis 2,5  $\frac{g}{m^3}$  wirkt nach 30 bis 60 Minuten tödlich.



Abbildung 5.4: Gemessenes Spektrum von H-Butanol mit Porphyrexid bei 77 K.

Die verwendeten Proben wurden am 20 MeV-Linearbeschleuniger in Bonn mit Elektronen bestrahlt. Durch die Bestrahlung wird eine bestehende NH-Verbindung aufgebrochen und somit erhält man das paramagnetische Elektron durch die nun bestehende Verbindung  $\dot{N}H_2$ . Der größte Teil des Wasserstoffradikals  $\dot{H}$  und des Radikals  $\dot{N}_2H_3$  ist nicht stabil ([Mey84]) und wird später nicht mehr nachgewiesen. Das erste Anzeichen einer erfolgreichen Bestrahlung ist die violette Farbe der Kristalle. Die Ausgeprägtheit der Farbe ist abhängig von der Länge der Bestahlung und von der verwendeten Dosis. Es wurde sowohl das einfache Ammoniak <sup>14</sup>NH<sub>3</sub>, als auch die deuterierte Version <sup>14</sup>ND<sub>3</sub> präpariert. Außerdem existiert noch <sup>15</sup>ND<sub>3</sub>, das anstelle des "normalen" Stickstoffatoms, das seltene <sup>15</sup>N-Isotop beinhaltet. Die Proben wurden unter flüssigem Stickstoff über mehrere Jahre lang gelagert. Innerhalb dieser Zeit haben die NH<sub>3</sub>-Kristalle ihre violette Farbe verloren, sie erscheinen jetzt durchsichtig bzw. leicht matt. Lange Zeit ging man davon aus, daß die violette Farbe ein Anzeichen dafür ist, daß in der Probe noch paramagnetische Elektronen vorhanden sind, mit denen man DNP machen kann [Mey05]. Zu Testzwecken wurden die durchsichtigen Ammoniakproben in Bochum polarisiert. Dies war möglich, aber die getesteten Proben wiesen längere Aufbau- und Relaxationszeiten auf, als frisch bestrahltes Ammoniak [Rei05]. Da das alte, bleiche Targetmaterial weiterhin polarisierbar ist, kann es auch weiterhin als Targetmaterial verwendet werden. Die violette Farbe scheint auf andere Zentren (Farbzentren) hinzudeuten, die mit der Zeit verschwinden und auch nicht für die DNP relevant sind.

#### 5.3.2 Messung von Ammoniak bei 4 K

Als nächstes wurde das Ammoniak bei tiefen Temperaturen vermessen. Die gemessene Kurve ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Diese Abbildung ist mit den Messungen bei 335 mT und 77 K vergleichbar [Dah05]. Das Spektrum kann nur mit den Ergebnissen, die mit dem X-Band-Spektrometer bei 77 K gemacht wurden, verglichen werden, da bisher keine Ergenisse bei 4 K und 335 mT vorliegen. Im Heliumbetrieb bei 4 K liefern die Messungen auch wieder physikalisch aussagekräftige Ergebnisse, die mit den Messungen im X-Band-Spektrometer bei 77 K vergleichbar sind. Es wurden keine Temperatureffekte beim NH<sub>3</sub> beobachtet. Diese Messung wurde im ESR-Kryostat mit folgenden Einstellungen aufgenommen: Mikrowellenfrequenz: 9,323 GHZ,  $B_0 = 335 \ mT \pm 15 \ mT$ , Mikrowellenleistung: 10  $\mu$ W.

### 5.3.3 Temperaturabhängige Messung mit <sup>14</sup>NH<sub>3</sub>

Das Ziel der temperaturabhängigen Messung von Ammoniak bestand darin, daß untersucht werden sollte, ab welcher Temperatur der Radikalzerfall einsetzt. Aus diesem Grund wurde jeweils eine NH<sub>3</sub>-Probe in den ESR-Kryostat eingebracht und eine oder mehrere temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Die Proben wurden immer bei 4 K in den ESR-Kryostat eingebracht. Außerdem wurden die Temperaturen immer in aufsteigender Reihenfolge angefahren, ohne die Probe zwischendurch wieder abzukühlen. Im ersten Schritt wurden Messungen bei 4 K, 80 K, 90 K, 100 K, 110 K und 120 K durchgeführt. Bei 130 K konnte kein Spektrum mehr aufgenommen werden, da keine Radikale mehr vorhanden waren. Die jeweilige Temperatur wurde für mindestens 30 Minuten lang konstant gehalten. Während dieser Zeit wurde alle 5 Minuten ein Spektrum aufgenommen, dabei ist für jede Messung das Spektrometer neu abgestimmt worden, damit bei den Messungen immer die gleichen Rahmenbedingungen vorlagen. Bei dem Scan von 4 K bis 120 K sieht man, daß die Signalamplitude der Spektren mit steigender Temperatur immer kleiner wird. In den Abbildungen 5.6 bis 5.7 sind 4 ausgesuchte Spek-



Abbildung 5.5: Gemessenes ESR-Spektrum von Ammoniak bei 4 K.

tren bei 4 K, 80 K, 100 K und 120 K abgebildet. Diese Messungen wurden mit folgenden Einstellungen durchgeführt: Mikrowellenfrequenz: 9,323 GHZ,  $B_0 = 335 \ mT \pm 15 \ mT$ . Mikrowellenleistung: 10  $\mu$ W. Besonders auffallend ist, daß die Signalamplitude mit steigender Temperatur der Brillouin-Funktion entsprechend abfällt. Es gibt drei wesentliche Gründe für die Verringerung der Flächeneinheiten mit steigender Temperatur. Der erste Grund ist durch die thermische Polarisation oder auch TE-Polarisation der Elektronen bedingt, die mit Gleichung (1.10) berechnet werden kann. Als zweites kann noch eine Verringerung auf Grund der mit steigender Temperatur fallenden Sensitivität der Messungen vorliegen, da der Ohmsche Widerstand der entsprechenden Mikrowellenkomponenten mit der Temperatur anwächst. Darüber hinaus kann eine Verringerung der Flächeneinheiten auf den Verlust von Radikalen zurückzuführen sein. Dieser Effekt sollte durch die durchgeführten Messungen systematisch untersucht werden. In Abbildung 5.8 sind die gemessenen Flächeneinheiten bei 4 K, 20 K, 60 K, 80 K, 100 K, 105 K und 110 K gegen die entsprechende Temperatur aufgetragen. Zusätzlich zu den



Abbildung 5.6: Messungen von  $NH_3$  bei 4 K (oben) und 80 K (unten).



Abbildung 5.7: Messungen von  $\rm NH_3$  bei 100 K (oben) und 120 K (unten).



Abbildung 5.8: Flächeneinheiten von  $NH_3$  gegen die Temperatur aufgetragen. Es ist die Brillouin-Funktion eingezeichnet.

Werten für die Flächeneinheiten ist die Brillouin-Funktion eingezeichnte worden, diese ist mit einem Vorfaktor versehen worden und wurde damit an den Punkt bei 40 K angeheftet. Der Vorfaktor spiegelt die Sensitivität der ESR-Apparatur wieder. Man erkennt, daß die Verminderung der Flächeneinheiten mit der Brillouin-Funktion beschrieben werden kann. Bei den letzten beiden Meßpunkten kann man den einsetzenden Radikalzerfall erkennen, da die Punkte nach unten abweichen. Warum der erste Meßpunkt nicht auf der Kurve liegt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Vermutlich stimmte hier die angezeigte Temperatur von 4 K nicht exakt mit der am Ort der Probe überein, was im Bereich dieses steilen Abfalls einen deutlichen Effekt bedeuten würde.

Um den Beginn des Radikalzerfalls weiter einzugrenzen, wurde wieder eine Meßreihe durchgeführt. Hierbei wurden Messungen bei den Temperaturen 77 K, 100 K, 105 K, 110 K, 115 K, 120 K und 125 K durchgeführt. Es wurde alle 5 Minuten bei der eingestellten Temperatur eine Messung mit folgenden Einstellungen durchgeführt: Mikrowellenfrequenz: 9,324 GHZ,  $B_0 = 335 mT \pm 15 mT$ . Mikrowellenleistung: 10  $\mu$ W. Anschließend wurden die gemessenen Flächeneinheiten, die sich durch die zweimalige Integration der differentiellen Spektren ergeben, gegen die Zeit aufgetragen. Dieses Ergebnis



Abbildung 5.9: Temperaturscan von 77 K bis 125 K. Die gemessenen Flächeneinheiten sind auf die thermische Polarisation normiert.

ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Flächeneinheiten sind auf die thermische Polarisation normiert. Durch die Normierung auf die thermische Polarisation der entsprechenden Temperatur, kann der Effekt, der durch die thermische Polarisation entsteht, ausgeschaltet werden. Die Verminderung auf Grund des unterschiedlichen Ohmschen Widerstandes zeigt sich z. B. in der Differenz der 77 K- und 100 K-Daten, da hier definity noch kein Radikalzerfall vorliegt. Obwohl die Temperaturdifferenz zwischen 77 K und 100 K relativ hoch ist, variieren die Flächeneinheiten kaum. Diese geringe Variation läßt sich auf die Veränderung der Leitfähigkeit des Resonators und der Hohlleiter bei den unterschiedlichen Temperaturen zurückführen. Ab einer Temperatur von 100 K fallen die Flächeneinheiten zwischen den einzelnen Temperaturschritten, die nur noch 5 K betragen, schneller, als es zwischen 77 K und 100 K der Fall war. Ab einer Temperatur von 105 K kann man sogar erkennen, daß Radikale auch schon während der 30 minütigen Messung zerfallen. Dies kann man an den Steigungen der Geraden erkennen. Eine größere negative Steigung bedeutet einen höheren Radikalverlust. Je höher die Temperatur ist, desto



Abbildung 5.10: Langzeitmessung von Ammoniak bei 77 K

stärker negativ wird die Steigung und damit der Radikalverlust. Dies gilt aber nur bis 120 K. Bei 120 K nimmt die negative Steigung wieder etwas ab, d. h. es verringert sich auch der Radikalverlust. Es scheint sich eine "Restmenge" recht temperaturstabiler Radikale im Material zu etablieren, die relativ langsam weiter zerfallen bzw. rekombinieren. Die negativen Steigungen bei 77 K und 100 K können vernachlässigt werden, da eine Langzeitmessung verdeutlicht hat, das die Radikalkonzentration bei 77 K über mehrere Stunden lang stabil ist, siehe Abbildung 5.10. Diese negative Steigung bei 77 K (siehe Abbildung 5.9) könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Temperatur der betroffenen (d. h. gekühlten) Mikrowellen-Komponenten der am Ort der Probe (im Gasstrom) schon anliegenden neu eingestellten Temperatur nachläuft. Der Endpunkt bei einer Temperatur in Abbildung 5.9 entspricht nicht dem Anfangspunkt der nächsten Temperatur, da beim Anfahren der nächst höheren Temperatur eine Zeit von etwa 15 min vergeht. Während dieser Zeit setzt sich im kritischen Temperaturbereich natürlich der Radikalverlust fort, außerdem macht sich der "Sensitivitätseffekt" bei jedem Temperatursprung



Abbildung 5.11: Langzeitmessung mit Ammoniak bei 110 K und bei 115 K. Die Graphen sind sowohl auf die thermische Polarisation als auch auf die entsprechenden Flächeneinheiten bei 77 K geeicht.

im geringen Maße bemerkbar.

An diesen Ergebnissen kann man ganz gut erkennen, daß die Radikale nicht ab einer ganz bestimmten Temperatur verschwinden, wie es beim bestrahlten D-Butanol der Fall ist (siehe [Har02]), sondern dies über einen größeren Temperaturbereich verläuft. Anfangs verläuft der Radikalverlust langsamer, bei steigender Temperatur nimmt er stärker zu, bis er bei 120 K sein Maximum erreicht. Um zu verdeutlichen, daß mit höherer Temperatur mehr Radikale verschwinden, wurden zwei Langzeitmessungen mit verschiedenen Proben bei 110 K und 115 K gemacht. Damit man diese Ergebnisse miteinander vergleichen kann, wurde nicht nur wieder auf die thermische Polarisation normiert, sondern auch noch auf die gemessenen Flächeneinheiten bei 77 K. Diese Messungen sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Alle 5 min wurde eine Messung mit folgenden Einstellungen durchgeführt: Mikrowellenfrequenz: 9,326 GHZ,  $B_0 = 335 \ mT \pm 15 \ mT$ . Mikrowellenleistung: 10  $\mu$ W. Die Graphen wurden mit einer Exponentialfunktion der Form  $A_1 \cdot e^{-\frac{x}{t_1}} + y_0$  gefittet. Für die Zeitkonstante  $t_1$  bei 110 K erhält man 71,11 Minuten und für die Zeitkonstante bei 115 K erhält man 55,68 Minuten. Hieran erkennt man gut, daß bei höherer Temperatur ein höherer Radikalzerfall einsetzt. Zu beachten ist, daß die Exponentialfunktion nicht auf Null geht, da sowohl ein Offset  $y_0$ bei 110 K als auch bei 115 K vorliegt. Bei 110 K liegt er bei 295,2 und bei 115 K bei 247,8. Diese Zahlenwerte implizieren, daß nicht ab einer bestimmten Temperatur, wenn man lange genug wartet, alle Radikale verschwinden, sondern der Radikalverlust nach einer gewissen Zeit stagniert. Somit verschwinden die Radikale anscheinend "etappenweise". Es scheint also so, als ob mit jedem Temperaturschritt eine Gruppe von Radikalen mit einem entsprechenden "Bindungszustand" verschwindet, wohingegen andere, scheinbar "stärker gebundene" bei der Temperatur noch stabil sind. Bei 110 K sind nach 30 Minuten 5 % verloren gegangen, bei 115 K 15 %. Bei 120 K sind nach 30 Minuten weitere 23 % verschwunden.

#### 5.3.4 Abkühlen von $NH_3$ von 125 K auf 4 K

Im nächsten Abschnitt wird auf Beobachtungen eingegangen, die während der Messungen gemacht wurden. Nach Aufwärmen von <sup>14</sup>NH<sub>3</sub>-Proben auf Temperaturen höher als 115 K und anschließendem Abkühlen auf die Temperatur 4 K, hat sich jedes mal die Struktur der ESR-Linie stark verändert. Es ging soweit, daß die komplette HFS-Unterstruktur stark "ausgewaschen" ist, d. h. nicht mehr so prägnant, wie vor dem Aufwärmen. Bei 4 K wurde dann das in Abbildung 5.12 gezeigte Spektrum aufgenommen. Es handelte sich um die Probe, die bei der Langzeitmessung aus Abbildung 5.10 zum Einsatz kam. Bei 4 K wurde vorher das in Abbildung 5.13 gezeigte Spektrum aufgenommen. Man erkennt, daß die gesamte HFS-Unterstruktur nahezu verschwunden ist. Die Veränderungen weisen darauf hin, das sich die paramagnetischen Elektronen im Kristall neu gruppiert haben.



Abbildung 5.12:  $\rm NH_3$ auf 125 K erwärmt und anschließend abgekühlt auf 4 K



Abbildung 5.13:  $\rm NH_3$  bei 4 K zu Beginn der Messung.

## 5.3.5 Temperaturabhängige Messung mit <sup>15</sup>ND<sub>3</sub>

Im nun folgenden Abschnitt wird die temperaturabhängige Messung an  $^{15}ND_3$ dargestellt. Die Probe hat im Gegensatz zum <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> noch ihr violette Färbung. Sie wurde wieder bei 4 K in den ESR-Kryostat eingebracht. Anschließend wurde die Temperatur auf 77 K, 100 K, 110 K, 120 K, 130 K und 140 K erhöht. Wie auch bei den vorhergegangenen Messungen wurde die Temperatur von der tieferen zu höheren Temperatur angefahren und wieder für mindestens 30 Minuten konstant gehalten. Alle 5 Minuten wurde eine Messung mit folgenden Werten aufgenommen: Mikrowellenfrequenz: 9,326 GHZ,  $B_0 = 335 \ mT \pm 15 \ mT$ . Mikrowellenleistung: 10  $\mu$ W. Bei 77 K kann man an der Überlagerung der einzelnen Graphen deutlich erkennen, das hier über 30 Minuten keine nennenswerte Veränderung vorlag, siehe Abbildung 5.14. Ab 100 K bis 120 K ist eine deutliche Veränderung sichtbar. Einige Bereiche der ESR-Linie bleiben konstant, andere Bereiche werden kleiner und wieder andere Bereiche werden sogar über die gesamte Meßzeit etwas größer. Selbst bei einem Temperatursprung zur höheren Temperatur sind einige Bereiche angewachsen, obwohl eine höhere Temperatur eigentlich eine kleinere Signalamplitude erwarten läßt. Bei 120 K ist die ESR-Linie über der gesamten Meßzeit annähernd unverändert. Da einige Bereiche kleiner werden und andere konstnat bleiben, deutet dies darauf hin, daß die Zentren ihre Struktur ändern. Bei 120 K ist der eine Teil der Zentren verschwunden bzw. schon von der ursprünglichen zur neuen Struktur konvertiert. Nach den Graphen 5.14 bis 5.16 ist der erste Teil des Radikalzerfalls bzw. der Umgruppierung bei ca. 120 K abgeschlossen. Ab ca. 130 K verschwindet auch der zweite Teil der Radikale. Er setzt ganz langsam bei 130 K ein und wird bei 140 K deutlich schneller. Leider geht aus dem Graph bei 140 K nicht hervor, ob die Radikale vollends verschwinden oder eine ähnliche Charakteristik aufweisen wie beim NH<sub>3</sub>. Nach dem die Versuchsreihe abgeschlossen war, wurde die Probe wieder aus dem ESR-Kryostat entnommen. Zu dem Zeitpunkt waren noch einige Radikale in der Probe vorhanden. Während dieser Meßzeit hat die Probe ihre violette Farbe vollständig verloren, somit liegt die Vermutung nahe, daß die Radikale, die zuerst verschwunden sind, für die violette Farbe verantwortlich waren. Dies würde auch den Umstand erklären, warum beim <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> die violette Farbe schon bei Stickstofftemperaturen ausgeblichen ist, da vermutlich beim  ${}^{14}NH_3$  alles um ca. 20 K tiefer abläuft als beim  ${}^{15}ND_3$ . Um den Verlust der Radikale zu verdeutlichen, sind die Flächeneinheiten noch mal gegen die



Abbildung 5.14: Messungen von  $^{15}\mathrm{ND}_3$  bei 77 K (oben) und 100 K (unten).



Abbildung 5.15: Messungen von  $^{15}\mathrm{ND}_3$  bei 110 K (oben) und 120 K (unten).


Abbildung 5.16: Messungen von  $^{15}\mathrm{ND}_3$  bei 130 K (oben) und 140 K (unten).



Abbildung 5.17: Langzeitmessung von  ${}^{15}ND_3$  bei verschiedenen Temperaturen.

Zeit aufgetragen. Wie man der Abbildung 5.17 gut entnehmen kann, findet schon bei Temperaturen ab 100 K ein erheblicher Radikalzerfall statt. Er kommt bei ca. 120 K zum Erliegen und setzt dann wieder bei einer Temperatur oberhalb von 130 K ein. Das die Kurve zunächst auch noch bei 120 K fällt, liegt daran, daß vermutlich noch ein paar Radikale des vorhergegangenen Zerfalls rekombinieren. Innerhalb der ersten 5 Minuten war bei dieser Temperatur der größte Radikalverlust zu beobachten. Die Meßreihen bei 100 K, 110 K, 120 K und 140 K sind wieder mit der Exponentialfunktion der Form  $A_1 \cdot e^{-\frac{x}{t_1}} + y_0$  gefittet worden. Die Kurve bei 130 K wurde nur linear gefittet, da der Exponentialfit anhand der Abbildung 5.17 keinen Sinn macht. Bei dem Fit mit der Exponentialfunktion erhält man wieder einen Offset. Somit erhält man also auch für das  ${}^{15}ND_3$  das schon vom  ${}^{14}NH_3$  bekannte Bild: Die Radikale verschwinden nicht komplett bei einer kritischen Temperatur, sondern es verschwindet immer nur ein gewisser Anteil pro Temperatursprung. Damit alle Radikale verschwinden, muß man die Temperatur weiter erhöhen.

### Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Die Elektronenspinresonanz ist für die Untersuchung von Targetmaterialien ein wichtiges Hilfsmittel. Dieses Verfahren eignet sich sehr gut zur Untersuchung von paramagnetischen Elektronen in Targetmaterialien, die für die dynamische Nukleonenpolarisation (DNP) wichtig sind.

Bisher konnte man mit dem Festtemperatureinsatz die Targetmaterialien nur bei Raumtemperatur und Flüssigstickstofftemperatur untersuchen. Aus diesem Grund konnte man keine temperaturabhängigen Größen beobachten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein ESR-Kryostat der Firma Oxford in Betrieb genommen. Dieser ist eine Erweiterung für das bestehende ESR-X-Band-Spektrometer. Mit dem ESR-Kryostat ist es nun möglich im Temperaturbereich von 4 K bis zur Raumtemperatur Messungen durchzuführen. Außerdem kann man mit der Temperaturregelung jede beliebige Temperatur innerhalb dieses Bereiches anfahren und auf  $\pm 0, 1$  K regeln lassen. Zu dem wurde das Problem gelöst, wie man bestrahlte Targetmaterialien in den ESR-Kryostat einbringt, ohne die durch die Bestrahlung erzeugten paramagnetischen Zentren zu zerstören. Dies ist nur möglich, wenn sich die Proben beim Probenwechsel nicht zu stark erwärmen, da bei bestrahlten Targetmaterialien wie z. B. Ammoniak, im Gegensatz zu den chemisch dotierten Targetmaterialien, die paramagnetischen Zentren bei Temperaturen höher als 77 K verschwinden und somit nicht mehr zur Verfügung stehen. Aufgrund der Temperaturstabilität, die mit dem ESR-Kryostat erreicht wird, können in Zukunft auch Langzeitmessungen durchgeführt werden, um jetzige und zukünftige Targetmaterialien zu untersuchen und auch zu verbessern. Außerdem lassen sich temperaturabhängige Effekte beobachten und auch studieren, die wichtig sind für die Benutzung der Materialien an den entsprechenden Streuexperimenten. Mit Hilfe dieser Messungen kann man nun abschätzen, wie lange die Materialien höheren Temperaturen ausgesetzt werden dürfen, bis sich die Radikale verflüchtigen. Mit dem ESR-Kryostat ist es nun auch möglich, die Materialien im X-Band bei 4 K zu vermessen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das temperaturabhängige Verhalten von bestrahltem Ammoniak untersucht, um damit die Temperatur zu finden, bei der der Radikalzerfall einsetzt. Bei der temperaturabhängigen Untersuchung von  $NH_3$  hat sich gezeigt, daß die Radikale nicht bei einer bestimmten Temperatur zerfallen, sondern sich dieses über einen größeren Temperaturbereich (ca. 20 K) hinzieht. Der Radikalzerfall setzt bei einer Temperatur von 110 K ein. Bei 110 K sind nach 30 Minuten 5 % der Radikale verloren gegangen, bei 115 K sind es schon 15 %. Bei 120 K sind es innerhalb von 30 Minuten sogar 23 %. Bei 130 K sind sämtliche Radikale verschwunden. Einige Radikale scheinen temperaturstabiler zu sein als andere und somit läßt sich keine kritische Temperatur angeben, bei der alle Radikale sofort verschwinden. Außerdem hat sich gezeigt, daß sich die paramagnetischen Elektronen in den Proben, die höheren Temperaturen (110 K und höher) ausgesetzt waren, neu gruppieren, bevor sie vollständig verschwinden. Die ESR-Linienform hat nach der erneuten Messung bei 4 K einen anderen Kurvenverlauf aufgewiesen, als es vorher der Fall war. Bei der Messung wurde gezeigt, daß die HFS-Unterstruktur fast vollständig ausgewaschen ist. Dies kann nicht mit einer Drehung der Probe erklärt werden, da die Proben in dem Quarzglas-Probenröhrchen sind und durch einen Teflonschlauch fixiert werden. Außerdem ändert sich durch eine Drehung der Probe relativ zum äußeren Magnetfeld nur das Erscheinungsbild der anisotropen HFS, sie verschwindet nicht.

Bei  $ND_3$  hat sich gezeigt, daß schon bei einer Temperaturen von 100 K ein starker Radikalzerfall einsetzt. Dieser erste Zerfall kommt bei 120 K zum Erliegen. Ab 130 K setzt dann ein zweiter Zerfall ein. Dieser Zerrfall von paramagnetischen Zentren setzt sich fort, bis alle Zentren verschwunden sind. Augenscheinlich gibt es zwei verschiedene Sorten von paramagnetischen Zentren in der Probe. Dieses bestätigen auch die aufgenommenen Spektren. In diesen Spektren kann man gut erkennen, daß einige Bereiche kleiner werden. Andere Bereiche werden, auch beim Sprung zu einer höheren Temperatur, größer und dritte Bereiche bleiben konstant. Dieses zeigt deutlich, daß es bei der Temperaturerhöhung zu Umgruppierungen der paramagnetischen Elektronen kommt. Welcher Art diese Umstrukturierungen genau sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Hierzu bedürfte es einer systematischen und quantitativen Analyse der recht komplizierten ESR-Linienform. Nach den Messungen war die ursprünglich violette Farbe der ND<sub>3</sub>-Proben verschwunden und sie waren genauso farblos und transparent wie die NH<sub>3</sub>-Proben. Die Tatsache, daß die NH<sub>3</sub>-Proben ursprünglich (d. h. nach der Bestrahlung) ebenfalls die violette Färbung aufwiesen und diese nach Jahren der Lagerung unter Flüssigstickstoff verloren haben, läßt vermuten, daß der bei den Messungen am ND<sub>3</sub> beobachtete "erste Zerfall" im NH<sub>3</sub> schon während

der Lagerung bei 77 K durchlaufen wurde. Bei diesen Farbzentren handelt es sich jedoch nicht um die DNP-relevanten Zentren, da die farblosen  $NH_3$ -Proben nach wie vor polarisierbar sind.

Der Zerfall von  $ND_3$  zeigte also das Verhalten, das auch beim  $NH_3$  zu beobachten war, aber alles läuft bei ca. um 20 K höheren Temperaturen ab. Die Radikale zerfallen wieder nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern dies geschieht wieder über einen größeren Temperaturbereich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine kurzfristige Temperaturerhöhung von bestrahltem  $NH_3$  auf 110 K kein großes Problem darstellt, da hier innerhalb von 30 Minuten kaum Radikale zerfallen. Höhere Temperaturen und längere Aufwärmphasen müssen vermieden werden, da dann der Radikalzerfall zu groß ist.

Im Falle des  $ND_3$  verschwinden, nach dem oben gesagten, die DNP-relevanten Zentren vermutlich im "zweiten Zerfallsschritt", dann wäre eine kurzfristige Temperaturerhöhung auf 130 K unkritisch. Dies wäre jedoch in entsprechenden Polarisationsmessungen noch zu bestätigen.

## Anhang A

# Theorie zur Feldverteilung im Rechteckresonator

Im folgenden Kapitel wird auf die Feldverteilung in einem rechteckigen Resonator eingegangen. Ich beziehe mich bei meiner Betrachtung auf [Fli00]. Wenn ein Volumen mit einer metallischen Fläche begrenzt ist, sind innerhalb dieses Volumes nur bestimmte Eigenschwingungen des elektromagnetischen Feldes möglich. Sie müssen der Rahmenbedingung genügen, die durch die Metallwände gegeben sind. In diesem Fall spricht man von einem Hohlraumresonator.

Da die Elektronen im Metall frei verschiebbar sind, verschwindet die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes an den Metallwänden:

$$\vec{t} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \tag{A.1}$$

Da aber das Gesetz von Faraday rot  $\vec{E} = -\vec{B} = i\omega\vec{B}$  gilt, induziert ein magnetisches Wechselfeld ein zu  $\vec{B}$  senkrechtes, elektrisches Feld. Da aber Gleichung A.1 gelten muß, setzt dies voraus, daß die Normalkomponente des magnetischen Feldes auch verschwindet:

$$\vec{n} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \tag{A.2}$$

Man geht hier von idealisierten Bedingungen aus, da die elektromagnetischen Felder normalerweise etwas in das Metall eindringen und zu Ohmschen Verlusten führen. Das Eindringen der Felder in das Metall führt zu einer Dämpfung der Welle oder der Schwingung. Dies hat auch zur Folge, daß die Tangentialkomponente bzw. die Normalkomponente nicht identisch Null sein kann. Eine Verallgemeinerung auf zeitabhängige Felder ist möglich, falls die Frequenzen nicht zu hoch sind. Die Ladungsträger können sich innerhalb der kurzen Zeit nicht genügend verschieben und somit sind die Bedingungen (A.1) und (A.2) nicht mehr gut genug erfüllt. Für Radiofrequenzen kann man diese Bedingungen noch als gegeben ansehen, aber zum Beispiel im ultravioletten Bereich sind Metalle transparent und somit kann man den hier betrachteten Weg nicht einschlagen. Man geht von den einfachen Maxwellgleichungen im SI-System aus:

(Gauß) div 
$$\vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$$
  
div  $\vec{B} = 0$   
(Faraday) rot  $\vec{E} = -\vec{B}$   
(Ampère) rot  $\vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \varepsilon_0 \dot{\vec{E}}$  (A.3)

Da sich im Resonator keine Ladungen ( $\rho = 0$ ) und Ströme ( $\vec{J} = 0$ ) befinden, gelten dort die freien Maxwellgleichungen, die man direkt aus den Maxwellgleichungen (A.3) ableiten kann:

Als nächstes geht man von der Gleichung  $\Delta \vec{E} = -\text{rot rot} \vec{E} + \text{grad div} \vec{E}$  aus. Durch Einsetzen der Gleichungen A.4 und anschließendem Umstellen erhält man:

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \tag{A.5}$$

Ganz analog kann man dies auch für  $\Delta \vec{B}$  berechnen und erhält dann:

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \tag{A.6}$$

Diese beiden Wellengleichungen können die Maxwellgleichungen nicht ersetzen, da das magnetische und das elektrische Feld nach den Gleichungen A.4 nicht voneinander unabhängig sind. Als nächstes muß man Lösungen finden, die diesen Randbedingungen genügen (Gleichung A.1 und Gleichung A.2). In unserem Fall ist die Lösung von der Geometrie, d. h. von den metallischen Wänden des Resonators abhängig. Um zu einer Lösung zu kommen, setzt man mit einem Separationsansatz in kartesischen Koordinaten an. Für die x-Komponente von  $\vec{E} = \sum_i E_i \hat{e}_i$  lautet der Separationsansatz:

$$E_x(x, y, z, t) = f(x)g(y)h(z)T(t)$$
(A.7)

Diesen Ansatz setzt man in Gleichung A.5 ein, rechnet die einzelnen Summen aus und stellt dann wie gewohnt um und erhält dann zum Schluß:

$$\frac{f''}{f} + \frac{g''}{g} + \frac{h''}{h} - \frac{1}{c^2}\frac{\ddot{T}}{T} = 0$$
 (A.8)

Die Striche in der Gleichung stehen jeweils für eine räumliche Ableitung in der jeweiligen Raumrichtung und jeder Punkt in der Gleichung steht für eine zeitliche Ableitung. Da die einzelnen Komponenten nur von einer Koordiante abhängen, muß jeder einzelne Summand eine Konstante ergeben.

$$\frac{f''}{f} = -k_1^2, \quad \frac{g''}{g} = -k_2^2, \quad \frac{h''}{h} = -k_3^2, \quad \frac{T''}{T} = -\omega^2$$
(A.9)

Diese Konstanten müssen die Separationsbedingung A.8 erfüllen, also muß gelten:

$$\omega^2 = c^2 (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) \tag{A.10}$$

Es gibt verschiedene Ansätze für eine Lösung der Gleichungen A.9. Explizit hingeschrieben für f(x):

$$f(x) = \begin{cases} \sin(k_1 x + \alpha_1) & \text{oder} \\ \sin(k_1 x), \ \cos(k_1 x) & \text{oder} \\ exp(\pm i k_1 x) \end{cases}$$
(A.11)

Für die Lösung der Gleichung für f, g und h verwenden wir die erste Form. Für die Zeit T setzen wir eine Lösung der Form  $Re A \exp(-i\omega t)$  mit  $\omega > 0$  und einer komplexen Amplitude A an. Somit können wir die allgemeine Lösung formulieren zu:

$$E_1 = Re \left[ C_1 \sin(k_1 x + \alpha_1) \sin(k_2 y + \alpha_2) \sin(k_3 z + \alpha_3) \exp(-i\omega t) \right] \quad (A.12)$$

Als Resonator betrachten wir einen Quader, dessen Wände aus Metall sind. Somit ergibt sich für die Abmessungen des Resonators:

$$0 \le x \le L_1$$
  $0 \le y \le L_2$   $0 \le z \le L_3$  (A.13)

Als nächstes betrachtet man die x-Komponente des Resonators und berechnet dafür die Lösung, die den Randbedingungen A.1 genügt. Für die x-Komponente  $E_1(x, y, z, t)$  des elektrischen Feldes im Resonator sind die Wände bei  $y = 0...L_2$  und  $z = 0...L_3$  die tangentiale Komponente und somit wird die Randbedingung zu

$$E_1(x, y, 0, t) = E_1(x, y, L_3, t) = E_1(x, 0, z, t) = E_1(x, L_2, z, t)$$
(A.14)

Nun betrachtet man die Komponente der allgemeinen Lösung  $E_1 \propto h(z) = \sin(k_3 z + \alpha_3)$  und setzt dafür die Randbedingung A.14 ein und erhält  $\alpha_3 = 0$  heraus. Damit der Sinus-Term auch für  $z = L_3$  verschwindet, setzt man

$$k_3 = \frac{n\pi}{L_3}$$
 mit  $n = 0, 1, 2, 3, ...$  (A.15)

Negative n-Werte müssen nicht berücksichtigt werden, da sie nur ein anderes Vorzeichen in der Amplitude ergeben. Für die zweite Bedingung  $E_1 \propto g(y) = \sin(k_2y + \alpha_2)$  erhält man wieder, nach dem wir die Randbdingungen A.13 eingesetzt haben, für das  $\alpha_2 = 0$  und für  $k_2 = \frac{m\pi}{L_2}$ . Diese Randbedingungen schränken das f(x) in  $E_1$  nicht ein. Somit kann man allgemein schreiben:

$$E_1 = C_1 f(x) \sin\left(\frac{m\pi y}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n\pi z}{L_3}\right) \exp(-i\omega t)$$
(A.16)

Diese Verfahren kann man auf die anderen beiden Komponenten übertragen und man bekommt dann heraus:

$$E_2 = C_2 g(y) \sin\left(\frac{l\pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n'\pi z}{L_3}\right) \exp(-i\omega' t) \tag{A.17}$$

$$E_3 = C_3 h(z) \sin\left(\frac{l'\pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{m'\pi y}{L_2}\right) \exp(-i\omega'' t)$$
(A.18)

Da die Werte entkoppelt sind, wurden die einzelnen Seperationskonstanten durch Striche unterschieden. Für alle Seperationskonstanten muß gelten n, n', l, l', m, m' = 0, 1, 2, 3, ... Da neben A.5 und A.6 auch noch die Maxwellgleichung A.4 gelten muß, muß man noch die Divergenz des elektrischen Feldes betrachten:

div 
$$\vec{E} = C_1 f'(x) \sin\left(\frac{m\pi y}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n\pi z}{L_3}\right) \exp(-i\omega t)$$
  
+  $C_2 g'(y) \sin\left(\frac{l\pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n'\pi z}{L_3}\right) \exp(-i\omega' t)$   
+  $C_3 h'(z) \sin\left(\frac{l'\pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{m'\pi y}{L_2}\right) \exp(-i\omega'' t) = 0$  (A.19)

Diese Gleichung kann nur an allen Orten und zu allen Zeiten erfüllt sein, wenn gilt:

$$\omega = \omega' = \omega'', \qquad l = l', \qquad m = m', \qquad n = n'$$
 (A.20)

Außerdem muß für die abgeleiteten Größen gelten:

$$f'(x) \propto \sin\left(\frac{l\pi x}{L_1}\right), \quad g'(y) \propto \sin\left(\frac{m\pi y}{L_2}\right), \quad h'(z) \propto \sin\left(\frac{n\pi z}{L_3}\right) \quad (A.21)$$

Um eine Lösung der Gleichungen A.16 bis A.18 zu bekommen, muß man die abgeleiteten Größen A.21 noch einmal integrieren und man erhält dann  $f(x) \propto \cos\left(\frac{l\pi x}{L_1}\right)$ . Die anderen Größen können ganz analog bestimmt werden. Diese Lösungen setzen wir in A.16 bis A.18 ein, dabei faßt man die Integrationskonstante mit der bestehenden Konstante zusammen und benennt sie wieder mit dem alten Namen:

$$E_1 = C_1 \cos\left(\frac{l\pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n\pi z}{L_3}\right) \exp(-i\omega t) \quad (A.22)$$

$$E_2 = C_2 \sin\left(\frac{l\pi x}{L_1}\right) \cos\left(\frac{m\pi y}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n\pi z}{L_3}\right) \exp(-i\omega t) \quad (A.23)$$

$$E_3 = C_3 \sin\left(\frac{l\pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{L_2}\right) \cos\left(\frac{n\pi z}{L_3}\right) \exp(-i\omega t) \quad (A.24)$$

Es darf immer nur eine Wellenzahl gleich Null sein, da sich sonst  $\vec{E} = 0$  ergibt und somit verschwindet dann auch das magnetische Feld  $\vec{B}$ . Über die Werte von l, m und n kann man die Resonanzfrequenzen des Resonators bestimmt werden.

$$4\pi^2 \nu^2 = \omega^2 = (\omega_{lmn})^2 = c^2 \pi^2 \left(\frac{l^2}{L_1^2} + \frac{m^2}{L_2^2} + \frac{n^2}{L_3^2}\right)$$
(A.25)

Als nächstes betrachtet man noch mal die Divergenz des elektrischen Feldes und erhält:

$$C_1 \frac{l\pi}{L_1} + C_2 \frac{m\pi}{L_2} + C_3 \frac{n\pi}{L_3} = 0$$
 (A.26)

Bei vorgegebenem l, m, n können 2 Amplituden frei gewählt werden. Diese entsprechen den beiden möglichen Polarisationsrichtungen einer freien Welle. Wenn man ein magnetisches Feld  $\vec{B}$  nach der Zeit t ableitet, erhält man nur einen bestimmten Vorfaktor  $\partial_t \vec{B} = -i\omega \vec{B}$ . Mit diesem Vorfaktor, div  $\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t}$  und den Gleichungen A.22 - A.24 kann man das magnetische Feld

innerhalb des Resonators berechen:

$$B_{1} = -\frac{ic}{\omega} \left( \frac{\partial E_{3}}{\partial y} - \frac{\partial E_{2}}{\partial z} \right)$$

$$= -\frac{ic}{\omega} \left( \frac{C_{3}m\pi}{L_{2}} - \frac{C_{2}n\pi}{L_{2}} \right) \sin\left(\frac{l\pi x}{L_{1}}\right) \cos\left(\frac{m\pi y}{L_{2}}\right) \cos\left(\frac{n\pi z}{L_{2}}\right) \exp(-i\omega t)$$
(A.27)

$$B_2 = -\frac{ic}{\omega} \left( \frac{\partial E_1}{\partial z} - \frac{\partial E_3}{\partial x} \right)$$
(A.28)

$$= -\frac{ic}{\omega} \left( \frac{C_1 n\pi}{L_3} - \frac{C_3 l\pi}{L_1} \right) \cos\left(\frac{l\pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{L_2}\right) \cos\left(\frac{n\pi z}{L_3}\right) \exp(-i\omega t)$$

$$P = -\frac{ic}{\omega} \left(\frac{\partial E_2}{\partial E_2} - \frac{\partial E_1}{\partial E_1}\right) \exp(-i\omega t)$$
(A.20)

$$B_{3} = -\frac{1}{\omega} \left( \frac{1}{\partial x} - \frac{1}{\partial y} \right)$$

$$= -\frac{ic}{\omega} \left( \frac{C_{2}l\pi}{L_{1}} - \frac{C_{1}m\pi}{L_{2}} \right) \cos\left(\frac{l\pi x}{L_{1}}\right) \cos\left(\frac{m\pi y}{L_{2}}\right) \sin\left(\frac{n\pi z}{L_{3}}\right) \exp(-i\omega t)$$
(A.29)

Wenn man die Randbedingungen A.2 für den Resonator in die obigen Gleichungen einsetzt, kann man erkennen, daß diese auch erfüllt sind, wie z. B. für die magnetischen Randbedingungen  $B_1$ :

$$B_1(0, y, z) = B_1(L_1, y, z) = 0$$
(A.31)

Die anderen Einträge werden ganz analog zu Null.

An der Gleichung A.25 kann man ganz gut festmachen, daß in einem Resonator nur bestimmte Eigenfrequenzen  $\omega_{lmn}$  zugelassen sind. Die zugehörigen Lösungen für  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  sind stehende Wellen. Die Anzahl der Knoten im Resonator läßt sich ganz einfach über die Beziehungen l-1, m-1 und n-1 bestimmen. Die hier vorgestellte Lösung beschreibt eine ungedämpfte, harmonische Schwingung und die n, l und m beschreiben die Eigenschwingung oder Eigenmode des Hohlraums. Die Stärke der Anregung wir über die Konstanten  $C_j$  beschrieben und kann für jede Richtung und für jede Mode verschieden sein.

Im realen Leben hat man keine ungedämpfte Schwingung, da die Welle etwas in die Resonatorwände eindringt und deshalb Spannungen induziert, die dann zu Ohmschen Verlusten führen. Die allgemeine Lösung setzt sich aus einer Linearkombination der Gleichungen A.22-A.24 zusammen. Somit erhält man unendlich viele Konstanten, die durch die Anfangsbedingungen festgelegt sind.

# Tabellenverzeichnis

1.1	Die 6 verschiedenen Quarks	7
1.2	Thermische Polarisation bei verschiedenen Temperaturen und	
	Magnetfeldern	10
3.1	Technische Daten der verwendeten Gunn-Diode	35
3.2	Kenndaten für die verwendeten X-Band Hohlleiter	35
4.1	Herstellerangaben für den Betrieb mit flüssigem Helium	52
4.2	Herstellerangaben für den Betrieb mit flüssigem Stickstoff	53

# Abbildungsverzeichnis

$1.1 \\ 1.2$	Modell der DNP nach dem Solid State Effekt	11
1.2	Wechselwirkung	12
2.1	Effektives Magnetfeld $B_{eff}$ im rotierenden Koordinatensystem	22
3.1	Blockschaltbild für das ESR-Spektrometer	32
3.2	Foto vom ESR-X-Band-Spektrometer	33
3.3	Aufbau eines Richtkopplers	36
3.4	Aufbau eines Zirkulators	37
3.5	Feldverteilung innerhalb eines Zirkulators	38
3.6	Lock-In-Prinzip	41
4.1	Schematischer Aufbau des ESR-Kryostaten	44
4.2	Foto vom Gasdurchflußkontroller	45
4.3	Gasverlauf für den ESR-Kryostaten	46
4.4	Foto vom ESR-Kryostat	47
4.5	Nahansicht des geöffneten ESR-Kryostaten	48
4.6	Foto vom Temperaturregler	51
5.1	Messung von DPPH bei Raumtemperatur	56
5.2	Messung von Kohle bei Raumtemperatur	57
5.3	Radikal Porphyrexid	58
5.4	Messung von H-Butanol mit Porphyrexid bei 77 K	59
5.5	Messung von Ammoniak bei 4 K	61
5.6	Messungen von $NH_3$ bei 4 K und 80 K $\ldots \ldots \ldots \ldots$	62
5.7	Messungen von $NH_3$ bei 100 K und 120 K	63
5.8	Flächene inheiten von $NH_3$ gegen die Temperatur aufgetragen .	64
5.9	Temperaturscan von 77 K bis 125 K. Normiert auf die ther-	
	mische Polarisation	65
5.10	Langzeitmessung von Ammoniak bei 77 K	66
5.11	Langzeitmessung von Ammoniak bei 110 K und bei 115 K $~$ .	67

5.12	$\rm NH_3$ auf 125 K erwärmt und anschließend abgekühlt a	uf	4	K	ſ	•	69
5.13	$NH_3$ bei 4 K						69
5.14	Messungen von ${}^{15}ND_3$ bei 77 K und 100 K						71
5.15	Messungen von ${}^{15}ND_3$ bei 110 K und 120 K						72
5.16	Messungen von ${}^{15}ND_3$ bei 130 K und 140 K						73
5.17	Langzeitmessung von ${}^{15}ND_3$			•		•	74

#### Literaturverzeichnis

- [Abr61] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Universitiy Press, 1961
- [Ath93] N. M. Atherton, Principles of Electron Spin Resonance, Horwood Verlag, 1993
- [Blo46a] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, Nuclear Induction, Phys. Rev. 69 (1946) 127
- [Blo46b] Felix Bloch, Nuclear Induction, Phys. Rev. 70 (1946) 460
- [Dah05] Jens Christian Dahmen, Eine ESR-Apparatur zur Untersuchung von Radikalen in polarisierten Festkörpertargets, Diplomarbeit, Bochum, 2005
- [Dal05] Harald Dalichau, Leitungen der Mikrowellentechnik, Universität der Bundeswehr München, 2005, Online, http://www.unibwmuenchen.de/campus/ET5/Leitungen-Mik Querformat.pdf und http://www.unibw-muenchen.de/campus/ET5/Leitungen-Mik Hochformat.pdf
- [Erm03] Helmut Ermert, aus der Vorlesung Wellen und Hochfrequenztechnik, Bochum, 2003
- [Fli00] Torsten Fließbach, Elektrodynamik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik II, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg Berlin, 2000
- [FP315] Fortgeschrittenen-Praktikum Versuch Nr. 315, Messung des HFS-Interwallfaktors an quasi-freiem, atomarem Wasserstoff, Universität Bochum, Fortgeschrittenen-Praktikums-Anleitung
- [Ger02] Dieter Meschede, Gerthsen Physik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002

- [Goe91] Stefan Goertz, Eine Bestrahlungsapparatur für LiH und LiD als polarisierte Festkörpertargets, Diplomarbeit, Bonn, 1991
- [Goe02] Stefan Goertz, Spintemperatur und magnetische Resonanz verdünnter elektronischer Systeme - Ein Weg zur Optimierung polarisierbarer Festkörper-Targetmaterialien, Habilitationsschrift, Bochum, 2002
- [Gol70] M. Goldman, Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford University Press, 1970
- [Har02] Jörg Harmsen, Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1 Butanol -  $d_{10}$  als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente, Dissertation, Bochum, 2002
- [Hec04] Jörg Heckmann, Elektronenspinresonanz polarisierbarer Festkörper-Targetmaterialien bei 2,5 T, Dissertation, Bochum, 2004
- [Hes05] Christian Heß, Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets, Diplomarbeit, Bochum, 2005
- [Kit02] Charles Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2002
- [Mey84] Werner Meyer, Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Workshop on Polarized Target Materials and Techniques, Bad Honnef/Universität Bonn, 1984
- [Mey88] Werner Meyer, Polarized Target Physics at the Bonn Electron Accelerator, Habilitationsschrift, Bonn, 1988
- [Mey05] Werner Meyer, Persönliche, mündliche Mitteilung, Bochum, 2005
- [OpH00] Operator's Handbook, ESR900 Continuous Flow Cryostat, Oxford Instruments, 2000
- [Rei05] Gerhard Reicherz, persönliche Mitteilung, Bochum, 2005
- [Sch99] Burkhard Schiek, Grundlagen der Hochfrequenz-Messtechnik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999
- [Sha76] D. Shaw, Fourier Transform N.M.R. Spectroscopy, Elservier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976
- [SPl71] Fritz Schneider und Martin Plato, *Elektronenspinresonanz*, Verlag Karl Thiemig KG München, 1971

### Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mir bei dieser Arbeit und im Studium geholfen und mich unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. W. Meyer für die freie Auswahl des Themas und auch für seine Ideen, die er mir für das Gelingen dieser Diplomarbeit mitgeteilt hat. Außerdem für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Prof. Dr. H. Koch für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Dr. Jörg Heckmann sei besonders an dieser Stelle gedankt, da er mir in den letzten Wochen sehr unter die Arme gegriffen hat, damit die Arbeit pünktlich fertig wurde. Außerdem sei ihm für seine guten Erklärungen und für sein fortlaufendes Interesse an der Arbeit gedankt.

Dr. Gerhard Reicherz für seine Ideen, die dann aus technischen und zeitlichen Gründen nicht mehr verwirklicht werden konnten.

Dr. Eric Radtke für seine Hilfe und seine Antworten auf meine Fragen, die ich an ihn gerichtet habe.

Christian Hess für seine Fachkenntnisse, die mir öfters weitergeholfen haben und für die nichtphysikalischen Gespräche zwischendurch.

Peter Wieczorek für seine Hilfe und Unterstützung, die er mir im Studium gegeben hat.

Der restlichen Bochumer-PT-Gruppe für ständige Hilfsbereitschaft und freundschaftliches Miteinander.

Zum Schluß möchte ich mich noch bei meinen Eltern, Großeltern und meiner Schwester bedanken, die mich in den letzten Jahren unterstützt und geleitet haben, auch wenn ich mal wieder schlechte Laune verbreitet habe. Meiner Freundin Vicky möchte ich auch den Dank aussprechen, da sie besonders in der letzten Zeit für mich da war und mich seelisch unterstützt hat. Des Weiteren gilt mein Dank allen Leuten, mit denen ich in den letzten Jahren viel zu tun hatte und auch unternommen habe.