Kalibrierung eines gepulsten NMR-Systems zur Polarisationsbestimmung von Festkörpertargets

Masterarbeit

im Studiengang "Master of Science" im Fach Physik

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

von Jonas Herick

> aus Münster

Bochum, im Sommersemester 2010

Referent: Prof. Dr. Werner Meyer Korreferent: PD Dr. Fritz-Herbert Heinsius

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 1									
1	The	oretisc	he Grundlagen	5					
	1.1	Der Di	rehimpuls	5					
	1.2	Das m	agnetische Moment	7					
		1.2.1	Das Bahnmoment des Elektrons	$\overline{7}$					
		1.2.2	Das magnetisches Spinmoment	8					
	1.3	Der Sp	oin im äußeren Magnetfeld	8					
		1.3.1	Präzession des magnetischen Momentes	9					
		1.3.2	Der Zeeman-Effekt	9					
	1.4	Polaris	sation und Magnetisierung	10					
		1.4.1	Polarisation im thermischen Gleichgewicht	10					
		1.4.2	Dynamische Nukleonenpolarisation	12					
		1.4.3	Magnetisierung	15					
2	V. Kernresonanzspektroskopie		anzspektroskopie	17					
_	2.1	Grund	lagen der NMR-Technik	17					
		2.1.1	Resonanzabsorption	18					
		2.1.2	Die Bloch-Gleichungen	19^{-5}					
	2.2	Das N	MR-Prinzip	$\overline{22}$					
		2.2.1	Die cw-NMR-Methode	23					
		2.2.2	Die gepulste NMR	$\overline{24}$					
	2.3	Polaris	ationsbestimmung	27					
		2.3.1	Die TE-Methode	$\frac{-}{28}$					
		2.3.2	Die Asymmetriemethode	$\frac{-}{28}$					
		2.3.3	Amplituden- und Powerspektrum	29					
3	Das	NMR.	-System	31					
U	31	Die NN	VB-Sonde	32					
	0.1	311	Probe und NMR-Spule	32					
		312	Box zur Frequenz- und Impedanzannassung	33					
		313	Koavialkahel	34					
		3.1.0	Modifikation der NMR-Sonde	35					
	3.2	Die NN	MB-Karte	35					
	0.4	321	Undersampling	37					
		3.2.1	Quadratur-Detektion	37					
		3.2.3	Signal-Average-Methode	38					

	3.3 3.4 3.5	Hochfrequenzweiche	38 39 40 41					
		3.5.2 Programmstruktur	43					
4	Kali	Kalibrierung des gepulsten NMR-Systems						
	4.1	Der Messstand	45					
	4.2	Vorbemerkung zum Signalverlauf und zur Signalform	46					
	4.3 Messungen		48					
	4.4	Vergleichsmessungen	48					
		4.4.1 Messungen von Protonen-Signalen	48					
		4.4.2 Messungen an quadrupolverbreiterten Deuteronen	52					
	4.5	Messungen mit verbessertem Schwingkreis	54					
		4.5.1 Einfluss des Messprozesses auf die Polarisation	54					
		4.5.2 Signal-zu-Rauschverhältnis	56					
		4.5.3 Bestimmung des Spektrums von D-Butanol	57					
		4.5.4 Erneute Messung der Protonenpolarisation	58					
	4.6	Beurteilung der Messergebnisse	59					
5	Zus	ammenfassung	61					
\mathbf{A}	Anl	eitung zum Gebrauch des NMR-Systems	63					
	A.1	Wahl der Probe	63					
	A.2	Der Schwingkreis	64					
		A.2.1 Abstimmen des Schwingkreises	65					
	A.3	Aufbau der restlichen Komponenten	66					
	A.4	Tipps zur Messung	69					
Literaturverzeichnis								

Einleitung

Die Kern- und Teilchenphysik beschäftigt sich mit der Aufklärung der inneren Struktur der Kerne sowie den Wechselwirkungen zwischen den Elementarteilchen. Seitdem E. Rutherford 1911 den Atomkern entdeckte, nehmen Streuexperimente bei diese Suche eine übergeordnete Stellung ein.

Rutherford lenkte damals Alphateilchen auf eine dünne Goldfolie und stellte fest, dass nicht alle Teilchen im gleichen Maß gestreut wurden. Er erkannte, dass ein Großteil der Teilchen die Folie ohne wesentlich abgelenkt zu werden durchquerte, andere wiederrum wurden um einen gewissen Winkel abgelenkt und ein kleiner Teil wurde gar in die gleiche Richtung zurückstreut aus der er gekommen ist. Rutherford, der zunächst den Eindruck hatte "mit einem Gewehr auf ein Stück Seidenpapier zu schießen und dass auf einmal eine Kugel nach hinten abprallte", kam schließlich zu dem Schluß, dass das Goldatom im Wesentlichen "leer" ist. Jedoch besitzt es einen kleinen schweren Kern, an dem die Alphateilchen gestreut werden können.

Dieses Experiment revolutionierte das Weltbild der Physik. Zum einen legte es den Grundstein für unser modernes Bild der Materie mit Atomkern und Elektronenhülle. Zum anderen leitete es ein Zeitalter der Streuexperimente ein. Viele Erkenntnisse im Bereich der Kern- und Teilchenphysik in den letzten hundert Jahren beruhen auf den Ergebnissen von Streuexperimenten.

Der französische Physiker Louis de Broglie war es, der 1924 die These aufstellte, dass sich Teilchen mit einem Impuls p wie Wellen verhalten und man so mit ihnen winzigste Strukturen auflösen kann. Die Wellenlänge und som it das Auflösungsvermögen dieser Materiewellen ist dabei durch die de Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$, mit dem planckschen Wirkungsquantum h, gegeben. Höhere Impulse und som it höhere Energien der sogenannten "Sondenteilchen" haben also ein höheres Auflösungsvermögen zur Folge. Aus diesem Grund werden immer stärkere Beschleuniger, im Sinne von größeren Teilchen energien, gebaut, um immer kleiner Strukturen auflösen zu können.

Streuexperimente brachten auf diese Weise immer neue Erkenntnisse hervor, bzw. bestätigten oder widerlegten bestehende Theorien. So zeigten Experimente beispielsweise, das Proton und Neutron eine Substruktur aufweisen. Ihre Bausteine wurden entdeckt und sind heute unter dem Begriff Quarks bekannt. Zwar konnten einzelne freie Quarks nie beobachtet werden, jedoch gelang es durch tief-inelastische Elektron-Nukleon-Streuung auf ihre Existenz zu schließen.

Nach heute gültigen Vorstellungen existieren sechs verschiedene Quarktypen, auch "Flavours" genannt. Sie sind Fermionen, tragen also den Spin 1/2 und werden aufsteigend nach ihrer Masse in drei sogenannte Generationen eingeteilt. Jede dieser Generationen beinhaltet zwei Quarks sowie ihre Antiteilchen; jeweils eins mit elektrisch positver Ladung (+2/3e) und eins mit elektrisch negativer Ladung (-1/3e).

$(\mathbf{u}\mathbf{p})$	$\left(\text{ charm } \right)$	(top)
(down)	(strange)	b ottom

Neben der elektrischen Ladung treten die Quarks über ihre Farbladung (**r**ot, **g**rün, **b**lau), die Ladung der starken Wechselwirkung in Kontakt. So formieren sich drei Quarks, an deren Farbladung die sogenannten Gluonen, die Austauschteilchen der starken Wechselwirkung, koppeln, zu Baryonen (beispielsweise Proton (uud) und Neutron (udd)) oder es bildet sich ein Quark-Antiquark-System, einem Meson. Das Wechselwirkungspotential der starken Wechselwirkung wächst zu großen Abständen stark an, was zur Folge hat, dass es nicht möglich ist, ungebundene Quarks zu beobachten. Man spricht auch von *Confinement*.

Des Weiteren wurde eine Vielzahl neue, aus den Quarks zusammengesetzte Teilchen mit Hilfe von Streuexperimenten entdeckt und der Teilchenzoo immer weiter bevölkert.

In den 60er Jahren wurden erstmals Experimente zur Untersuchung der Spinabhängigkeit verschiedener Prozesse durchgeführt, so dass eine Vielzahl bestehender Theorien überprüft werden konnte. Eine wichtige Grundlage für diese Untersuchungen bildeten Doppelpolarisationsexperimente, bei denen sowohl der Spin der Strahlteilchen als auch der der Targetteilchen bezüglich einer Vorzugsrichtung ausgerichtet sind.

In den 80er Jahren konnte so dass EMC¹-Experiment am CERN² zeigen, dass der Spin des Nukleons nur zu etwa zu einem Viertel auf die Spineinstellung der Quarks zurückzuführen ist, wodurch die sogenannte Spinkrise ausgelöst wurde. In den Folgejahren und auch heute noch versucht man mit weiteren Experimenten wie etwa dem COMPASS³-Experiment oder dem HERMES⁴-Experiment den Ursprung des Nukleonenspins genauer zu entschlüsseln, indem man beispielsweise den Gluonenbeitrag genauer untersucht.

Aufgabe der Bochumer Arbeitsgruppe "Polarisiertes Target", kurz PT-Gruppe, ist die Erforschung und Entwicklung neuer Festkörpertargets für solche Experimente. Ein deutliches Kriterium für die Eignung einer Probe als Target stellt dabei die sogenannt *figure of merite*

$$FOM := P_T^2 f^2 \rho \kappa$$

dar. Je höher ihr Wert ausfällt, desto wahrscheinlicher eignet sich die Probe zum wissenschaftlichen Einsatz. Während die Faktoren f (Dilutionfaktor⁵), ρ (Dichte des Targetmaterials) und κ (Füllfaktor der Targetzelle) relativ leicht abzuschätzen bzw. zu berechnen sind, ist der Zugang zur Targetpolarisation P_T nahezu ausschließlich über experimentelle Methoden möglich. Sie lässt sich durch bestimmte Mechanismen, welche in dieser Arbeit genauer beschrieben werden, erklären und vergrößern.

Die Kontrolle der Probenpolarisation geschieht mit Hilfe der Technik der "Nuclear Magnetic Resonance", kurz NMR. Ziel dieser Arbeit und der Arbeit von Daniel Kammer ([Kam09]) ist es, ein gepulstes NMR-System zu entwickeln, welches auf einer kommerziellen, kostengünstigen NMR-Karte beruht.

Während in der Arbeit von Daniel Kammer im Wesentlichen der Aufbau der NMR-Anlage

¹European Muon Collaboration

 $^{^{2}}$ Conseil Euroéen pour la Recherche Nucléaire

 $^{{}^{3}}Common Muon Proton Apparatus for Structure and Spectroscopy; ein Experiment am CERN$

⁴Experiment am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg

⁵Anteil der polarisierbaren Kerne der Probe

behandelt wird, soll sie im Rahmen dieser Arbeit weiter optimiert und kalibriert werden. Dazu werden Messungen an polarisierten Targets durchgefüht und die Ergebnisse mit den einer bestehenden NMR-Anlage verglichen. Auf diese Weise soll sichergestellt werden, dass sich die Anlage zur Polarisationsbestimmung im wissenschaftlichen Alltag eignet, also exakte Messergebnisse liefert und leicht zu bedienen ist.

Während die Grundlagen der polarisierten-Target-Forschung in Kapitel 1 dargelegt werden, beschäftigt sich das zweite Kapitel mit der genaueren theoretischen Betrachtung der kernmagnetische Resonanzspektroskopie und ihrem Einsatz am polarisiertem Target. Im dritten Kapitel wird das entwickelte NMR-System vorgestellt. Die Kalibierungsmessungen werden in Kapitel 4 erläutert und die Ergebnisse analysiert. Schließlich findet sich im letzten Kapitel eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

Kapitel 1 Theoretische Grundlagen

Eine fundamentale Eigenschaft von physikalische Teilchen ist durch den Spin als drehimpulsartiger Zustand, sowie das mit ihm verbundene magnetische Moment gegeben. Auch für die Theorie der in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen und die Arbeiten am "polarisierten Target" sind diese beiden Begriffe, Spin und magnetisches Moment, unverzichtbar. Sie werden aus diesem Grund zu Beginn dieses Kapitels genauer betrachtet. Mit ihrer Hilfe soll anschließend der Begriff der Polarisation und im nächsten Kapitel das Prinzip der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie erklärt werden.

1.1 Der Drehimpuls

In der klassischen Physik ist der Bahndrehimpuls \vec{L} eines Massenpunktes bezüglich des Koordinatenursprungs definiert über das Kreuzprodukt aus seinem Ortsvektor \vec{r} und seinem Impuls \vec{p} :

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \tag{1.1}$$

In der Quantenmechanik treten anstelle dieser messbaren Variablen Operatoren. Im Allgemeinen spricht man dabei von einem Drehimpulsoperator $\hat{\vec{J}}$, wenn ein Vektoroperator der Form

$$\hat{\vec{J}} = \left(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\right) \tag{1.2}$$

vorliegt, der die folgende Kommutatorrelation erfüllt:

$$\left[\hat{J}_i, \hat{J}_j\right] = \hat{J}_i \hat{J}_j - \hat{J}_j \hat{J}_i = \imath \hbar \epsilon_{ijk} \hat{J}_k$$
(1.3)

Hierbei stellt ϵ_{ijk} den Levi-Civita-Tensor dar.

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{falls } (ijk) \text{ gerade Permutation von } (xyz) \\ -1 & \text{falls } (ijk) \text{ ungerade Permutation von } (xyz) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$
(1.4)

Die physikalische Bedeutung von (1.3) ist, dass niemals zwei Komponenten \hat{J}_i des Drehimpulsoperators \hat{J} gleichzeitig scharf gemessen werden können¹. Betrachtet man jedoch

 $^{^1\}mathrm{Dies}$ ist nur der Fall, wenn der Kommutator zweier Operatoren Null ist. Man sagt dann auch: Die Operatoren vertauschen.

das Quadrat des Drehimpulsoperators

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \tag{1.5}$$

so zeigt sich, dass dieses mit einer beliebigen Komponente von $\hat{\vec{J}}$ kommutiert. Im Allgemeinen wählt man dabei \hat{J}_z .

$$\begin{bmatrix} \hat{J}^{2}, \hat{J}_{z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{J}_{x}^{2}, \hat{J}_{z} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \hat{J}_{y}^{2}, \hat{J}_{z} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \hat{J}_{z}^{2}, \hat{J}_{z} \end{bmatrix}$$

$$= \hat{J}_{x} \begin{bmatrix} \hat{J}_{x}, \hat{J}_{z} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \hat{J}_{x}, \hat{J}_{z} \end{bmatrix} \hat{J}_{x} + \hat{J}_{y} \begin{bmatrix} \hat{J}_{y}, \hat{J}_{z} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \hat{J}_{y}, \hat{J}_{z} \end{bmatrix} \hat{J}_{y} + \hat{J}_{z} \begin{bmatrix} \hat{J}_{z}, \hat{J}_{z} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \hat{J}_{z}, \hat{J}_{z} \end{bmatrix} \hat{J}_{z}$$

$$= -i\hbar \left(\hat{J}_{x} \hat{J}_{y} + \hat{J}_{y} \hat{J}_{x} \right) + i\hbar \left(\hat{J}_{y} \hat{J}_{x} + \hat{J}_{x} \hat{J}_{y} \right)$$

$$= 0$$

(1.6)

Die Operatoren besitzen somit einen gemeinsame Satz Eigenvektoren und ihre Observablen lassen sich gleichzeitig exakt bestimmen. Sie sind dabei mit der Größe des Drehimpulses, beziehungsweise mit seiner Komponente in Richtung der z-Achse verknüpft. Die bestimmbaren Größen dieser Operatoren erhält man schließlich aus ihren Eigenwerten welche durch

$$\hat{J}^2|j,m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j,m_j\rangle \tag{1.7}$$

$$\hat{J}_z|j,m_j\rangle = \hbar m_j|j,m_j\rangle \tag{1.8}$$

gegeben sind. Da die Drehimpulsquantenzahl j der Quantelung unterliegt, kann sie nur Werte annehmen, die die folgende Gleichung erfüllen.

$$j = \frac{n}{2} \quad \text{mit } n \in N_0 \tag{1.9}$$

Die magnetische Quantenzahl m_j kann hingegen Werte im Intervall [-j, j] annehmen, wobei $\Delta m_j = \pm 1$ gilt. Somit ergeben sich für einen Drehimpuls gegebener Größe

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{j(j+1)} \tag{1.10}$$

2j+1 mögliche Einstellungen der Projektion auf die z-Achse

$$j_z = m_j \hbar \tag{1.11}$$

In Abbildung 1.1 sind die verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten für die in dieser Arbeit wichtigen Fälle j = 1/2 und j = 1 schematisch dargestellt.

Diese Betrachtungen gelten sowohl für den Bahndrehimpuls aus Gleichung (1.1), wobei hier nur ganzzahlige Werte für j zulässig sind, als auch für den Spin. Seine Quantenzahlen werden auch mit s (Spinquantenzahl) und m_s (magnetische Quantenzahl) bezeichnet. Ein ausführlicherer Überblick zur quantenmechanischen Betrachtung von Drehimpulsen findet sich [Sch07].



Abbildung 1.1: Orientierungsmöglichkeiten für Drehimpulse mit a) j = 1/2 und b) j = 1

1.2 Das magnetische Moment

Aus der Elektrodynamik ist bekannt, dass der Bahndrehimpuls \vec{L} eines geladenen Teilchens stets mit einem magnetischen Dipolmoment $\vec{\mu}$ einhergeht. Es zeigt sich, dass auch mit dem Spin eines Teilchens ein magnetisches Moment verbunden ist. Zur ergänzenden Lektüre sei hier auf [HW04] verwiesen, in dem die folgenden Zusammenhänge vertieft werden.

1.2.1 Das Bahnmoment des Elektrons

Betrachtet man das klassische Bild eines Atoms, bestehend aus einem Elektron welches sich auf einer Kreisbahn um den Atomkern befindet (siehe Abbildung 1.2), so lässt sich auf das Elektron das Modell einer geschlossenen Leiterschleife anwenden. In diesem Modell ergibt sich das magnetische Moment $\vec{\mu}$ durch die Multiplikation von Kreisstrom I und eingeschlossener Fläche \vec{A} .

$$\vec{\mu} = I \cdot \vec{A} \tag{1.12}$$

Der durch die Bewegung des Elektron hervorgerufene Kreisstrom I ergibt sich zu

$$I = \frac{q}{t} = -\frac{e\omega}{2\pi} , \qquad (1.13)$$

mit der Kreisfrequenz ω und der Elementarladung *e*. Die eingeschlossene Fläche berechnet sich mit $L = [\vec{r} \times \vec{p}] = m\omega r^2$ zu:

$$A = \pi r^2 = -\frac{\pi L}{m\omega}.$$
 (1.14)



Für das Elektron mit der Masse m_e erhält man ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ von

Abbildung 1.2: Das klassische Bild eines Elektrons, welches den Kern umkreist

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} = -\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{L}.$$
(1.15)

Hierbei stellt $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ das Bohr'sche Magneton dar.

Es zeigt sich, dass μ_B proportional zum Bahndrehimpuls \vec{L} ist, jedoch auf Grund der negativen Ladung des Elektrons antiparallel zu diesem steht, wie aus (1.15) hervorgeht und auch in Abbildung 1.2 veranschaulicht ist.

1.2.2 Das magnetisches Spinmoment

Auch mit dem Spin eines Teilchens ist ein magnetisches Moment verbunden. Wie bereits bei der klassischen Betrachtung stellt das magnetische Spinmoment eine zum Drehimpuls, in diesem Fall also zum Teilchenspin \vec{s} , proportionale Größe dar.

Für das Elektron ist das magnetische Spinmoment durch

$$\vec{\mu} = -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{s} = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{s} = \gamma_s \vec{s}$$
(1.16)

gegeben. Das gyromagnetisch Verhältnis γ_s bezeichnet dabei den Proportionalitätsfaktor zwischen magnetischem Moment und Spin. Dieses Verhältnis lässt sich auch mit Hilfe des Lande-Faktors g_s , auch einfach g-Faktor genannt, darstellen. g_s gibt die teilchenspezifische Abweichung der quantenmechanischen Betrachtung des magnetischen Moments $\vec{\mu}$ zur klassischen Erwartung für einen Drehimpuls gleicher Größe an. Zunächst wurde dieser Faktor rein experimentell ermittelt und ergibt beispielsweise für das Elektron g = 2,0023. Dies bedeutet also, dass das magnetische Moment etwa doppelt so groß ist wie man klassisch erwarten würde. Später gelang es, zumindest für das Elektron, diesen Wert über die Dirac-Theorie, unter Zuhilfenahme der Quantenelektrodynamik theoretisch herzuleiten. Auch für Kerne und ihren Spin lässt sich eine ähnliche Betrachtung machen. Es ist jedoch zu beachten, dass hier die Kernbausteine, Protonen und Neutronen (beides Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen) zum Gesamt-Kernspin \vec{I} beitragen. An Stelle des Bohr'schen Magnetons μ_B tritt hier das Kernmagneton μ_K , das analog definiert ist:

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} \tag{1.17}$$

Da die Protonenmasse m_p an die Stelle der Elektronenmasse tritt, ist das Kernmagneton um den Faktor $\frac{m_p}{m_e} \approx 2000$ geringer als das Bohr'sche Magneton. Dies wirkt sich direkt auf das magnetische Moment aus, das durch

$$\vec{\mu}_I = \frac{g\mu_K}{\hbar}\vec{I} = \gamma\vec{I} \tag{1.18}$$

gegeben ist.

Es ist zu bemerken, dass für den Elektronenspin, der g-Faktor nach Konvention positiv ist, obwohl Spin und magnetisches Moment antiparallel zueinander stehen. Das gyromagnetische Verhältnis ist hier hingegen negativ. Dies führt dazu, dass bei folgenden Betrachtungen zwischen Elektronen- und Kernspin unterschieden werden muss.

1.3 Der Spin im äußeren Magnetfeld

Bringt man ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ in ein externes Magnetfeld \vec{B} , so treten diese in Wechselwirkung. Dies soll im Folgenden genauer beschrieben werden.

Tabelle 1.1: Übersicht über Spin, g-Faktor und magnetisches Moment für eine Auswahl von Teilchen

Teilchen	Spin	g-Faktor	$\mu_{z,max}$
e ⁻	1/2	2,0023	$1,0012 \ \mu_B$
р	1/2	$5,\!5886$	2,7929 μ_{K}
n	1/2	-3,8261	$-1,9130\mu_{K}$
d	1	$0,\!8574$	$0,8574 \ \mu_K$

1.3.1 Präzession des magnetischen Momentes

Bedingt durch das Drehmoment

$$\left|\vec{T}\right| = \left|\vec{\mu} \times \vec{B}\right| = \left|\vec{\mu}\right| B\sin(\theta),\tag{1.19}$$

welches das Magnetfeld auf das magnetische Moment ausübt, führt dieses eine Präzessionsbewegung ähnlich der eines Kreisels aus. θ gibt dabei den Winkel an, den magnetisches Moment und das Magnetfeld einschließen. Die Präzessionsfrequenz ω_L , auch Larmorfrequenz, ergibt sich dann mit Hilfe von (1.19):

$$|\vec{T}| = |\dot{\vec{L}}| = L\sin(\theta) \underbrace{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}}_{\omega_L} \stackrel{1.19}{\Rightarrow} \omega_L = \frac{|\vec{\mu}|B}{|\vec{L}|} = \gamma B \tag{1.20}$$

Wie man erkennt ist ω_L unabhängig von der Orientierung des Spins, also für alle Einstellungen von m_i gleich. Außerdem ist ω_L proportional zur Stärke des externen Feldes.

1.3.2 Der Zeeman-Effekt

In einem statischen, externen Magnetfeld ist die potentielle EnergieEeines magnetischen Moments $\vec{\mu}$ durch

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \vec{J} \cdot \vec{B} = \begin{cases} \frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{s} \cdot \vec{B} & \text{für Elektronen} \\ -\frac{g\mu_K}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{B} & \text{für Kerne} \end{cases}$$
(1.21)

gegeben. Sei das Magnetfeld nun in z-Richtung orientiert, das heißt $\vec{B} = B\vec{e}_z$. Dann trägt zur Energie E lediglich die z-Komponente des magnetischen Moments bei. Diese ist wie in (1.11) gezeigt durch die magnetische Quantenzahl m gegeben. Damit lässt sich (1.21) auch anders ausdrücken:

$$E = \begin{cases} g\mu_B mB & \text{für Elektronen} \\ -g\mu_K mB & \text{für Kerne} \end{cases} \quad \text{oder allgemein: } E = m\hbar\omega_L \qquad (1.22)$$

Die ehemalige Entartung der *m*-Zustände wird aufgehoben und es bilden sich, wie in Abbildung 1.3 gezeigt, *m* verschiedene Zeeman-Niveaus mit den in (1.22) dargestellten zugehörigen Energien *E* aus. Die Energiedifferenz ΔE zwischen zwei benachbarten Niveaus ergibt sich zu

$$\Delta E = (E(m+1) - E(m)) = \begin{cases} g\mu_B B & \text{für Elektronen} \\ -g\mu_K B & \text{für Kerne} \end{cases} \quad \text{oder: } |\Delta E| = \hbar\omega_L = h\nu_L$$
(1.23)



Abbildung 1.3: Darstellung der Aufhebung der Energieentartung für Spin-1/2-Kerne (links) und Spin-1-Kerne (rechts)

Strahlt man nun Photonen dieser Energie ein, so werden Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus induziert.

1.4 Polarisation und Magnetisierung

Unter dem Begriff der Polarisation versteht man in Bezug auf spinbehaftete Teilchen die Orientierung der Spins bezüglich einer Vorzugsrichtung, welche im Allgemeinen durch die Achse des äußeren Magnetfelds vorgegeben wird.

Die Polarisation P lässt sich als Verhältnis des Erwartungswertes des Spinoperators I_z und der Spinquantenzahl I darstellen.

$$P := \frac{\left\langle \hat{I}_z \right\rangle}{\hbar I} \tag{1.24}$$

Sie lässt sich auch durch die Besetzungszahlen N_m der Zeeman-Niveaus ausdrücken . Für ein Ensemble von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ergibt sie sich zu

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{\langle I_z \rangle}{\hbar I} = \frac{\frac{1}{2}N_{\frac{1}{2}} + \left(-\frac{1}{2}\right)N_{-\frac{1}{2}}}{\frac{1}{2}\left(N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}\right)} = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}}.$$
(1.25)

Analog folgt für ein System von Spin-1-Teilchen

$$P_1 = \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}}.$$
(1.26)

1.4.1 Polarisation im thermischen Gleichgewicht

Im thermischen Gleichgewicht bildet sich die sogenannte natürliche oder auch TE²-Polarisation aus. Sie beruht auf den Energieunterschieden zwischen den einzelnen Niveaus im thermischen Gleichgewicht. Energetisch günstigere Zustände werden dabei bevorzugt, so dass sich ein Besetzungszahlunterschied und somit eine Polarisation ausbildet. Die Besetzungszahlen sind dabei durch die Boltzmann-Statistik³ gegeben.

$$N(E_m + \Delta E) = N(E_m) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$
(1.27)

²Thermal Equilibrium

³da die Teilchen lokalisiert und damit unterscheidbar sind



Abbildung 1.4: Natürliche Polarisation der verschiedenen Teilchenarten bei 2,5 und 5 Tesla in Abhängigkeit der Temperatur. Für Elektronen wurde hier, aus Gründen der Anschaulichkeit, der Betrag der Polarisation aufgetragen, da ihre TE-Polarisation negative Werte annimmt.

Somit lässt sich beispielsweise die Polarisation für Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne im thermischen Gleichgewicht mit Hilfe von (1.23) und (1.25) berechnen:

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}} = \frac{N\left(E_{-\frac{1}{2}} + \Delta E\right) - N\left(E_{-\frac{1}{2}}\right)}{N\left(E_{-\frac{1}{2}} + \Delta E\right) + N\left(E_{-\frac{1}{2}}\right)}$$
$$= \frac{N\left(E_{-\frac{1}{2}}\right)\exp\left(\frac{g\mu_{K}B}{k_{B}T}\right) - N\left(E_{-\frac{1}{2}}\right)}{N\left(E_{-\frac{1}{2}}\right)\exp\left(\frac{g\mu_{K}B}{k_{B}T}\right) + N\left(E_{-\frac{1}{2}}\right)}$$
$$= \frac{\exp\left(\frac{g\mu_{K}B}{k_{B}T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{g\mu_{K}B}{k_{B}T}\right) + 1}$$
$$= \tanh\left(\frac{g\mu_{K}B}{2k_{B}T}\right)$$
(1.28)

Für die Betrachtung von Elektronen würde sich für das Argument ein negatives Vorzeichen ergeben. Anschaulich bedeutet dies, dass die TE-Polarisation für Elektronen einen negativen Wert annimmt. Der energetisch günstiger Zustand ist also der, bei dem der Elektronenspin antiparallel zum Magnetfeld ausgerichtet ist.

Auf ähnliche Weise lässt sich auch die Polarisation für Spin-1-Teilchen berechnen und ergibt sich schließlich zu

$$P_1 = \frac{4 \tanh\left(\frac{g\mu_K B}{2k_B T}\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{g\mu_K B}{2k_B T}\right)} . \tag{1.29}$$

Es ist zu erkennen, dass im thermischen Gleichgewicht lediglich die Stärke des Magnetfeldes und die Temperatur Einfluss auf die Polarisation eines Teilchenensembles haben. In Abbildung 1.4 ist der Verlauf der TE-Polarisation für verschiedene Teilchen und Magnetfeldstärken gegen die Temperatur aufgetragen.

Man erkennt, dass mit fallender Temperatur und steigender Feldstärke auch der Grad der Polarisation steigt. So ergeben sich schon bei technisch gut zu realisierenden Bedingungen von etwa 2,5 Tesla und 1 Kelvin, eine Elektronenpolarisationen von betragsmäßig über 90%, während Protonen- und Deuteronenpolarisation sich noch im Bereich weniger Promill befinden. Durch eine weitere Vergrößerung des Verhältnisses B/T lässt sich die Polarisation weiter erhöhen, jedoch hat diese so genannte Brute-Force-Methode zum einen technische Grenzen und zum anderen den Nachteil, dass sich die Aufbauzeit der Polarisation auf ein nicht mehr zu vertretendes Maß verlängert. Aus diesem Grund greift man auf eine alternative Methode zur Steigerung der Polarisation der Nukleonen zurück.

1.4.2 Dynamische Nukleonenpolarisation

Bei dieser Methode nutzt man die Tatsache aus, dass Elektronen, wie schon im vorherigen Abschnitt gesehen, bereits bei moderaten Feld- und Temperaturbedingungen eine hohe Polarisation aufweisen. Diese Polarisation lässt sich mittels der Einstrahlung von Mikrowellen geeigneter Frequenz auf die Kerne übertragen.

Eine wichtige Grundlage für diese Technik ist das Vorhandensein "freier" Elektronenspins. In normalen diamagnetischen Verbindungen sind die Elektronen paarweise gebunden. Ihre Spins stehen in diesem Fall antiparallel zueinander, so dass ihr Gesamtspin verschwindet. Aus diesem Grund ist es notwendig "freie", paramagnetische Elektronen in das Material einzubringen. Dies kann zum einen durch Bestrahlung und zum anderen durch das Beimischen chemischer Radikale, welche eine solches paramagnetisches Elektron besitzen, geschehen.

Der Solid State Effekt

Betrachtet man ein System bestehend aus einem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ und einem Elektronenspin *s* im äußeren Magnetfeld, so bildet jeder Spin isoliert gesehen zwei Zeeman-Niveaus aus. Es zeigt sich jedoch, dass für geringe Entfernungen zwischen den beiden Spins zusätzlich das Dipolfeld des anderen auf den jeweiligen Spin wirkt. Das Magnetfeld am Ort des Elektrons, zum Beispiel, ist damit auch abhängig von der Spineinstellung des Nukleons. Darstellen lässt sich dies mittels des Hamilton-

Operators auf folgende Weise:

$$\mathcal{H} = \underbrace{\mathcal{H}_{sB} + \mathcal{H}_{IB}}_{\mathcal{H}_1} + \underbrace{\mathcal{H}_{Is}}_{\mathcal{H}_2} \qquad (1.30)$$

Dabei stellen \mathcal{H}_{sB} und \mathcal{H}_{IB} die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld dar, während \mathcal{H}_{Is} die Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschreibt. Ignoriert man zunächst den Wechselwirkungsanteil \mathcal{H}_2 , so bildet sich ein Vierniveausystem aus, bedingt durch den Zeeman-Effekt der Elektronen und Kerne. Dabei lässt sich jeder Spinkombination eindeutig ein Energiezustand zuordnen. Betrachtet man das in Abbildung 1.5



Abbildung 1.5: Das Spinsystem ohne Berücksichtigung der Dipolwechselwirkung



Abbildung 1.6: Darstellung des Solid State Effekts. Für die Einstrahlung von Mikrowellen mit $\nu = \nu_e - \nu_N$ ergibt sich eine positive und für $\nu = \nu_e + \nu_N$ eine negative Kernspinpolarisation.

dargestellte Termschema, so erkennt man, dass die breitere Aufspaltung durch die Spineinstellung des Elektrons verursacht wird, während die schmalere auf der Einstellung des Kernspins beruht. Wegen der Auswahlregel für Dipolübergänge $\Delta m = \pm 1$ sind nur bestimmte Übergänge erlaubt. Übergänge mit Spinwechsel beider Spins, zwischen $|\uparrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$ sowie zwischen $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ sind verboten.

Erst bei zusätzlicher Betrachtung des Wechselwirkungsanteils des Hamilton-Operators lassen sich diese durch die Einstrahlung von Mikrowellen mit $\nu_{\pm} = \nu_e \mp \nu_N$ anregen. Dies beruht auf der Mischung der ehemaligen, eindeutigen Energiezustände, welche sich nun durch Linearkombinationen der ursprünglichen Spineinstellungen ergeben. In Abbildung 1.6 ist das so entstehende Termschema zu erkennen. Wegen der kurzen Relaxationszeit geht der Elektronenspin, nachdem er seine Polarisation auf den Kernspins übertragen hat, schnell in den energetisch günstigeren, stabileren Zustand über und steht somit anschließend erneut zur Polarisation bereit.

Die Nukleonenpolarisation ist auf diese Weise nur in der Nähe der paramagnetischen Zentren möglich und wird anschließend durch Spindiffusion auf benachbarte Nukleonen übertragen. Dabei "tauschen" zwei Nukleonen ihre Polarisation, indem ihre Spins entgegengesetzt, bedingt durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung, umklappen.

Insgesamt erreicht man so eine Überbesetzung des einen Kernspinzustandes zugunsten des anderen.

Die Equal Spin Temperature-Theorie

Die Mechanismen der dynamischen Nukleonenpolarisation lassen sich bei Alkoholen und Diolen nicht mehr mit dem relativ einfachen Bild des *Solid State Effects* erklären. Dies



Abbildung 1.7: Darstellung des Elektronen-Dipolreservoirs in der EST-Theorie. a) im thermischen Gleichgewicht b) Kühlung des Elektronen-Dipolreservoirs durch Mikrowelleneinstrahlung (positive Polarisation) c) Heizung des Dipolreserviors (negative Polarisation)

ist auf die hohe Elektronendichten zurückzuführen, so dass sich die Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronen nicht mehr vernachlässigen lässt. Sie führt zu einer Aufspaltung der vorher scharfen Zeeman-Niveaus in quasikontinuierliche Bänder der Breite Δ , auch Dipolbreite genannt. Diese ist dabei größer als der Zeemanabstand der Kernniveaus, so dass die Beschreibung durch den Solid State Effekt nicht mehr möglich ist.

Aus diesem Grund entwickelten Abragam und Goldmann [AG78] in den 60er und 70er Jahren die *Equal Spin Temperature*-, kurz EST-Theorie. Sie beruht auf Provotorovs Theorie der magnetischen Resonanz von Spinsystemen in Festkörpern und macht einen thermodynamischen Ansatz zur Beschreibung der Polarisationsprozesses. Den verschiedenen Spinsystemen werden dabei Temperaturen zugeordnet, welche über die Boltzmann-Statistik mit den jeweiligen Besetzungszahlen dieser Systeme verbunden sind.

Insgesamt definiert man dabei neben dem Gitter mit der Temperatur T_G drei weiter Wärmereservoirs mit den entsprechenden Temperaturen. Die Temperaturen der Zeeman-Reservoirs der Elektronen bzw. Nukleonen werden mit T_{Ze} bzw. T_{ZN} bezeichnet. Durch die Spin-Spin-Temperatur T_{SS} des Dipolreservoirs wird die Besetzungzahlverteilung innerhalb der sich bildenden Zeeman-Bänder beschrieben.

Man nimmt nun an, dass diese Wärmereservoirs voneinander verschiedene Temperaturen annehmen können, jedoch untereinander in thermischen Kontakt stehen. Im thermischen Gleichgewicht gleichen sich die Wärmereservoirs dann der Temperatur des Gitters an.

therm. Gleichgewicht
$$\Rightarrow T_G = T_{Ze} = T_{ZN} = T_{SS}$$
 (1.31)

Der eigentliche Prozess der dynamischen Polarisation läuft nun, im Rahmen dieser Theorie, in zwei Schritten ab. Durch das Einstrahlen von Mikrowellen mit der Frequenz $\nu = \nu_e \pm \delta$ werden Übergänge zwischen den Rändern der Zeeman-Bänder induziert (siehe Abbildung 1.7). Der fehlende bzw. überschüssige Energiebetrag $h\delta$ wird dabei durch entgegengesetzte Spinflips innerhalb der Zeeman-Bänder bereitgestellt bzw. abgeführt. Diese Umverteilung führt zu einer Kühlung bzw. Heizung des Dipolreservoirs.

Der zweite Schritt wird auch als Thermal Mixing bezeichnet. Liegen die Energien im

Dipolreservoir und im Nukleonen-Zeeman-Reservoir in der gleichen Größenordnung, so treten sie über Hyperfeinwechselwirkung in "thermischen Kontakt". Simultane Flip-Flops der Elektronen sind dabei mit einem Kernspinflip verbunden. Da die Temperatur des Elektron-Zeeman-Reservoirs T_{Ze} sich dabei nicht ändert und der Prozess als isoliert vom Gitter betrachtet werden kann, stammt die Energiedifferenz $h\nu_L$ aus dem Dipolreservoir, bzw. wird an dieses abgegeben. Die Temperaturen des Dipolreservoirs und des Nukleon-Zeeman-Reservoirs gleichen sich dabei an, so dass eine Kühlung bzw. Heizung des Dipolreservoirs mit der des Nukleonen-Zeeman-Reservoirs verbunden ist und somit zu einer positiven bzw. negativen Polarisation führt.

1.4.3 Magnetisierung

Eng mit dem Begriff der Polarisation ist die Magnetisierung \vec{M} eines Teilchenensembles verbunden. Sie ist gegeben durch die Ausrichtung der magnetischen Momente $\vec{\mu}$ im Probenvolumen V.

$$\vec{M} = \sum_{i}^{N} \frac{\vec{\mu_i}}{V} \tag{1.32}$$

Im thermischen Gleichgewicht ist sie in Richtung des äußeren Feldes orientiert und direkt proportional zur Polarisation P.

$$M_z = N \frac{\langle \mu_z \rangle}{V} = N P \frac{\mu \mu_k}{V} \tag{1.33}$$

Anders jedoch als die Polarisation kann die Magnetisierung in beliebige Richtung orientiert sein. Dies ist von entscheidender Bedeutung für das im nächsten Kapitel vorgestellte Prinzip der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie.

In Abbildung 1.8 ist die Zusammensetzung der Magnetisierung aus den einzelnen magnetischen Momenten graphisch dargestellt.



Abbildung 1.8: Darstellung der aus den magnetischen Momenten resultierenden Magnetisierung

Kapitel 2

Kernresonanzspektroskopie

Im Jahr 1946 entdeckten die beiden Physiker Felix Bloch ([BHP46]) und Edward Mills Purcell ([PTP46]) unabhängig voneinander das Prinzip der magnetischen Kernresonanz. Dieses spektroskopische Verfahren, welches auch unter dem Namen NMR-Verfahren bekannt ist, stellt die älteste kernphysikalische Methode zur Erforschung von Festkörper-Eigenschaften dar.

Heute hat die NMR-Technik in vielen wissenschaftlichen Disziplinen Einzug gefunden. So wird sie in der Physik, der Biologie und den Ingineurswissenschaften eingesetzt. Besondere Bedeutung hat sie in der Chemie und Biochemie, in der sie zur Erforschung der Struktur von Molekülen genutzt wird. Über den wissenschaftlichen Bereich hinaus ist sie bekannt durch die Magnetresonanztomographie, kurz MRT, als bildgebende Verfahren der Medizin.

2.1 Grundlagen der NMR-Technik

Im Wesentlichen beruht die NMR-Technik auf zwei Eigenschaften von magnetischen Momenten im externen Magnetfeld; zum einen der Fähigkeit Photonen eines Hochfrequenzfeldes zu absorbieren, was mit Übergängen zwischen den Zeeman-Niveaus verbunden ist. Da nur Photonen einer bestimmten Energie zu diesem Effekt beitragen spricht man auch von Resonanzabsorption.

Die andere Eigenschaft beruht auf der, durch die magnetischen Momente hervorgerufenen, makroskopischen Magnetisierung der Probe und deren zeitlichem Verlauf, welcher durch die Bloch-Gleichungen beschrieben wird.

Die grundlegenden Versuchsanordnung ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Sie umfasst die zu untersuchende Probe mit der NMR-Spule, sowie einen Magneten. Diese Spule dient dem eigentlichen Messprozess.

Im ersten Teil dieses Kapitels sollen die oben erwähnten Eigenschaften genauer betrachtet werden, bevor die Funktionsweise der gepulsten NMR beschrieben wird.



Abbildung 2.1: Prinzipielle Anordnung zur NMR-Messung

2.1.1 Resonanzabsorption

Wie bereits im Abschnitt 1.3.2 behandelt, können durch die Einstrahlung von HF-Wechselfeldern Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus der untersuchten Probe induziert werden. Der Einfachheit halber betrachten wir einen Probe von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, da diese lediglich in zwei Zeeman-Niveaus aufspalten. Die folgenden Überlegungen können jedoch analog auch auf Teilchen angewendet werden, deren Spin größer als $\frac{1}{2}$ ist.

Wir kennzeichnen die beiden Zustände mit $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$, wobei letzterer den energetisch günstigeren darstellt. Ihre Besetzungszahlen seien durch N_{\uparrow} und N_{\downarrow} gegeben. Zwischen diesen beiden Niveaus treten nun, ohne weitere äußere Wechselwirkung, spontane Übergänge auf, deren Wahrscheinlichkeiten mit

$$W_{+} = W(|\downarrow\rangle \to |\uparrow\rangle) \tag{2.1a}$$

$$W_{-} = W(|\uparrow\rangle \to |\downarrow\rangle) \tag{2.1b}$$

gekennzeichnet werden. Nach einiger Zeit stellt sich dadurch ein Gleichgewichtszustand ein, für welchen gilt:

$$W_+ N_\uparrow = W_- N_\downarrow \tag{2.2}$$

Ist dieser Zustand erreicht, ändern sich die Besetzungszahlen $N_{\uparrow,\downarrow}$ nicht mehr. Im thermischen Gleichgewicht erhält man dann:

$$\frac{W_{-}}{W_{+}} = \frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} \stackrel{TE}{=} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$
(2.3)

Unter den Bedingungen des polarisierten Targets kann es jedoch zu durchaus größeren Besetzungszahlunterschieden kommen. Dies ist auf den Prozess der dynamischen Nukleonenpolarisation zurückzuführen.

Durch das eingestrahlte HF-Feld tritt nun ein Ausgleichsprozess ein. Damit ist gemeint, dass die Niveaus die Gleichbesetzung anstreben, da beide Übergänge gleich stark angeregt werden.

$$W_{+}^{HF} = W_{-}^{HF} = W_{-}^{HF} \tag{2.4}$$

Dies ist auch in Abbildung 2.2 zu erkennen. Je nach Übergang wird dabei die Energiemenge $\Delta E = \hbar \omega$ verbraucht, bzw. in Form von Photonen emittiert. Insgesamt ergibt sich also eine Energieänderung, die mit der Änderung der Besetzungszahlen verbunden ist.

$$\dot{E}(\omega) = \left(\dot{N}_{\uparrow} - \dot{N}_{\downarrow}\right) \Delta E = \left(\left(W_{+}^{HF}N_{\downarrow} - W_{-}^{HF}N_{\uparrow}\right) - \left(W_{-}^{HF}N_{\uparrow} - W_{+}^{HF}N_{\downarrow}\right)\right) \hbar \omega$$

$$= 2W^{HF} \left(N_{\downarrow} - N_{\uparrow}\right) \hbar \omega$$

$$= 2W^{HF} \hbar \omega \frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{N_{\downarrow} + N_{\uparrow}} N$$

$$= 2W^{HF} \hbar \omega PN$$
(2.5)

Die Übergangswahrscheinlichkeit $W^{HF}(\omega)$ ist dabei nach [Har83] durch

$$W^{HF}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \uparrow |\mathcal{H}_{RF}| \downarrow \rangle \right|^2 f(\omega) = \frac{\pi}{2\mu_0^2} \gamma^2 B_1^2 f(\omega)$$
(2.6)



Abbildung 2.2: Besetzungszahlen und Übergangswahrscheinlichkeiten eines Zwei-Niveau-Systems

gegeben, weist also auch eine Abhängigkeit von ω auf. Dabei stellt $f(\omega)$ das normierten Linienprofil der Resonanz dar. Die gesamte Leistungsabsorption erhält man dann über

$$\dot{E} = \int \dot{E}(\omega) d\omega = \frac{\pi}{\mu_0} \hbar \omega_N \gamma^2 B_1^2 P . \qquad (2.7)$$

Wie zu sehen ist, ist die Leistungsabsorption also direkt proportional zur Polarisation P. Wir wollen nun betrachten wie sich dies auf die Magnetisierung der Probe auswirkt.

2.1.2 Die Bloch-Gleichungen

Eine wichtige theoretische Grundlage zum Verständnis der NMR-Spektroskopie bilden die Bloch-Gleichungen. Sie wurden durch den schweizer Physiker Felix Bloch zur Beschreibung des Magnetisierungsverlaufs der Proben unter NMR-Bedingungen entwickelt. Eine ausführliche Behandlung dieser Gleichungen findet sich in [SW92] aber auch in nahezu jedem anderen NMR-Buch.

Im Wesentlichen wird davon ausgegangen, dass sich die Magnetisierung \vec{M} ähnlich wie ein einzelnes magnetisches Moment im externen Feld verhält. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Magnetisierung durch die Summe der einzelnen magnetischen Momente gegeben ist (siehe Abschnitt 1.4.3). Somit lässt sich die Präzessionsgleichung der magnetischen Momente

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \frac{\mathrm{d}\vec{L}}{\mathrm{d}t}$$
 (2.8a)

oder
$$\dot{\vec{\mu}} = \gamma \left(\vec{\mu} \times \vec{B} \right)$$
 (2.8b)

auf die Magnetisierung übertragen. Man erhält auf diese Weise

$$\dot{\vec{M}} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B} \right) \tag{2.9}$$

Im Gleichgewichtszustand heben sich die transversalen Komponenten der magnetischen Momente dabei gegenseitig auf, sodass die Magnetisierung lediglich eine Komponente in Feldrichtung aufweist ($\vec{M} = M_z \vec{e}_z || \vec{B}$) und sich somit nicht ändert. Weist die Magnetisierung jedoch eine zum Magnetfeld transversale Komponente auf, so ergibt sich eine Präzessionsbewegung.



Abbildung 2.3: Zerlegung eines oszillierenede Magnetfelds in zwei entgegengesetzt rotierende Komponenten

Eine solche Auslenkung wird durch das Einstrahlen des Hochfrequenzfeldes erreicht. Erzeugt wird dieses über eine Spule, welche orthogonal zum äußeren Magnetfeld orientiert ist. Das Feld hat dann die Form:

$$\vec{B}_{HF} = 2\vec{B}_1 \cos\left(\omega t\right) \tag{2.10}$$

Dies lässt sich durch zwei entgegengesetzt rotierende Magnetfelder mit Kreisfrequenz + ω und - ω ausdrücken, wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Jedoch reicht es, die eine Feldkomponente (+ ω) zu betrachten, da die andere weitab der Resonanz liegt und nahezu keinen Einfluss auf die magnetischen Momente hat. Das wirkende Magnetfeld ergibt sich dann zu

$$\vec{B} = B_1 \cos \omega t \hat{e}_x - B_1 \sin \omega t \hat{e}_y + B_0 \hat{e}_z . \qquad (2.11)$$

Es liegt also ein in der xy-Ebene rotierendes Wechselfeld vor, welches zusätzlich zum externen Feld wirkt. Betrachtet man die Wirkung eines solchen Feldes auf die Magnetisierung, so ergibt sich deren Änderung komponentenweise zu:

$$M_x = \gamma \left(M_y B_0 + M_z B_1 \sin(\omega t) \right) \tag{2.12a}$$

$$\dot{M}_y = -\gamma \left(M_x B_0 - M_z B_1 \cos(\omega t) \right)$$
(2.12b)

$$\dot{M}_z = -\gamma \left(M_x B_1 \sin(\omega t) + M_y B_1 \cos(\omega t) \right)$$
(2.12c)

Um den Effekt des Hochfrequenzfeldes auf die Magnetisierung besser verstehen zu können, bietet es sich an, in ein mitrotierendes Koordinatensystem zu wechseln. Dieses soll so konstruiert sein, dass die Hochfrequenzkomponente darin ruht. Das Feld nimmt dann die folgende Form an:

$$\vec{B}' = B_1 \vec{e}_{x'} + B_0 \vec{e}_z \tag{2.13}$$

Vom Laborsystem aus gesehen rotiert ein solches System mit der Frequenz $\vec{\omega} = -\omega \vec{e_z}$. Mathematisch wird der Koordinatenwechsel durch folgende Transformationsgleichung eingeleitet:

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{lab}} = \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \vec{\omega} \times\right)_{\mathrm{rot}}$$
(2.14)



Abbildung 2.4: a) effektives Magnetfeld \vec{B}_{eff} im rotierenden Koordinatensystem b) Präzession der Magnetisierung vecM im rotierenden Koordinatensystem um \vec{B}_{eff}

Dadurch ergibt sich für die Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem:

$$\vec{M}' = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B} \right) - \left(\vec{\omega} \times \vec{M} \right)$$
$$= \gamma \left(\vec{M} \times \left(\vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right)$$
$$= \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}_{\text{eff}} \right)$$
(2.15)

Es wirkt dann das effektive Magnetfeld

$$\vec{B}_{eff} = B_1 \vec{e}_x + (B_0 + B_\omega) \vec{e}_z \quad \text{mit } B_\omega := -\frac{\omega}{\gamma}$$
(2.16)

Durch die Transformation wurde also die Zeitabhängigkeit der Hochfrequenzkomponente im \vec{B} -Feld eliminiert. Es ergibt sich eine Bewegungsgleichung, die mit der in (2.9) vergleichbar ist. Jedoch präzediert die Magnetisierung nun um \vec{B}_{eff} , wodurch sich deren z-Komponente ändert (siehe Abbildung 2.4). Im Fall der Resonanz

$$\omega = \omega_N = \gamma B_0 \tag{2.17}$$

verschwindet die z-Komponente des Feldes sogar vollständig und das effektiv wirkende Feld \vec{B}_{eff} ist identisch mit \vec{B}_1 .

Klassisch betrachtet übt das Hochfrequenzfeld ein Drehmoment auf die Magnetisierung aus und kippt diese teilweise, oder für genügend lange Pulse sogar vollständig, in die xy-Ebene.

Relaxationsprozesse

Neben den bis jetzt betrachteten Wechselwirkungen der Kerne mit dem externen und dem Hochfrequenzfeld gibt es weitere Prozesse, die zum Verlauf der Magnetisierung beitragen. Man fasst sie häufig unter dem Begriff der Relaxation zusammen, da sie dafür sorgen, dass die Magnetisierung wieder ihren Ursprungswert $\vec{M} = M_0 \vec{e}_z$ annimmt. Ohne diese Prozesse würde die Magnetisierung, einmal aus ihrer Lage ausgelenk, ewig weiter präzedieren.

Die Relaxationsprozesse beruhen dabei auf verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen magnetischen Momenten untereinander und zwischen den magnetischen Momenten und dem Gitter. Man unterscheidet dabei zwei Einzelprozesse, denen jeweils eine charakteristische Relaxationszeit zugeordnet werden kann.

• Die longitudinale oder auch Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 ist ein Maß für die Zeit, die das System benötigt, durch Umbesetzung der m_I -Niveaus den TE-Zustand $(M_z = M_0)$ zu erreichen.

Mathematisch lässt sich dies wie folgt darstellen:

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$
(2.18)

• die transversale oder Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 kommt durch die Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander und durch Unterschiede ihrer Präzessionsfrequenz zustande. Sie ist ein Maß dafür, wie lange die magnetischen Moment in Phase präzedieren.

$$\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_y}{T_2} \tag{2.19}$$

Bezieht man diese Betrachtungen mit in die Bloch-Gleichungen ein, so ergeben diese sich im Laborsystem zu:

$$\dot{M}_x = \gamma \left(M_y B_0 + M_z B_1 \sin(\omega t) \right) - \frac{M_x}{T_2}$$
(2.20a)

$$\dot{M}_y = -\gamma \left(M_x B_0 - M_z B_1 \cos(\omega t) \right) - \frac{M_y}{T_2}$$
(2.20b)

$$\dot{M}_{z} = -\gamma \left(M_{x} B_{1} sin(\omega t) + M_{y} B_{1} cos(\omega t) \right) + \frac{M_{0} - M_{z}}{T_{1}}$$
(2.20c)

Mit Hilfe der dargestellten Überlegungen zur Resonanzabsorption und zu den Bloch-Gleichungen lässt sich nun das Prinzip der NMR-Spektroskopie beschreiben.

2.2 Das NMR-Prinzip

Es lassen sich zwei NMR-Techniken unterscheiden, die beide für die Untersuchungen am "polarisierten Target" genutzt werden.

Zum einem gibt es die für diese Messungen etablierte Methode der *continuous wave* NMR, kurz cw-NMR. Sie wird in vielen anderen wissenschaftlichen Bereichen heute nicht mehr verwendet, bietet aber für die Arbeiten am "polarisierten Target" einige Vorteile gegenüber der moderneren Technik der gepulsten NMR, kurz p-NMR. Beide Methoden beruhen im Wesentlichen auf den selben Grundvoraussetzungen.

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem starken externen Magnetfeld (siehe Abbildung 2.1), so dass die einzelnen magnetischen Momente $\vec{\mu}$ mit ihrer Larmorfrequenz

 ω_L um die Achse des Feldes präzedieren. Die sich ausbildenden Zeeman-Niveaus sind gemäß der in Abschnitt 1.4 gemachten Überlegungen zur Polarisation unterschiedlich stark besetzt, wodurch sich eine makroskopische Probenmagnetisierung ausbildet.

Über eine Spule, welche orthogonal zum externen Feld orientiert ist wird nun ein HF-Wechselfeld in die Probe eingestrahlt, was zu Übergängen zwischen den Zeeman-Niveaus führt und eine Änderung der Magnetisierung zur Folge hat.

Je nach angewendeter Methode erhält man das NMR-Spektrum nun auf unterschiedliche Weise. Da diese Arbeit die gepulste NMR zum Thema hat, wird im Folgenden nur kurz auf die cw-NMR-Methode eingegangen. Anschließend wird das Prinzip der gepulsten NMR genauer betrachtet.

2.2.1 Die cw-NMR-Methode

Bei diesem Verfahren wird über den Resonanzbereich ($\omega = \omega_L$) der Probe gesweept, indem bei konstantem äußeren Feld die eingestrahlte Hochfrequenz langsam verändert wird. Bei dieser slow passage solution kann davon ausgegangen werden, dass sich das System ständig in einem stationären Zustand befindet. Dann gilt:

$$\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{2.21}$$

Prinzipiell bestimmt man nun gleichzeitig die jeweilig von der Spule aufgenommene mittlere Leistung \bar{P} , welche im direkten Zusammenhang mit der Magnetisierung und so auch mit der Polarisation der Probe steht.

Die Änderung der Probenmagnetisierung beeinflusst die komplexwertige Induktivität L der Spule.

$$L(\omega) = L_0 \left(1 + 4\pi \eta \chi(\omega) \right) \tag{2.22}$$

Dabei steht L_0 für die Induktivität der leeren Spule, η für den Füllfaktor der Probe und $\chi(\omega)$ für die komplexe Suszebtibilität welche gegeben ist durch:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \tag{2.23}$$

Dann folgt für die Impedanz der Spule:

$$Z(\omega) = R + i\omega L_0 \left(1 + 4\pi\eta\chi(\omega)\right)$$

=
$$\underbrace{R + \omega L_0 \cdot 4\pi\eta\chi''(\omega)}_{Z_R} + \underbrace{i\omega L_0 \left(1 + 4\pi\eta\chi'(\omega)\right)}_{Z_L}$$
(2.24)

Dabei stellt Z_R den Realteil und Z_L den Imaginärteil der Impedanz dar. Man erkennt, dass die Suszebtibilität direkt zum ohmschen Widerstand beiträgt und somit auch zur mittleren aufgenommenen Leistung \overline{P} :

$$\bar{P} = \frac{1}{2}I_0^{\ 2}(Z_R - R) = \frac{1}{2}I_0^{\ 2}\omega L_0 \cdot 4\pi\eta\chi''(\omega)$$
(2.25)

Der Spulenstrom ist hier durch I_0 gegeben. Das NMR-Spektrum erhält man nun indem man $P(\omega)$ gegen ω aufträgt. Ausführlichere Darstellungen dieser Methode finden sich beispielsweise in [Rei94] und [Sch10].

2.2.2 Die gepulste NMR

Im Gegensatz zur cw-NMR beobachtet man bei der Methode der gepulsten NMR nicht die jeweilige Leistungsaufnahme $\bar{P}(\omega)$ des Systems, sondern kippt die Magnetisierung mittels des Hochfrequenzpulses B_{HF} teilweise in die xy-Ebene.

Anschließend untersucht man die transversale Magnetisierung M_{\perp} , indem man die in der Spule induzierte Spannung beobachtet. Aus ihrem Verlauf lässt sich das NMR-Spektrum gewinnen.

Man kann bei dieser Methode drei zeitlich voneinander getrennte Schritte unterscheiden:

- 1. den Anregungspuls
- 2. die Signalaufnahme
- 3. die Signalauswertung

Diese sollen nun im Einzelnen genauer beleuchtet werden.

Der Anregungspuls

Wie bereits gesehen, wird durch den Anregungspuls die Magnetisierung aus ihrer ursprünglichen Lage gekippt. Für den Winkel θ zwischen der ursprünglicher Magnetisierung und der nach dem Anregungspuls gilt dabei:

$$\theta = \int \omega_{B_1} \mathrm{d}t = \gamma \int_0^{T_p} B_1(t) \mathrm{d}t = \gamma \frac{B_{HF}}{2} T_p \qquad (2.26)$$

Da die NMR-Linie jedoch auf Grund von Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes verbreitert ist, weichen die magnetischen Dipole leicht in ihrer Larmorfrequenz voneinander ab. Damit trotzdem alle Übergänge angeregt werden können, ist es nötig, dass das Frequenzspektrum des Anregungspulses aufgeweitet ist. Dafür gibt es zwei gebräuchliche Methoden.

Zum einen ist das Frequenzspektrum eines monofrequenten Pulses bereits von alleine verbreitert, solange die Pulszeit kurz genug gewählt wird.

Man betrachte zunächst den Anregungspuls A der Form

$$A(t) = \Theta(T_p, t) \cdot A_0 e^{i\Omega t} .$$
(2.27)

Dabei stellt $\Theta(T_p,t)$ die Heaviside-Funktion oder auch Stufenfunktion dar. Ihre Werte sind gegeben durch

$$\Theta(T_p, t) = \begin{cases} 1 & \text{für } |t| \le \frac{T_p}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$
(2.28)

Das Frequenzspektrum des in (2.27) gegebenen Pulses ist dann durch die Fourier-Transformierte gegeben:

$$\hat{A}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A(t) \cdot e^{-i\omega t} dt = \int_{-\frac{T_p}{2}}^{-\frac{T_p}{2}} A_0 e^{-(\Omega-\omega)t} dt$$
$$= \frac{A_0}{i(\Omega-\omega)} \left(e^{i(\Omega-\omega)\frac{T_p}{2}} - e^{-i(\Omega-\omega)\frac{T_p}{2}} \right)$$
$$= 2A_0 \frac{\sin\left((\Omega-\omega)\frac{T_p}{2}\right)}{\Omega-\omega}$$
(2.29)

Bestimmt man nun die Energie
dichte, das heißt die Energie dE pro Frequenz
intervall d $\omega,$ so erhält man

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\omega} = \frac{2P_{RF}}{\pi} \left(\frac{\sin\left((\Omega-\omega)\frac{T_p}{2}\right)}{\Omega-\omega}\right)^2 \tag{2.30}$$

Dabei stellt P_{RF} die Leistung des Radiofrequenzpulses dar. Die maximale Energiedichte des Pulses liegt dabei, wie zu erwarten ist, bei Ω .

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\omega}\left(\Omega\right) = \frac{P_{RF}T_p^{\ 2}}{2\pi} \tag{2.31}$$

Die Halbwertsbreite des Hauptmaximums ergibt sich zu

$$\Gamma_{\omega} = \frac{5,566}{T_p}$$
 bzw. $\Gamma_{\nu} = \frac{0,886}{T_p}$ (2.32)

Man erkennt, dass sich die Halbwertsbreite antiproportional zur Pulszeit verhält, für kürzere Pulse das Frequenzspektrum also zunehmend verbreitert ist. Dieser Effekt ist in Abbildung 2.5 graphisch dargestellt.

Die zweite Möglichkeit besteht durch die Einstrahlung eines Frequenzbandes, über dem die Energie gleichmäßig verteilt ist. Einen solchen Anregungspuls erhält man in dem man die Grundschwingung der Frequenz ω mit einer *sinus-cardinalis*-Funktion moduliert.

$$\operatorname{sinc}(x) = \frac{\sin(x)}{x} \tag{2.33}$$

Mittels einer Fourier-Transformierte ergibt sich das Spektrum eines solchen Anregungspulses zur bereits erwähnten Heaviside-Funktion¹. Mit beiden Möglichkeiten wird eine Verbreiterung des Anregungsspektrums erreicht, sodass alle Dipole angeregt werden können und die Magnetisierung gleichmäßig gekippt wird.

¹Bei Messungen zeigte sich, dass die Pulsleistung bei dieser Methode zu gering ausfällt, was sich im überproportional größem Rauschen äußerte. Aus diesem Grund wurde auf weitere Untersuchungen mit dieser Pulsform verzichtet.



Abbildung 2.5: Spektrale Energieverteilung der Anregungspulse für verschiedene Pulslängen. Als Grundfrequenz wurde hier die Deuteronenlarmorfrequenz von 16,3MHz gewählt. Im Insert ist der Bereich ab 16,5MHz vergrößert dargestellt.

Freier Induktionszerfall – Das FID-Signal

Durch das Herauskippen der Magnetisierung aus der z-Achse erhält man eine transversale Komponente der Magnetisierung M_{\perp} , welche nach dem Pulsende um die Magnetfeldachse präzediert.

$$M_{\perp} = M_{\perp,0} \cdot \left(\sin(\omega t) \hat{e}_x + \cos(\omega t) \hat{e}_y \right) \tag{2.34}$$

Für kleine Kippwinkel θ ist die transversale Magnetisierung dabei proportional zur ursprünglichen Magnetisierung in Feldrichtung wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$M_{\perp} = M_z \sin(\theta) \xrightarrow{\theta \text{ klein}} \frac{M_{\perp}}{M_z} = \theta \qquad (2.35)$$

Zunächst wurden für diesen Fall die Relaxationsprozesse noch vernachlässigt. Auf sie wird jedoch im weiteren Verlauf noch eingegangen werden.

Das Wechselfeld der Magnetisierung ist dabei mit einem magnetischen Fluss verbunden.

$$B_{\perp} = \mu_0 M_{\perp} \tag{2.36}$$

Die Empfängerspule sei nun in der yz-Ebene gelegen. In diesem Fall trägt zur induzierten Spannung nur die x-Komponente der Magnetisierung bei.

$$U_{ind} = -\int_{F} \frac{\partial B}{\partial t} dF$$

= $-\mu_0 \int_{F} \frac{\partial M_x}{\partial t} dF$
= $-\mu_0 F \omega \cos(\omega t) M_{\perp,0}$ (2.37)

Die in der Spule induzierte Spannung entspricht also im Wesentlichen dem Betrag der Transversalmagnetiserung welche mit einem *cosinus*-Signal gefaltet wurde. Betrachtet man nun zusätzlich zur der Präzessionsbewegung noch die Relaxationsprozesse

$$\frac{\mathrm{d}M_{\perp}}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_{\perp}}{T_2} \tag{2.38}$$

und stellt das ganze in komplexer Schreibweise dar, so ergibt sich das FID-Signal zu

$$U_{FID} = U_0 e^{i\omega_N t} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} = U_0 e^{\left(i\omega_N - \frac{1}{T_2}\right)t}$$
(2.39)

Dieses Signal stellt lediglich den auf eine Frequenz idealisierten Fall eines FID-Signals dar, jedoch lässt sich so am einfachsten die Überführung des FID-Signals ins NMR-Spektrum darstellen.

Fourier-Transformation

Das FID-Signal U_{FID} lässt sich nun mittels einer Fouriertransformation in das Frequenzspektrum überführen, so dass man die eigentlich NMR-Linie der Probe erhält.

$$U_{FID}(t) \longmapsto \hat{U}_{FID}(\omega) = \int_{0}^{\infty} U_{0} e^{i\omega_{N} - \frac{1}{T_{2}}} \cdot e^{-i\omega t} dt$$

$$= \frac{-U_{0}}{i(\omega_{N} - \omega) - \frac{1}{T_{2}}}$$

$$= \frac{-U_{0}(i(\omega_{N} - \omega) + \frac{1}{T_{2}})}{-(\omega_{N} - \omega)^{2} - \frac{1}{T_{2}^{2}}}$$

$$= \underbrace{\frac{U_{0}\frac{1}{T_{2}}}{(\omega_{N} - \omega)^{2} + \frac{1}{T_{2}^{2}}}}_{RE(\hat{U}_{FID}(\omega))} + i\underbrace{\frac{U_{0}(\omega_{N} - \omega)}{(\omega_{N} - \omega)^{2} + \frac{1}{T_{2}^{2}}}}_{IM(\hat{U}_{FID}(\omega))}$$
(2.40)

Der Realteil dieser Gleichung kann dabei dem absorbtiven Signalanteil zugeordnet werden, während der Imaginärteil dem dispersiven Signal entspricht. Es ist zu erkennen, dass das Absorptionssignal lorentzförmig ist. Seine Halbwertsbreite Γ ist durch die transversale Relaxationszeit T_2 gegeben.

$$\Gamma_{\omega} = \frac{2}{T_2} \quad \text{bzw.} \quad \Gamma_{\nu} = \frac{1}{\pi T_2} \tag{2.41}$$

2.3 Polarisationsbestimmung

Da diese Arbeit die Polarisationsbestimmung mittels gepulster NMR zum Thema hat, soll an dieser Stelle erläutert werden, wie aus den NMR-Spektren auf die Polarisation geschlossen werden kann.

2.3.1 Die TE-Methode

Für die meisten Materialien ist die Polarisationsbestimmung nicht direkt aus dem NMR-Spektrum möglich. Es besteht jedoch die Möglichkeit aus der Fläche A unter der NMR-Linie auf die Polarisation P zu schließen.

Kennt man die Probentemperatur und das angelegte Magnetfeld hinreichend genau, so kann mittels der bekannten Polarisation im thermischen Gleichgewicht (siehe Abschnitt 1.4.1) eine Eichung durchgeführt werden. Für die Polarisation gilt dann:

$$P = \frac{A}{A_{TE}} P_{TE} \tag{2.42}$$

Natürlich ist es dafür erforderlich die Fläche A_{TE} der TE-Polarisation möglichst genau zu bestimmen, wozu man entweder genügend lange warten muss bis sich diese eingestellt hat oder bis sie mittels eines Exponentialfits ermittelt werden kann.

Die Proportionalität zwischen der Fläche unter der NMR-Linie und der Polarisation für die gepulste NMR ergibt sich durch folgende Überlegung. Wie wir gesehen haben ist die ursprüngliche Magnetisierung vor den Puls M_z und damit die Polarisation proportional zur transversalen Magnetisierung M_{\perp} nach dem Puls. Die Magnetisierung $M_{\perp,0}$ geht auch in die induzierte Spannung und damit in das FID-Signal ein (siehe Gleichung (2.37)).

Im NMR-Spektrum ist diese durch die Fläche unter der NMR-Linie gegeben, so dass sich folgende Proportionalitätskette ergibt:

$$P \propto M_z \propto M_{\perp,0} \propto U_{FID,0} \propto \int RE(\hat{U}_{FID})$$
 (2.43)

2.3.2 Die Asymmetriemethode

Für deuterierte Proben, die der Quadrupolwechselwirkung unterliegen, wie zum Beispiel D-Butanol, existiert eine weitere Methode zur Bestimmung der Polarisation.

Mit Hilfe der Asymmetriemethode ist es möglich, direkt aus der Signalform auf die Polarisation zu schließen. Einen guten Einblick in diese Methode findet sich in [Gre07] auf den hier zur genaueren Erklärung verwiesen sei.

Aufgrund der Quadrupolwechselwirkung sind die Energien E_m der sich bildenden Zeeman-Niveaus nicht mehr äquidistant, so dass auch den Übergängen zwischen ihnen unterschiedliche Energien zuzuordnen sind. Dies führt dazu, dass die Übergänge getrennt beobachtet werden können und sich eine NMR-Linie wie in Abbildung 2.6 dargestellt ausbildet.

Wegen der unterschiedlichen Besetzungszahlen N der Zustände finden die Übergänge mit unterschiedlichen Intensitäten I_{\pm} statt. Das Verhältnis dieser Intensitäten

$$\frac{I_+}{I_-} = r$$
 (2.44)



Abbildung 2.6: Darstellung eines quadrupolverbreiterten Deuteronenspektrums

bezeichnet man dabei als den Asymmetrieparameter r. Die Polarisation der Probe ergibt sich schließlich mit Hilfe dieses Parameters zu

$$P_1 = \frac{r^2 - 1}{r^2 + r + 1}.\tag{2.45}$$

2.3.3 Amplituden- und Powerspektrum

Ändert sich die Phasenlage des NMR-Signals zwischen den einzelnen Messungen leicht, so ist eine absolute Trennung zwischen Absorptions- und Dispersionsspektrum nicht mehr ohne Weiters möglich. Abhilfe kann hier durch die Betrachtung des phaseninvarianten Power- oder Amplitudenspektrums geschaffen werden.

Diese sind gegeben durch

Powerspektrum:
$$p(\omega) = a^2(\omega) + d^2(\omega)$$
 (2.46a)

Amplitudenspektrum:
$$r(\omega) = \sqrt{a^2(\omega) + d^2(\omega)} = \sqrt{p(\omega)}$$
 (2.46b)

Dabei sind $a(\omega)$ und $d(\omega)$ zwei orthogonale Komponenten des NMR-Spektrums, im Idealfall also Absorptions- und Dispersionsspektrum.

Es ist zu beachten, dass bei der Polarisationsberechnung mit Hilfe dieser Spektren die Information der Polarisationsrichtung, sprich liegt negative oder positive Polarisation vor, verloren geht. Zudem zeigt sich, dass sich zur Ermittelung der Flächeneinheiten das Amplitudenspektrum nur bedingt eignet, da es die weit auslaufenden Flanken des Dispersionssignals erbt und das Integral über dieses deshalb divergiert. Beim Powerspektrum hingegen ist zu beachten, dass die ermittelten Flächeneinheiten proportional zu Quadrat der Polarisation sind.

Kapitel 3 Das NMR-System

In diesem Kapitel soll das, im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und kalibrierte, NMR-System vorgestellt werden. Speziell wird dabei auf den Aufbau und die Funktionsweise der jeweiligen Komponenten eingegangen und ihre Bedeutung für die Messung herausgestellt. Im letzten Teil des Kapitels wird näher auf die entwickelte Steuerungs- und Auswertungssoftware eingegangen.

Der Messaufbau

Das gepulste NMR-System besteht im Wesentlichen aus drei funktionalen Komponenten. Das zentrale Element bildet dabei die NMR-Karte. Über sie werden die Anregungspulse erzeugt und die entstehenden FID-Signale detektiert. Auch lassen sich mit ihr weitere externe Geräte steuern.

Über die NMR-Sonde werden die Anregungspulse in die Probe eingekoppelt und die anschließend entstehenden FID-Signale aufgenommen.

Zur Auswertung der aufgenommenen Signale und zur Kommunikation mit der NMR-Karte dient schließlich eine eigens entwickelte Software.

Des Weiteren besteht das NMR-System aus verschiedenen Verstärkern, die den jeweiligen Signalpegel anpassen, sowie einer Hochfrequenzweiche, auch Switch genannt. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus mit den verschiedenen Komponenten findet sich in Abbildung 3.1.



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der gepulsten NMR-Anlage. Auf die einzelnen Komponenten wird im weiteren Verlauf eingegangen.

3.1 Die NMR-Sonde

Die NMR-Sonde wird aus einem Schwingkreis gebildet. Dabei lassen sich drei grundlegende Bereiche unterscheiden:

- 1. Probe mit NMR-Spule
- 2. Box zur Impedanz- und Frequenzanpassung
- 3. Koaxialleitungen zur Verbindung der Komponenten

Im folgenden sollen diese genauer betrachtet werden.

3.1.1 Probe und NMR-Spule

Als Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit chemisch dotiertes H-Butanol und D-Butanol verwendet. Die chemische Dotierung der Materialien ist notwendig, da für die dynamische Nukleonen-Polarisation freie paramagnetische Elektronen benötigt werden, welche nicht natürlich im Probenmaterial vorhanden sind. Die Materialien werden dotiert, in dem spezielle chemische Radikale in die flüssigen Proben eingemischt werden. Danach werdem sie tropfenweise mittels flüssigem Stickstoff eingefroren, so dass sich ca. 2mm große Kügelchen bilden. Diese können anschließend in den Probenbehälter eingefüllt werden.

Zu Testzwecken wurde des Weiteren bestrahltes $^{6}\mathrm{LiD}$ verwendet.

Bei der Materialauswahl der Probenbehälter und der NMR-Spule wurde darauf geachtet, dass diese keine "freien" Protonen oder Deuteronen enthalten, welche die späteren Messungen verfälschen würden. Exemplarisch sei hier erwähnt, dass sich Lackdraht aus diesem Grund nicht als Spulenmaterial bei der Protonenmessung eignet.

In Abbildung 3.2 ist der Probenbehälter mit der NMR-Spule dargestellt. Beim Herstellen der Spule ist darauf zu achten, dass diese zum externen Magnetfeld orthogonal steht. Bei der Anzahl der Windungen ist ein Kompromiss zwischen Signalstärke und Frequenzanpassung des Schwingkreises zu machen. Zwar sorgen mehr Windungen für ein stärkeres Signal, jedoch erweist es sich dann besonders bei höheren Frequenzen als schwierig den Schwingkreis abzustimmen.



Abbildung 3.2: Darstellung des Probenbehälters (1) mit NMR-Spule (2). Die Spule wird an einem Koaxialleiter (3) des Kryostateinsatzes (4) angelötet.

Deswegen sind bei der Aufnahme von Deuteronen-Signalen 4-5 Windungen, bei Protonen-Signalen lediglich 1-2 Windungen zu empfehlen.


Abbildung 3.3: links: Blick in die geöffnete Box zur Frequenz- und Impedanzanpassung; rechts: schematische Darstellung des Aufbaus; 1) Verbindung zur NMR-Spule 2) Verbindung zur NMR-Karte 3) Kondensator zur Frequenzanpassung 4) Kondensator zur Impedanzanpassung

3.1.2 Box zur Frequenz- und Impedanzanpassung

Mit Hilfe dieses Bauteils wird der Schwingkreis auf die passende Resonanzfrequenz eingestellt. Des Weiteren kann die Impedanz des Schwingkreises an die nachfolgenden Komponenten angepasst werden, so dass es zu möglichst wenig Verlusten durch Signalreflexionen kommt.

Die Box besteht aus zwei Drehkondensatoren der Firma *Voltronics Corperation*. Sie decken einen Kapazitätsbereich von etwa 2pF bis 180pF ab. Die *Multiturn*¹-Bauweise ermöglicht ein genaues Einstellen der benötigten Kapazität.

Der erster Kondensator bildet dabei mit der NMR-Spule einen Parallelschwingkreis. Er dient im Wesentlichen der Frequenzanpassung des Schwingkreises, wirkt sich aber auch, wie später zu sehen sein wird auf die Impedanz dieses Elementes aus. Eine Darstellung des verwendeten Bauteils und seines Aufbaus ist in Abbildung 3.3 zu erkennen.

Die Resonanzfrequen
z ω_0 berechnet sich, vernachlässigt man zunächst den Spulenwiderstand, zu

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}},\tag{3.1}$$

wobei die Impedanz der Spule durch L gegeben ist, und C die Kapazität des Kondensators darstellt. Da in der Realität der Spulenwiderstand R jedoch nicht zu vernachlässigen ist, betrachtet man nun die Impedanz $Z(\omega)$.

$$Z(\omega) = \frac{R + i\omega L}{1 + i\omega CR - \omega^2 CL}$$
(3.2)

¹Die Kapazität der Kondensatoren lässt sich über einen Drehknopf einstellen. Der komplette Kapazitätsbereich lässt sich durch etwa 30 Drehungen überstreichen.

Die Resonanzfrequenz ergibt sich dann zu

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{L^2}}$$
(3.3)

Im Resonanzfall wird die Impedanz im Schwingkreis sehr groß, da gilt $\omega L \gg R$.

$$Z(\omega_0) = R + \frac{\omega^2 L^2}{R} \tag{3.4}$$

Der zweite Kondensator wird deshalb in Reihe zu diesem Schwingkreis geschaltet und senkt die Impedanz. Durch diese Leistungsanpassung minimieren sich Verluste, welche auf Grund von Reflexionen zustande kommen. Näherungsweise ergibt sich für diesen Fall die Resonanzbedingung zu

$$\omega^2 L \left(C_m + C_t \right) = 1. \tag{3.5}$$

Die Impedanz verkleinert sich dabei um den Faktor $1/\left(1+\frac{C_m}{C_t}\right)^2$. Wie an diesen Gleichungen zu erkennen ist, ist eine absolute Zuordnung der Bedeutung

Wie an diesen Gleichungen zu erkennen ist, ist eine absolute Zuordnung der Bedeutung der einzelnen Kondensatoren nicht möglich, da beide sowohl Einfluss auf die Resonanzfrequenz als auch auf die Impedanzanpassung haben. Dennoch werden sie gemäß ihrer ursprünglichen Bedeutung mit Frequenz- und Koppelkondensator bezeichnet.

3.1.3 Koaxialkabel

Bis jetzt wurden bei der Betrachtung des Schwingkreises alle Bauteile als ideal angenommen. Es zeigt sich jedoch, dass für hochfrequente elektrische Ströme die Bedeutung der verwendeten Zuleitungen nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Aus diesem Grund sollten nach Möglichkeit größere Leitungsstrecken vermieden werden, was jedoch insbesondere bei dem hier entwickelten System nicht immer möglich ist². Daher soll an dieser Stelle kurz auf die Hochfrequenzeigenschaften der verwendeten Koaxialkabel eingegangen werden.

Beim Gang durch das Koaxialkabel ändert sich die Phasenbeziehung der Schwingung, weshalb für bestimmte Kabellängen die benötigten Kapazitäten Werte annehmen würden, die nicht mehr im Rahmen der verwendeten Kondensatoren liegen. Dieses Problem lässt sich jedoch durch die Verwendung von Kabellängen eines vielfachen der halben Wellenlänge $\lambda/2$ vermeiden. In diesem Fall liegt wieder die ursprüngliche Phasenbeziehung vor.

Die Wellenlänge λ einer EM-Wellen der Frequenz ν , verlängert sich dabei in den verwendeten Kabeln, wegen der im Dielektrikum reduzierten Lichtgeschwindigkeit gegenüber der im Vakuum c_0 .

$$\lambda' = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r}\nu} \tag{3.6}$$

 $^{^2 \}rm Wegen$ des verwendeten Kryostate
insatzes haben die Spule und Kapazitäten mindestens einen Abstand von 110 cm.

Für die verwendeten Kabel mit einem Voll-Dielektrikum aus Teflon ($\epsilon_r = 2,03$) ergeben sich somit für die Kernlarmorfrequenzen bei 2,5T folgende Werte:

$$\lambda' = \begin{cases} 1,98m \text{ für Protonen} \\ 12,91m \text{ für Deuteronen} \end{cases}$$
(3.7)

Da die Wellenlänge für Deuteronen groß gegenüber der Länge des Kryostateinsatzes ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Phasenbeziehung kaum ändert. Somit kann auf ein zusätzliches Kabel verzichtet werden.

3.1.4 Modifikation der NMR-Sonde

Wie sich zeigte, ist eine Aufnahme der FID-Signale direkt nach dem Pulsende nicht möglich, da der eingestrahlte Hochfrequenzpuls im Schwingkreis noch nachklingt. In dieser sogenannten "Ringdown"-Zeit ist dieses Signal um ein vielfaches größer als das eigentliche FID-Signal der Probe, welches sich somit nicht genügend genau beobachten lässt. Besonders bei niedrigen Frequenzen, also beispielsweise bei 16,3 MHz, der Larmorfrequenz von Deuteronen bei 2,5 Tesla, stellt sich dies als Problem dar, da die Dämpfung des Schwingkreises antiproportional zur Frequenz f ist und das Nachklingen somit länger ausfällt.

Die störungsfreie Aufnahme der FID-Signale, mit dem bisher beschriebenen Schwingkreis, ist deshalb erst nach einer Zeit von etwa 1, 4μ s bei Protonen bzw. etwa $2 - 3\mu$ s bei Deuteronen möglich. Jedoch klingt das Probensignal während dieser Zeit bereits zu einem gewissen Teil ab. Aus diesem Grund fällt die Signalstärke kleiner aus, bzw. schnell abklingende Signalteile fehlen, wie beim Deuteronensignal im Abschnitt 4.5.3 zu sehen ist. Um diesem Effekt entgegenzuwirken und die "Ringdow"-Zeit zu verkürzen, existieren ver-

schiedene Möglichkeiten. Zum einen lässt sich die Güte des Schwingkreises mittels eines zusätzlichen Widerstand innerhalb des Schwingkreises verringern. Messungen zeigten jedoch, dass hierdurch auch die Signalstärke negativ beeinflusst wird.

Die zweite Möglichkeit, welche bei einem Großteil der mit dem NMR-System aufgenommenen Spektren verwendet wurde, wird durch einen optionalen Switch realisiert. Dieser befindet sich innerhalb des Schwingkreises, wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Er verbindet während des Hochfrequenzpulses und der FID-Aufnahme die Spule mit der Box zur Frequenz- und Impedanzanpassung. Direkt nach dem Pulsende wird der Switch jedoch kurz (für etwa 100ns) umgeschaltet, sodass nun die Spule direkt geerdet ist. Der Schwingkreis wird also kurzzeitig unterbrochen, wodurch die verbleibenden Schwingungsanteile des Hochfrequenzpulses abklingen können, ohne dass sich dies auf das eigentliche Probensignal auswirkt.

Die "Ringdown"-Zeit kann auf diese Weise um etwa eine Größenordnung auf etwa 100ns reduziert werden.

3.2 Die NMR-Karte

Das zentrale Element des NMR-Systems stellt die NMR-Karte TRX-I-50-75-300-AWG-USB der Firma *SpinCore* dar. Sie dient der Erzeugung der Anregungspulse, sowie der Aufnahme der FID-Signale und bildet das Bindeglied zwischen der NMR-Sonde und dem Computersystem, das zur Programmierung der Karte, sowie der Auswertung der aufgenommenen Signale dient. Eine ausführliche technische Beschreibung der NMR-Karte



Abbildung 3.4: Die NMR-Karte TRX-I-50-75-300-AWG-USB eingebaut in eine Metallbox. (1) Signaleingang, (2) Pulsausgang, (3) TTL-Ausgang, (4) ADC mit Kupferkühler, (5) USB-Anschluss, (6) Spannungsanschluss

findet sich in [Spi09].

Wie durch den Namen bereits angedeutet wird, handelt es sich bei der Karte um ein USB-Interface, wodurch eine hohe Flexibilität bei der Positionierung zwischen Experiment und Auswertungssystem ermöglicht wird. Da die Daten zwischen Karte und PC auf digitale Weise übertragen werden, können lange Verbindungen über analoge Kabel vermieden werden, was eine Minimierung der Rauschanfälligkeit des Systems zur Folge hat.

Neben dem USB-Anschluss, sowie der Spannungsversorgung befinden sich an der Karte, wie in Abbildung 3.4 zu erkennen ist, drei weitere Anschlüsse. Über die SMA-Verbinder gelangt der Anregungspuls aus der Karte hinaus, bzw. werden die FID-Signal detektiert. Der TTL-Anschluss dient der Kommunikation mit externen Geräten und wird zum Beispiel zur Steuerung der Hochfrequenzweichen verwendet, welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch genauer vorgestellt werden.

Die Erzeugung der Anregungspulse ist bis zu einer Frequenz von 300 MHz möglich, wodurch sich Protonen und Deuteronen bis zu einer Feldstärke von 7 Tesla³ untersuchen lassen. Die Anregungspulse haben dabei eine maximale Ausgangsamplitude von 5,5 dBm bei einer Signalauflösung von 14 Bit. Somit werden die erzeugten Pulse in 16384 Stufen aufgeteilt.

Mit der gleichen Auflösung arbeitet auch der ADC^4 der die FID-Signale aufnimmt. Jedoch ist zu beachten, dass er lediglich mit einer Sampling-Rate von 75 MHz betrieben wird, weshalb bei Signalen mit einer höheren Frequenz als 37,5 MHz die Methode der Unterabtastung⁵ angewendet wird. Somit ist es möglich auch Signal höherer Frequenzen zu detektieren. Zur Signalaufnahme verwendet die Karte des Weiteren eine Quadratur-

³maximale Feldstärke der Experimente der Bochumer PT-Gruppe

⁴Analog-to-Digital Converter

⁵engl.: Undersampling

Detektion sowie die Signal-Average-Methode, deren Bedeutung in den nächsten Abschnitten erläutert werden sollen.

Da sich bei der ersten Inbetriebnahme der Karte zeigte, dass der ADC Temperaturen über 70°C erreichte, und somit die Gefahr der Zerstörung bestand, wurde nach Rücksprache mit der Herstellerfirma ein Kupferkühler auf dieses Bauteil aufgebracht. Zur weiteren Kühlung wurde eine Lüfter über der Karte installiert, der für einen stetigen Luftstrom sorgt.

3.2.1 Undersampling

Das Nyquist-Shannonsche Abtasttheorem besagt, dass ein kontinuierliches Signal mit mehr als seiner doppelten Maximalfrequenz f_{max} abgetastet werden muss, um es ohne Informationsverlust rekonstruieren zu können.

$$2f_{max} \le f_{abtast} \tag{3.8}$$

Dies ist aus technischen Gründen nicht immer möglich, da beispielsweise die maximale Abtastfrequenz f_{abtast} begrenzt ist. Jedoch lassen sich mittels Bandpassunterabtastung auch Signale höherer Frequenzen untersuchen, solange für ihre Bandbreite Δf gilt:

$$\Delta f = f_{max} - f_{min} < 0, 5 f_{abtast} \tag{3.9}$$

Bandpassbereinigte Signal lassen sich so zu niedrigeren Frequenzen "runtermischen". Eine ausführliche Darstellung, die auf diese NMR-Karte bezogen ist findet sich in [Spi05].

3.2.2 Quadratur-Detektion

Die Quadratur-Detektion ermöglicht eine phasensensitive Messung des FID-Signals und so die Ermittelung seines Real- und Imaginärteils. Das eigentliche FID-Signal, welches etwa der Form

$$U_{sig}(T) = U_S \cos(\omega_S t + \Phi) \tag{3.10}$$

$$= U_S(\cos\Phi\cos\omega_S t - \sin\Phi\sin\omega_s t) \tag{3.11}$$

genügt, wird dazu mittels eines Mischers mit einem Referenzsignal

$$U_{ref} = U_R cos(\omega_R t + \theta) \tag{3.12}$$

und einem zweiten, zu diesem um 90° verschobenen Referenzsignal gemischt. Die Verknüpfung dieser Signale hat dann die Form

$$U_{mix,1} = U_S \cos\left((\omega_S - \omega_R)t + \Phi - \theta\right)$$
(3.13a)

$$U_{mix,2} = U_S \cos \left((\omega_S - \omega_R)t + \Phi - \theta + 90^\circ \right)$$

= $U_S \sin \left((\omega_S - \omega_R)t + \Phi - \theta \right)$ (3.13b)

Kennt man die Frequenz des Referenzsignals ω_R so ist es möglich mit Hilfe dieser Gleichungen ω_s sowie $\Omega - \theta$ zu ermitteln. Setzt man $\theta = 0$ so ergibt sich aus 3.13a das Dispersions- und aus 3.13b das Absorptionsspektrum.

Eine ausführliche Darstellung dieses Prinzips findet sich in [Sli96].

3.2.3 Signal-Average-Methode

Bei stark verrauschten Signalen ist es möglich, das Signal-zu-Raschverhältnis zu verbessern, indem eine Signalmittelung über mehrere Messungen durchgeführt wird. Vorraussetzung für dieses Verfahren ist dabei, dass das Signal wiederholbar ist und es mit bekannter, oder gleicher Phase gemessen werden kann. Die zweite Bedingung wird durch die bereits erwähnte Quadratur-Detektion erfüllt.

Bei der eigentlichen Messung werden die Signale und damit auch ihr Rauschen in n Kanälen abgespeichert und aufsummiert. Der eigentliche Signalpegel steigt dann proportional zur Zahl der Einzelmessungen N, während das Rauschen, wegen seiner statistischen Natur, nur mit seinem quadratischen Mittelwert in die Messung eingeht, also proportional zu \sqrt{N} ist.

Man erhält somit eine Signal-zu-Rausch-Verbesserung von \sqrt{N} gegenüber einer Einzelmessung. Beispielsweise verbessert sich das Signal-zu-Rauschverhältnis um einen Faktor 10 für 100 Einzelmessungen.

3.3 Hochfrequenzweiche

Da die NMR-Sonde zu unterschiedlichen Zeiten einer Messung sowohl zur Signalanregung als auch zur Signalaufnahme dient, müssen sowohl Pulsausgang als auch Signaleingang der NMR-Karte mit dieser verbunden sein. Da des Weiteren Ausgang und Eingang der Karte zu keinem Zeitpunkt leitend miteinander verbunden sein dürfen, da sonst der Analog/Digital-Wandler beschädigt werden könnte, wird in diesem Experimentaufbau eine Hochfrequenzweiche (engl.: switch) verwendet.

Mit Hilfe eines solchen Bauteils ist es möglich, schnell zwischen den Verbindungen NMR-Sonde/Pulsausgang und NMR-Sonde/Signaleingang zu wechseln. Der verwendete Switch ZYSWA-2-50DR (siehe Abbildung 3.5)der Firma *Minicurcuits* weist mit Schaltzeiten von etwa 6ns ausreichend geringe Werte für die NMR-Messung auf und kann Signale bis zu einer Leistung von 20 dBm schalten. Die Dämpfung im gesperrten Zustand von etwa 38 dB ist ausreichend zum Schutz des ADCs der NMR-Karte.

Der innerhalb des Schwingkreises verwendete, optionale Switch ist vom gleichen Typ. Gesteuert werden die Schaltvorgänge über TTL-Pulse, welche von der NMR-Karte erzeugt werden. In Abbildung 3.6 ist das Schaltverhalten während einer Einzelmessung graphisch dargestellt.



Abbildung 3.5: Der für die Messungen verwendete Switch wird über einen TTL-Eingang (4) gesteuert. Bei LOW besteht eine Verbindung zwischen (1) und (3), während bei HIGH (2) und (3) verbunden sind. Spannungsversorgung (5)



Abbildung 3.6: Ablauf einer Einzelmessung. TTL-1 steuert dabei den optionalen Switch im Schwingkreis, TTL-2 steuert die Verbindung zwischen NMR-Karte und Schwingkreis

3.4 Die Verstärker

Zur Anhebung der Signalpegel werden im Versuchsaufbau zwei Verstärker eingesetzt.

Pulsverstärker



Abbildung 3.7: Foto des verwendeten Pulsverstärkers, (1) Signaleingang, (2) Signalausgang, (3) Spannungsversorgung

Bei den ersten Messungen zeigte sich, dass die Leistung der Anregungspulse zu gering war, so dass das Signal sich kaum vom Rauschuntergrund der Messung abhob. Aus diesem Grund wurde die Leistung der Anregungspulse mit dem Verstärker ZHL-1A-S der Firma *Minicurcuits* angehoben und so das Signal-zu-Rauschverhältnis verbessert. Seine maximale Ausgangsleistung beträgt 28 dBm, die jedoch nicht erreicht werden, da die Verstärkung konstant bei 17 dB liegt. Somit beträgt die maximale Leistung der Radiofre-

quenzpuls etwa 5, 5dBm+17dB = 22, 5dBm. Da dies die Hochfrequenzweiche beschädigen könnte, muss die Leistung von Seite der NMR-Karte aus limitiert werden.

Signalverstärker



Abbildung 3.8: Foto des verwendeten Signalverstärkers, (1) Signaleingang, (2) Ausgang des verstärkten Signals, (3) Netzteilanschluss, (4) Anschlüss zur externen Steuerung, (5) Bedienelemente des Verstärkers

Bei dem Signalverstärker handelt es sich um den DHPVA-100 der Firma *Femto*. Er hebt den Pegel der FID-Signale an, so dass der vollständige Bereich des ADCs der NMR-Karte ausgenutzt wird. Dazu lässt sich die Verstärkung zwischen 10 bis 60 dB in 10 dB-Schritten variieren. Dies kann entweder direkt am Verstärker geschehen oder über einen TTL-Eingang von außen gesteuert werden.

3.5 Elektronische Datenverarbeitung

Zur Kommunikation mit der NMR-Karte, sowie der Auswertung der mit ihr gewonnenen Daten wurde ein eigenständiges Programm entwickelt. Hauptaugenmerk lag dabei auf einer benutzerfreundlichen Gestaltung der Programmoberfläche, wodurch ein reibungsloser Einsatz im wissenschaftlichen Alltag der Bochum PT-Gruppe gewährleistet werden soll. Die Automatisierung der grundlegenden Berechnungen trägt dazu ebenso bei, wie die übersichtliche Programmgestaltung in LabVIEW, wodurch ein nachträgliches Optimieren und Erweitern der Programmierung erleichtert wird.

In diesem Abschnitt soll nun das entwickelte Programm vorgestellt werden.

LabVIEW

LabVIEW ist eine graphische Programmierumgebung der Firma National Instruments. Sie basiert auf der eigens geschaffenen Programmiersprache "G", welche nach dem Datenfluss-Modell arbeitet. Unterprogramme, sogenannte VIs⁶, und Operationen lassen sich dabei mittels "Drähten" miteinander verbinden. Diese Vorgehensweise ähnelt stark dem

⁶Virtuelle Instrumente

Aufbau elektronischer Schaltungen, wodurch eine schnelle und einfache Programmierung auch komplexer Strukturen ermöglicht wird.

Die zahlreich mitgelieferten Funktionsbibliotheken bieten zudem eine Vielzahl bereits bestehender VIs an, wodurch sich auch komplexere Operationen, wie die Anpassung einer Lorentz-Kurve an aufgenommene Datenpunkte, leicht realisieren lassen.

3.5.1 Programmoberfläche

Die Software ist bewusst einfach und somit übersichtlich gehalten. Wie in Abbildung 3.9 dargestellt, lässt sie sich in verschiedene Bereiche einteilen, deren Bedeutung nun betrachtet werden soll.



Abbildung 3.9: Software zur Steuerung der NMR-Karte und Auswertung der Signale, (1) Bereich zur Steuerung des Messprozesses, (2) Statusleiste, (3) Darstellung der aufgenommenen Signale, (4) Einstellung und Darstellung der Polarisationsparameter

Einstellung der Parameter

In diesem Bereich lassen sich die verschiedenen Einstellung des Programms durchführen. Durch das Drücken des jeweiligen Buttons öffnet sich dabei ein Pop-Up-Menü, in dem

sich anschließend die jeweiligen Parameter ändern lassen.

Von besonderer Bedeutung sind dabei die "NMR-Parameter". Unter diesem Punkt lassen sich die jeweiligen Einstellung der NMR-Messung festlegen, mit denen zu Beginn einer jeden Messung die NMR-Karte programmiert wird.

Im Bereich "Speichereinstellungen" kann der Ort angegeben werden, unter dem die aufgenommen Daten gespeichert werden. Ebenfalls von Bedeutung sind die "Polarisationseinstellungen" hier lässt sich auswählen, über welches Spektrum (Absorptions- oder Powerspektrum) die Polarisation berechnet werden soll. Zusätzlich kann für quadrupolverbreiterte Signale das R-Verhältnis zur Polarisationsberechnung herangezogen werden. Die gewonnenen Flächeneinheiten lassen sich schließlich einer Polarisation zuordnen.

Statusleiste

Hier ist zu erkennen, in welcher Phase sich das Programm gerade befindet. Leuchtet eines der grünen Lämpchen, so bedeutet dies gerade einen Zugriff auf die NMR-Karte. Unter dem Punkt "Acquiring Data" kann zusätzlich erkannt werden, wie viele Einzelmessungen bis jetzt durchgeführt wurden. Bei einer Serie von Messungen kann unter dem Punkt Warteschleife erkannt werden, wie lange es noch bis zur nächsten Messung dauert.

Darstellung der Signale

Die aufgenommenen FID-Signale und die daraus gewonnenen NMR-Spektren werden in diesem Bereich dargestellt. Über einen Reiter in der linken oberen Ecke lässt sich dabei auswählen welche Signale betrachtet werden sollen.

Im ersten Reiter sind dabei Real- und Imaginärteil des FID-Signals zu sehen. Die Skala wurde dabei mittels eines Rechtecksignals geeicht, so dass die Amplitude in Volt angezeigt werden kann.

Im zweiten Reiter sind die aus dem FID-Signal gewonnenen NMR-Spektren, Realteil und Imaginärteil, dargestellt. Mittels eines Schiebers kann dabei die Phasenbeziehung der beiden Signale geändert werden, so dass das reine Absorptions- bzw. Dispersionssignal betrachtet werden kann.

Im dritten und letzten Reiter kann ein ausgewähltes NMR-Signal im Detail betrachtet werden. Über ein Pull-Down-Menü kann zwischen Real- und Imaginärteil des NMR-Spektrums sowie dem Powerspektrum gewechselt werden. Mittels der blauen Cursor kann zudem ein Bereich außerhalb des Absorptionssignals ausgewählt werden, mittels dem eine Grundlinie bestimmt werden kann. Die roten Cursor dienen der Festlegung der Peakposition des quatrupolverbreiterten Deutronensignals. Mit ihrer Hilfe wird das Asymmetrieverhältnis r und somit die Polarisation bestimmt.

Darstellung der Polarisation

In diesem Programmteil wird der Verlauf der aus den Spektren gewonnen Flächeneinheiten bzw. die aus ihnen berechneten Polarisationen dargestellt. Bei quadrupolverbreiterten Deuteronensignalen ist zusätzlich die Darstellung des Verhältnisses gegen die Flächeneinheiten möglich, wodurch sich eine Eichgerade bestimmen lässt.

Zum besseren Verständnis der gewonnen Ergebnisse lassen sich des Weiteren einige Fit-Routinen abrufen, um so beispielsweise eine Exponentialfunktion zur Ermittelung der

TE-Polarisation berechnen zu können. Über zwei Cursor kann dabei der Bereich ausgewählt werden, über welchen die Kurvenanpassung durchgeführt werden soll.

3.5.2 Programmstruktur

Die Programmstruktur lässt sich am einfachsten mit Hilfe des Flussdiagramms in Abbildung 3.10 erklären. Wie man erkennt laufen dabei zwei Schleifen parallel. In der Schleife "Aufnahme der FID-Signale" wird direkt die NMR-Karte angesprochen; die Messungen werden vorbereitet, die Signale aufgenommen und abgespeichert. Zwischen den einzelnen Messungen einer Serienmessung verharrt diese Schleife im Wartemodus. Die zweite Schleife greift nun auf die abgespeicherten FID-Signal zu und berechnet die NMR-Spektren, welche anschließend der eingestellten Phase angepasst werden. Aus diesen Werten werden nun die Flächeneinheiten und somit die Polarisation sowie unter Umständen das R-Verhältnis ermittelt. Diese Werte werden zusammen mit dem Aufnahmezeitpunkt in einer eigenen Datei abgespeichert und stehen so zur Auswertung bereit.



Abbildung 3.10: Darstellung der Programmstruktur als Flussdiagramm. Die beiden Programmschleifen, kenntlich gemacht durch die roten Kästen, werden parallel ausgeführt.

Kapitel 4

Kalibrierung des gepulsten NMR-Systems

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Messungen zum Test und zur Kalibrierung des entwickelten NMR-Systems durchgeführt. Für die Messungen dabei der sogenannten SOPHIE-Messstand der PT-Gruppe verwendet. Seine Funktionsweise soll kurz erläutert werden, bevor auf die Ergebnisse der Messungen genauer eingegangen wird.

4.1 Der Messstand

Der Messstand SOPHIE bietet alle zur Untersuchung am polarisiertem Target nötigen Grundvorraussetzungen. Er besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten, welche ausführlich in [Har97] beschrieben werden und deren Bedeutung und funktioneller Aufbau hier nur kurz beleuchtet werden soll.

Der Kryostat

Untersuchungen am polarisierten Target werden bei tiefen Temperaturen durchgeführt, da die Polarisation wie in Kapitel 1.4 gezeigt, eine direkte Abhängigkeit von dieser aufweist.

Als Kühlsystem wird am SOPHIE-Messstand ein ⁴He-Verdampferkryostat eingesetzt. Dieser erreicht Temperaturen unterhalb von $4,2K^1$, indem über dem Kühlmittel – in diesem Fall also dem Helium – die Gasphase abgepumpt und der Druck somit gesenkt wird. Das Helium passt dabei seine Temperatur entsprechend der Dampfdruckkurve an (siehe Abbildung 4.1). Da Helium keinen Tripelpunkt besitzt geht es dabei nicht in die feste Phase über.

Bei dem hier verwendeten Kryostaten wird die Temperatur in zwei Schritten auf diese Weise erniedrigt. Zunächst wird das tiefkalte Helium über einen Heber, auch Transferline genannt, in den sogenannten "Separator" geleitet, wo es auf die oben beschriebene Weise vorgekühlt wird. Danach läuft das Helium in die "Cavity", in der sich auch die Probe befindet. Hier wird über drei leistungsstarke Pumpen der Dampfdruck weiter erniedrigt, so dass sich Temperaturen bis unter einem Kelvin erreichen lassen.

¹Siedepunkt von flüssigem Stickstoff bei Normaldruck



Abbildung 4.1: Dampfdruckkurve von Helium

Eine Besonderheit des verwendeten Kryostats stellt dabei der vertikale Aufbau mit herausnehmbaren Kryostateinsatz dar – man spricht auch von *Toploader*-Bauweise. Auf diese Weise ist ein schnelles Wechseln der Proben möglich, ohne den Kryostaten aufzuwärmen. Desweiteren lassen sich die verwendeten Probenhalter, den verschiedenen Anforderungen der Experimente anpassen.

Zur Temperaturüberwachung dienen geeichte *Allen-Bradley*-Widerstände, welche sowohl im Separator als auch in der Cavity angebracht sind.

Der Magnet

Das Magnetfeld, welches die NMR-Messungen ermöglicht, wird durch einen konventionellen C-Magneten erzeugt. Die maximale Feldstärke, bei der die Sättigungsgrenze des verwendeten Kobalteisens erreicht wird, liegt etwa bei 2,5 Tesla. Der fließende Strom beträgt in diesem Fall etwa 595 Ampere und kann über einen PC gesteuert werden. Die Feldhomogenität liegt im Bereich der Probe etwa bei $\frac{\Delta B}{B} = 2 \cdot 10^{-4}$ was lediglich zu einer geringen Verbreiterung der aufgenommenen Spektren führt.

Das Mikrowellensystem

Zur dynamischen Nukleonenpolarisation wird eine *Impatt*-Mikrowellendiode verwendet, die auf eine Zentralfrequenz von 70 GHz ausgelegt ist. Dies entspricht etwa der Larmorfrequenz der Elektronen bei 2,5 Tesla, welche bei 70,1 GHz liegt. Durch ein Steuerungsprogramm lässt sich die Frequenz um etwa 200 MHz variieren und auf einem konstanten Wert halten.

Die Mikrowellen werden schließlich über Rechteck-Hohlleiter zur Probe geführt.

4.2 Vorbemerkung zum Signalverlauf und zur Signalform

Bei den Auswertungen der einzelnen Messungen wurden einige idealisierte Vorstellungen des Probenverhaltens unter den Bedingungen des polarisierten Targets angenommen, die

hier kurz vorgestellt und begründet werden sollen.

Signalform

Vor allem bei Protonensignalen erweist es sich als zweckdienlich deren Absorptionssignal mit Hilfe eines Kurvenanpassung anzunähern. Wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt haben die Signal dabei einen lorentzförmigen Charakter. Durch apparative Effekt kommt es jedoch zu geringen Verfälschungen der Signalform, so dass die aufgenommenen Signale sich besser durch einen Gauß-Fit (siehe Gleichung 4.1) anpassen lassen.

$$f_{gauss}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) + y0 \tag{4.1}$$

Auf diese Weise lassen sich die Flächeneinheiten unter dem Signal, sowie Signalbreite und -lage bestimmen. Auch zeigt sich dass das Rauschen der Signale besser unterdrückt werden kann.

Die gleichen Überlegungen gelten auch für Deuteronensignale, die nicht quadrupolverbreitert sind. Unterliegen diese Signale jedoch der Quadrupolverbreiterung, so ist die Anpassung einer idealisierten Kurvenform nicht mehr ohne Weiteres möglich. Zwar existieren auch hier Vorhersagen über deren Form der NMR-Linie (siehe [Dul97]), jedoch zeigt sich bei den Messungen mit der gepulsten NMR, dass die Signale zum Teil erheblich von diesen Vorhersagen abweichen, was durch Effekte erklärt werden kann, auf die im weiteren Verlauf noch eingegangen wird.

Aus diesem Grund wird bei diesen Signalen auf einen quantitativen Vergleich mit der Vorhersage verzichtet. Statt dessen wird die charakteristische Form der aufgenommenen Signale mit denen verglichen, welche im Rahmen einer cw-NMR-Messung aufgenommen wurden (siehe Abbildung 4.2).



Abbildung 4.2: Das NMR-Signal von D-Butanol aufgenommen mit einer cw-NMR-Anlage.

Aufbau- und Relaxationsprozesse

Wie wir bereits im Abschnitt 2.1.1 gesehen haben, sind die Besetzungszahlen im Gleichgewichtszustand durch die Übergangswahrscheinlichkeiten gegeben. Die Besetzungszahldifferenz n_0 für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System ist dann durch

$$n_0 = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = (\underbrace{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}_{N}) \frac{W_- - W_+}{W_- + W_+}$$

$$(4.2)$$

gegeben. Befindet sich das System nicht im Gleichgewichtszustand, so erhält man die Änderung der Besetzungszahldifferenz durch

$$\dot{n} = (n - n_0)(W_- + W_+) \tag{4.3}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung findet man mit Hilfe eines Exponentialansatzes. Sie ergibt sich zu

$$n(t) = (n(0) - n_0) \exp(-(W_- + W_+)t) + n_0$$
(4.4)

Diese Gleichung stellt einen Relaxationsprozess mit der charakteristischen Zeitkonstanten

$$T_1 = \frac{1}{W_- + W_+} \tag{4.5}$$

dar. T_1 kann dabei mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit aus Abschnitt 2.1.2 identifiziert werden.

4.3 Messungen

Im Folgendem soll auf die Test und Kalibrierungsmessungen des gepulsten NMR-Systems eingegangen werden. Bei der Abstimmung des Systems wurde dabei jeweils, wie in der Anleitung im Anhang beschrieben, vorgegangen. Die unterschiedlichen Einstellungen des NMR-Systems sind jeweils in einer Tabelle zu Beginn des jeweiligen Abschnitts zusammengefasst. Da die verwendeten Mikrowellenfrequenzen nur von untergeordneter Bedeutung sind, werden sie hier im Allgemeinen nicht mit aufgeführt.

4.4 Vergleichsmessungen

Zur Kalibrierung des entwickelten NMR-Systems wurden Vergleichsmessungen mit verschiedenen Präparaten zwischen dem gepulsten und dem vorhandenen cw-NMR-System nach Liverpool-Bauart durchgeführt.

Als Vergleichsgrößen wurden dabei die Aufbau- bzw. Relaxationszeiten der unterschiedlichen Proben, sowie ihre dynamische Polarisation gewählt. Diese Größen sollten, solange Temperatur und Magnetfeld konstant sind, unabhängig vom benutzten System sein.

4.4.1 Messungen von Protonen-Signalen

Die erste Vergleichsmessung der Protonenpolarisation wurde an einer H-Butanolprobe durchgeführt, welche mit 0,5% TEMPO² dotiert war. Im Rahmen der Messung wurden die NMR-Spektren während des Aufbaus der TE-Polarisation, sowie des dynamisch polarisierten Signals, jeweils mit der cw-NMR als auch mit dem gepulsten System aufgenommen. Aus diesen Spektren wurden schließlich jeweils die Fläche unter der NMR-Linie, und somit eine zur

Temperatur	$(1,074 \pm 0,016)$ K)
Magnetfeld	$2,5\mathrm{T}$
Pulsfrequenz	$106, 3 \mathrm{MHz}$
Pulslänge	$1 \mu \mathrm{s}$
Übergangszeit	$1,4\mu\mathrm{s}$
Pulse/Minute	1000

Tabelle 4.1: Einstellungen der gepulsten NMR für diese Messungen

²Abkürzung für das Radiakal 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl

1 -

0,8

0.2



Abbildung 4.3: Darstellung der Messergebnisse beider NMR-Anlagen für den Aufbau der TE-Polarisation. Die Werte wurden auf die ermittelte TE-Polarisation normiert

aepulste NMR cw-NMR 0-500 1.000 2.500 3.000 3.500 2.000 1.500 Zeit [s] Abbildung 4.4: Kurvenanpassung an die nebenstehenden Messergebnisse. Der Off-

set der Kurven wurde dabei beseitig.

Polarisation proportionale Größe ermittelt. Zwi-

schen den einzelnen Messungen wurde dabei das Magnetfeld abgeschaltet, um die Restpolarisation zu zerstören und so ähnliche Startwerte zu gewährleisten.

Aus den so ermittelten Aufbaukurven lassen sich schließlich, mittels eines Exponentialfits der in (4.4) dargestellten Form, die Relaxationszeiten sowie die Flächeneinheiten im Gleichgewicht ermitteln.

Die aus der Aufbaukurve der TE-Polarisation gewonnenen Flächeneinheiten im Gleichgewicht werden zur Eichung der Systeme herangezogen. Ihre Gleichgewichtswerte lassen sich dabei gemäß Gleichung (1.28), für gegebene Magnetfeldstärke und Temperatur, einer Polarisation zuordnen. Mit Hilfe dieser Eichung kann anschließend den ermittelten Flächeneinheiten unter DNP-Bedingungen eine Polarisation zugeordnet werden. Dabei gilt der bereits in Abschnitt 2.3.1 vorgestellte Zusammenhang:

$$P_{dyn} = P_{TE} \cdot \frac{FE_{dyn}}{FE_{TE}} \tag{4.6}$$

Vergleicht man nach dieser Eichung die Werte für die Polarisation und die Relaxationszeiten wie sie in Tabelle 4.2 dargestellt sind, so zeigt sich, dass diese in erheblichen Maße voneinander abweichen. Es ist zu erkennen, dass die bestimmten Relaxationszeiten beim gepulsten NMR-System kürzer ausfallen, während die Polarisation hier einen größeren Wert annimmt. Dieser Effekt ist auf die Einstrahlung der für den Messprozess nötigen Hochfrequenz zurückzuführen. Durch sie wird die Polarisation negativ beeinflusst. Im folgenden soll dieser Effekt genauer betrachtet werden.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Polarisationsmessungen an Protonensignalen

	cw-NMR	gepulste NMR	Abweichung
TE-Aufbauzeit	$549,7\pm19,5$	$477,4\pm6,6$	$15, 14 \pm 4, 38$
DNP-Aufbauzeit	$325,7\pm5,2$	$311, 3\pm5, 7$	$4,63 \pm 2,54$
Polarisation	$11,54\pm0,03$	$12,05\pm0,04$	$4,23\pm0,40$



Abbildung 4.5: Darstellung der Messergebnisse beider NMR-Anlagen für den Aufbau der TE-Polarisation



Abbildung 4.6: Kurvenanpassung an die nebenstehenden Messergebnisse

Exkurs

Wie bereits in 2.1.1 beschrieben, tritt durch die Hochfrequenzeinstrahlung ein Ausgleichsprozess ein, so dass sich die Übergangswahrscheinlichkeiten zu

$$W_{+}^{HF} = W_{+} + W_{HF} \tag{4.7a}$$

$$W_{-}^{HF} = W_{-} + W_{HF} \tag{4.7b}$$

ergeben. Überträgt man dies auf die in Abschnitt 4.2 gemachten Überlegungen zu den Relaxationsprozessen, so ergibt sich die Relaxationszeit unter dem Einfluss des Messprozesses zu

$$T_1^{HF} = \frac{1}{W_- + W_+ + 2W_{HF}}.$$
(4.8)

Dies wirkt sich ebenso auf die Besetzungszahldifferenz im Gleichgewicht aus. Man erhält:

$$n_0^{HF} = N \frac{W_- - W_+}{W_- + W_+ + 2W_H F} = n_0 \frac{T_1^{HF}}{T_1}$$
(4.9)

Analog folgt also für die Polarisation:

$$P_0^{HF} = P_0 \frac{T_1^{HF}}{T_1}.$$
(4.10)

Man erkennt, dass die Relaxationsprozesse unter dem Einfluss des HF-Feldes schneller ablaufen, sich aber auch niedrigere Gleichgewichtszustände einstellen. Diese neuen Gleichgewichtszustände fallen um das Verhältnis aus der ermittelten Relaxationszeit T_1^{HF} zur ungestörten Relaxationszeit T_1 kleiner, aus als im ungestörten Fall. Da durch die Mikrowelleneinstrahlung unter DNP-Bedingungen zusätzliche Übergangseffekte hervorgerufen werden, treffen diese Überlegungen im Allgemeinen nur auf die Relaxation zum thermischen Gleichgewicht zu.

Ähnliche Betrachtungen finden sich auch in [Goe02].

Bezieht man die hier gemachten Betrachtungen in die Auswertung der Messungen mit ein, so muss man – geht man davon aus, dass das cw-NMR-System die Polarisation nahezu



Abbildung 4.7: Darstellung der Polarisationsverläufe bei gleichzeitiger Messung mit beiden Anlagen

ungestört lässt – die mit der gepulsten NMR ermittelten Werte, korrigieren. Die TE-Polarisation ergibt sich dann zu

$$P_{TE}^{HF} = P_{TE} \cdot \frac{T_1^{HF}}{T_1} = (0, 2056 \pm 0, 084)\%$$
(4.11)

Dadurch ergibt sich die ermittelte dynamische Polarisation zu $P = (10, 46 \pm 0, 40)\%$. Die Hochfrequenzeinstrahlung hat also einen starken Effekt auf die Polarisation. Ansonsten scheint die NMR-Anlage jedoch zuverlässige Werte zu liefern.

Gleichzeitige Messung mit dem gepulsten System und der cw-NMR

Zur Bestätigung, dass die gepulste NMR, bis auf den durch die Hochfrequenz hervorgerufenen Effekt, richtige Ergebnisse liefert, wurden gleichzeitige Messungen mit den beiden NMR-Anlagen durchgeführt bei einer Magnetfeldstärke von 2,5T und einer Temperatur von etwa 1.05K.

Zu diesem Zweck wurden zwei NMR-Spulen verwendet, jeweils eine für jedes System, welche sowohl orthogonal zueinander als auch zum externen Magentfeld orientiert waren.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.7 s dargestellt. Auf die Umrechung in die Polarisationswerte

wurde hier verzichtet, da sie für diese Messung nicht relevant war.

Der Unterschied zu Beginn der Messung ist darauf zurückzuführen, dass die Verstärker der cw-Anlage noch nicht ihre volle Betriebstemperatur erreicht hatten. Eine weitere Schwierigkeit stellte die Auswertung der mit der gepulsten Anlage aufgenommenen Werte dar. Da die beiden Spulen nicht vollständig orthogonal zueinander auszurichten waren, sah

Temperatur	$\sim 1,05 \mathrm{K}$
Magnetfeld	2,5T
Pulsfrequenz	106, 3MHz
Pulslänge	$1 \mu s$
Übergangszeit	$1,4\mu$
Pulse/Minute	66,6

Tabelle 4.3: Einstellungen der gepulsten NMR für diese Messungen

dieses System einen Teil Anregungsfrequenz der cw-Anlage, welche zwischen den einzelnen Messungen nicht vollständig abgeschaltet wurde. Diese Tatsache äußerte sich in einem schmalen Peak bei wechselnden Frequenzen im NMR-Spektrum der gepulsten NMR. Mittels der Anpassung einer Gauß-Kurve wurde versucht diesen Effekt zu minimieren.

Es ist zu erkennen, dass die beiden Anlagen weitestgehend identische Werte liefern. Dieser Eindruck wird noch dadurch untermauert, dass bei der Betrachtung der Relaxation zum thermischen Gleichgewicht nahezu identische Relaxationszeiten ermittelt werden. Sie betragen (2309 ± 35) s für das gepulste und (2271 ± 67) s für das cw-NMR-System. Die prozentuale Abweichung zwischen diesen Ergebnissen beträgt weniger als 2% und die Fehlerintervalle überschneiden sich.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass die gepulste NMR funktioniert und lediglich die Leistungseinstrahlung der Messpulse die Polarisation stört.

4.4.2 Messungen an quadrupolverbreiterten Deuteronen

Die Vergleichsmessungen an quadrupolverbreiterten Deuteronen-Spektren wurden an eine Probe deuteriertem Butanol (D-Butanol) durchgeführt, welche mit dem Radikal Finland-D36, einem Triphenylmethylradikal, dotiert wurde. Die wichtigsten Paramater der Messung sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Bereits bei den ersten Messungen zeigte sich, dass das Ab-

sorptionsspektrum von D-Butanol, bei einer Übergangszeit von 4μ s, stark von der erwarteten Form abwich (siehe hierzu auch 4.5.3). Aus diesem Grund wurde bei der Auswertung dieser Signale auf das Powerspektrum zurückgegriffen, welches den erwarteten Verlauf zeigt.

Da eine Beobachtung der TE-Polarisation mit der gepulsten NMR nur unzureichend und mit der cw-NMR gar nicht möglich war, wurde zur Eichung auf die Asymmetriemethode zurückgegriffen. Bei dieser Methode ergibt sich der Zusammenhang zwischen ermittelten Flächeneinheiten und der Polarisation mit Hilfe des sogenannten R-

Temperatur	$\sim 1,060 {\rm K}$
Magnetfeld	$2,5\mathrm{T}$
Pulsfrequenz	$16,34 \mathrm{MHz}$
Pulslänge	$1 \mu { m s}$
Übergangszeit	$4\mu s$
Pulse/Minute	100

Tabelle 4.4: Einstellungen der gepulsten NMR für diese Messungen

Verhältnis. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 erwähnt, ergibt sich der Parameter r aus den Intensitäten I_{\pm} der charakteristischen Übergänge im Gleichgewicht.

$$r = \frac{I_+}{I_-}$$
(4.12)

Über die Formel

$$P = \frac{r^2 + 1}{r^2 + r + 1} \tag{4.13}$$

lässt sich so die Polarisation über das NMR-Spektrum bestimmen und so den ermittelten Flächeneinheiten zuordnen.

Im Rahmen dieser Messungen wurde auf diese Weise die Polarisation sowie die zugehörige Fläche unter der NMR-Linie für verschiedene Gleichgewichtszustände, sowohl bei positiver als auch bei negativer Polarisation ermittelt. Mit Hilfe dieser Werte lässt sich eine Eichgerade bestimmen. Exemplarisch ist eine solche Eichgerade für das gepulste NMR-System





Abbildung 4.8: Eichgerade zur Bestimmung des Verhältnisses $\frac{P}{FE}$ der gepulsten NMR

Abbildung 4.9: Aufbau der dynamische Polarisation von D-Butonol

in Abbildung 4.8 gezeigt. Die Steigung dieser Geraden, im gezeigten Fall für die gepulste NMR, ermöglicht nun eine direkte Zuordnung zwischen Flächeneinheiten und Polarisation auch in nicht-Gleichgewichtszuständen. Zum Vergleich der beiden Systeme wurde schließlich eine Aufbaukurve aufgenommen. Dazu wurde die Probe, nachdem die Polarisation durch Herunterfahren des Magnet vollständig zerstört wurde, durch Einstrahlung von Mikrowellen der Frequenz $\nu = 70,085$ GHz negativ polarisiert. Während des Aufbaus wurde die Polarisation jeweils alle 60s bestimmt. Eine Messung bestand dabei aus jeweils 100 Einzelaufnahmen.

Die so ermittelten Kurvenverläufe, welche in Abbildung 4.9 dargestellt sind, ähneln sich stark. Die ermittelten Relaxationszeiten von $(279, 6 \pm 11, 9)$ für die cw-NMR und $(277, 8 \pm 7, 5)$ für das gepulste System unterscheiden sich kaum und ihre Vertrauensintervalle überlappen sich. Auch die mit den beiden Systemen ermittelten Polarisation $(P_{cw} = (-6, 87 \pm 0, 28)\%$ und $P_{puls} = (-6, 94 \pm 0, 32)\%)$ stimmten gut überein. Sowohl die ermittelten Relaxationszeiten als auch die Polarisationen weisen eine relative Abweichung von unter 1% auf.

Das gepulste NMR-System liefert also für die Messung von quadrupolverbreiterten Deuteronen-Signalen, im Rahmen der Messgenauigkeit, mit der cw-NMR übereinstimmende Werte.

Bemerkung

Wie sich zeigt, liefert das entwickelte gepulste NMR-System zumindest bei der Polarisationsbestimmung von quadrupolverbreiterten Deuteronen-Signalen bereits gute Ergebnisse, welche im Rahmen der Messgenauigkeit liegen. Jedoch stellt vor allem der Leistungseintrag bei der Bestimmung der TE-Polarisation zur Eichung für Protonenmessungen noch ein großes Problem dar, weshalb deren Polarisationsbestimmung nicht hinreichend genau möglich ist.

Auch die mit dem gepulsten System ermittelte Signalform des Absorptionsspektrums der quadrupolverbreiterten Deuteronen weicht stark von der Messung mit der cw-NMR ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass schnell abklingende Signalteile wegen der großen "Ringdown"-Zeit nicht mehr erfasst werden.

Um diese Effekte genauer verstehen und minimieren zu können werden im Folgenden genauere Untersuchungen durchgeführt.

4.5 Messungen mit verbessertem Schwingkreis

Wie sich deutlich bei der Messung an quadrupolverbreiterten Deuteronen gezeigt hat, stellt das Nachschwingen des Schwingkreises ein Problem bei der Ermittlung der NMR-Spektren dar. Um die "Ringdown"-Zeit zu verkürzen, wurden Versuche mit verschiedenen Widerständen unternommen, die sich zwar positiv auf die "Ringdown"-Zeit auswirkten und somit zu einen kürzeren möglichen Abstand zwischen Pulsende und Messbeginn führten, die jedoch auch die Signalleistung stark verringerten.

Aus diesem Grund wurde, wie im Abschnitt 3.1.4 beschrieben, der Schwingkreis mit einem zusätzlichen Switch verbessert. Nachfolgende Messungen verwenden diesen Aufbau.

4.5.1 Einfluss des Messprozesses auf die Polarisation

Zur Bestimmung des Einflusses des Messprozesses auf die Polarisation wurden verschiedene Messungen an dem Deuteron von ⁶LiD bei 77 Kelvin³ durchgeführt. Das NMR-Signal ist dabei gauß-förmig und nicht quadrupolverbreitert.

Die Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel hat den Vorteil, dass eine stabile thermische Umgebung für die Messungen vorliegt. Außerdem fällt die Relaxationszeit von ⁶LiD bei dieser Temperatur wesentlich geringer aus (einige Minuten) gegenüber der bei einem Kelvin (einige Stunden). Die paramagnetischen Zentren wurden durch Bestrahlung in das Material eingebracht.

Die eigentliche Messung bestand nun in der Aufnahme der Relaxationskurven bei verschiedenen Messparametern. Bei der ersten Messreihe wurde dabei die Pulslänge variiert, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Bei der zweiten Messung veränderte man hinge-

gen die Pulsrate, also die Anzahl der Pulse pro Zeiteinheit.

Aus den einzelnen Relaxationskurven ließen sich dann die T_1 -Zeiten bestimmen. Stellt man die ermittelten Zeiten einer der Leistung proportionalen Größe gegenüber, so ergibt sich ein exponentieller Abfall der Relaxationszeiten, wie in den Abbildungen 4.10 und 4.11 dargestellt ist. Durch eine Kurvenanpassung lässt sich die Relaxationszeit des ungestörten Systems ermitteln.

Die Werte für die ungestörte Relaxationszeiten liegen für die Pulslängen-Messung bei $(329, 5 \pm 20, 8)$ s und für die Messung mit veränderter Pulsrate bei $(346, 6 \pm 18, 0)$ s. Die Abweichung zwischen diesen Werten ist darauf zurückzuführen, dass die Gesamtleistung bei der Pulslängen-Messung zwar proportional zur Pulslänge ist, jedoch die Leistungsverteilung unterschiedlich ist, wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt wurde. Ebenso verkleinert sich mit zunehmender Pulslänge die Halbwertsbreite der Spektren. Diese Messergebnisse

Temperatur	$\sim 77 \mathrm{K}$
Magnetfeld	$2,5\mathrm{T}$
Pulsfrequenz	16, 3 MHz
Pulslänge	var./ $5\mu s$
Übergangszeit	100 ns
Pulse/Minute	500/var.

Tabelle 4.5: Einstellungen der gepulsten NMR für diese Messungen

³Temperatur von flüssigem Stickstoff





Abbildung 4.10: Messungen der Relaxationszeit bei verschiedenen Pulslängen

Abbildung 4.11: Messungen der Relaxationszeit bei unterschiedlicher Pulsrate

können in diesem Zusammenhang also lediglich einen phänomelogischen Einblick liefern und sind nicht als exakt zu verstehen. Des Weiteren wurden die beiden Messungen an untschiedlichen Tagen durchgeführt. Als Fehlerquellen fließen also zusätzlich der unterschiedlich Aufbau der NMR-Sonde sowie evtl. leicht veränderte thermische Bedingungen auf Grund von Luftdruckänderungen und sonstige Effekte ein.

Wie zu erwarten, sinkt der Einfluss des Messprozess zu niedrigen Leistungen, also zu kürzeren Pulszeiten, sowie zu weniger Messungen pro Zeiteinheit hin. Verknüpft man die aus den beiden Messungen gewonnenen Ergebnisse, so ergibt sich der in Abbildung 4.12 dargestellte Zusammenhang. Mit ihm lässt sich ermitteln, in welchem Maß der Messprozess Einfluss auf die ermittelten Relaxationszeiten und somit auch, gemäß (4.10), auf die Polarisation hat.

Die hier erzielten Ergebnisse beziehen sich zwar auf die Messung an Deuteronen bei 77K, sie sollten sich jedoch auch in ähnlicher Weise auf Protonen und Deuteronen bei niedrigeren Temperaturen übertragen lassen.



Abbildung 4.12: Einfluss der eingestrahlten Pulsleistung auf die Relaxationszeit und somit im gleichen Maß auf die TE-Polarisation.



Abbildung 4.13: Das Signal-zu-Rauschverhältnis in Abhängigkeit der Übergangszeit zwischen Anregungspuls und FID-Aufnahme

4.5.2 Signal-zu-Rauschverhältnis

Zur Betrachtung des Einflusses der Übergangszeit auf das Signal-zu-Rauschverhältnis (SNR^4) und der damit einhergehenden Verbesserung des Systems durch die Verwendung des zusätzlichen Switches, wurden Messungen an einer Butanolprobe bei einer Temperatur von $(1,054 \pm 0,016)$ Kelvin durchgeführt.

Die Probe wurde während der Messung bis zu einem Gleichgewichtszustand aufpolarisiert, ohne jedoch die genau Polarisation zu bestimmen, da diese nicht von Bedeutung ist.

Während der Messung wurden nun die FID-Signal für verschiedene Übergangszeiten des Systems aufgenommen. Anschließend wurde an die gewonnenen NMR-Spektren eine Gauß-Kurve angepasst. Diese Kurve wurde als unverrauschtes Signal angenommen. Das Rauschen wurde anschließend durch das Bilden des Residuums zwischen der Gauß-Kurve und den Messwerten gebildet. Das Signal-zu-Rauschverhältnis erhält man schließlich aus dem Quotienten der Summen von

unverrauschtem Signal und dem Residuum.

Temperatur	$(1,054 \pm 0,016)$ K
Magnetfeld	$2,\!5$
Pulsfrequenz	$106, 3 \mathrm{MHz}$
Pulslänge	$1 \mu { m s}$
Übergangszeit	100 ns
Pulse/Minute	100

Tabelle 4.6: Einstellungen der gepulsten NMR für diese Messungen

Die gewonnenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass das SNR mit größer werdender Übergangszeit exponentiell abfällt. Durch einen Exponentialfit der Form

$$SNR = SNR_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{SNR}}\right)$$
 (4.14)

ergibt sich die Relaxationszeit zu $\tau_{\text{SNR}} = (5, 71 \pm 0, 18) \mu$ s. Mit Hilfe dieser Werte lässt sich die Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses durch den modifizierten Schwingkreis abschätzen. Sie ergibt sich aus den minimalen Übergangszeiten von 1, 4 μ s für den

⁴engl.: Signal to Noise Ratio



Abbildung 4.14: Darstellung des Absorptionsspektrums von D-Butanol bei verschiedenen Übergangszeiten; die Spektren sind zur besseren Erkennung gegeneinander verschoben. Die jeweilige Nulllage wird durch die entsprechenden, waagerechten Linien gekennzeichnet.

ursprünglichen und 100ns für den modifizierten Schwingkreis sowie τ_{SNR} :

$$\frac{\mathrm{SNR}_{nachher}}{\mathrm{SNR}_{vorher}} = \frac{\mathrm{SNR}_0 \cdot \exp(-100\mathrm{ns}/\tau_{\mathrm{SNR}})}{\mathrm{SNR}_0 \cdot \exp(-1, 4\mu\mathrm{s}/\tau_{\mathrm{SNR}})} = \exp\left(\frac{(-0, 1+1, 4)\mu\mathrm{s}}{\tau_{\mathrm{SNR}}}\right) \approx 1,26 \qquad (4.15)$$

Es wurde also eine Verbesserung um etwa 26% durch die Verwendung des zusätzlichen Switches erzielt.

4.5.3 Bestimmung des Spektrums von D-Butanol

Einer der Hauptgründe, wegen dem versucht wurde, die "Ringdown"-Zeit zu verkürzen ist, dass die mit der gepulsten NMR aufgenommenen Absorptionsspektren von quadrupolverbreiterten Deuteronen-Signalen zunächst stark von den mit dem cw-System ermittelten Spektren abwichen. Erklärt werden kann dies durch das schnellere Abklingen bestimmter Signalteile.

An dieser Stelle soll nun untersucht werden, wie sich die verkürzte Zeit zwischen Anregungspuls und Aufnahme der FID-Signale auf die Signalform auswirkt. Als Probe wurde dazu, wie bereits in 4.4.2, mit Finland-D36 dotiertes D-Butanol verwendet. Zur Steigerung der Si-

Temperatur	$\sim 1,054 \mathrm{K}$
Magnetfeld	2,5T
Pulsfrequenz	$16,3 \mathrm{MHz}$
Pulslänge	$4\mu s/1\mu s$
Übergangszeit	var./100ns
Pulse/Minute	-

Tabelle 4.7: Einstellungen der gepulsten NMR für diese Messungen

gnalstärke wurde die Probe durch Mikrowelleneinstrahlung polarisiert.

Die in Abbildung 4.14 abgebildeten NMR-Spektren wurden mit unterschiedlichen Übergangszeiten aufgenommen, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Es ist zu erkennen, dass für kurze Übergangszeiten die Signalform stärker dem erwartetem NMR-Spektrum anpasst. Für größer werdene Übergangszeiten zeigt sich jedoch eine zunehmende Abweichung.

In Abbildung 4.15 ist ein weiteres NMR-Spektrum von D-Butanol gezeigt. Hierbei wurde



NMR-Spektrum 16.2 16,4 16.5 16.6 Frequenz [MHz] D-Abbildung 4.16: Darstellung eines, mit der cw-NMR aufgenommenen, D-Butanol-

16.7

Abbildung 4.15:Aufnahme eines Butanol-Spektrums mit einer Übergangszeit von 100ns. Es wurden 10.000 Einzelmessungen aufgenommen. Die charakteristischen Schultern treten deutlich hervor.

die minimale Übergangszeit von 100ns gewählt und 10000 Einzelmessungen durchgeführt. Für diese Einstellungen ist deutlich zu erkennen, dass sich die charakteristischen Schultern des NMR-Spekrums ausbilden. Im Vergleich mit dem cw-NMR-Spektrum in Abbildung 4.16 ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Lediglich die Amplitude zwischen den beiden Peaks fällt bei der gepulsten Anlage etwas geringer aus.

mplitude [a.u.]

Spektrums

4.5.4Erneute Messung der Protonenpolarisation

Mit Hilfe der in 4.5.1 gewonnenen Erkenntnisse und dem verbesserten Schwingkreis wurde eine erneute Vergleichsmessung zwischen dem cw- und dem entwickelten gepulsten NMR-System durchgeführt.

Bei den Messungen mit dem gepulsten NMR-System wurde dabei die Leistung gegenüber der in Abschnitt 4.4.1 vorgestellten Messung um den Faktor $\frac{1}{100}$ reduziert, indem die Pulszeit auf $0, 5\mu s$ abgesenkt und die Anzahl der Einzelmessungen auf 20 pro Minute verringert wurde.

Temperatur	$(1,054 \pm 0,020 \mathrm{K})$
Magnetfeld	$2,5\mathrm{T}$
Pulsfrequenz	$106,3 \mathrm{MHz}$
Pulslänge	$0,5\mu\mathrm{s}$
Übergangszeit	100ns
Pulse/Minute	20

Tabelle 4.8: Einstellungen der gepulsten NMR für diese Messungen

......

. . .

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.17 dargestellt.

In Tabelle 4.9 sind die ermittelten Relaxationszeiten sowie die ermittelte maximale Polarisation gegenübergestellt.

Es zeigt sich, dass die ermittelten Werte im hohen Maße übereinstimmen. Lediglich die

Tabelle 4.9: Messergebnisse der wiederholten Messung der Protonenpolarisation

	Aufbauzeit DNP [s]	Relaxationszeit [s]	max. Polarisation [%]
cw-NMR	$130, 3 \pm 2, 1$	$554, 9 \pm 1, 2$	$12,59 \pm 0,11$
gepulste NMR	$131,5\pm2,6$	$575, 6 \pm 2, 0$	$12,53\pm0,12$
rel. Abweichung	0,92%	3.73%	0,48%



Abbildung 4.17: Darstellung der aufgenommenen Polarisationsverläufe. Links die Messwerte der cw-NMR, rechts die der gepulsten NMR.

Relaxationszeiten zum thermischen Gleichgewicht weichen um einen geringen Betrag voneinander ab. Möglicherweise ist dies auf ein leichtes Absinken der Temperatur während der Relaxation zurückzuführen. Da die mit dem cw-NMR-System ermittelten Relaxationszeiten jedoch beide Male leicht geringer ausfallen, besteht auch die Möglichkeit, dass nun die vom cw-System eingestrahlte Leistung die der gepulsten Anlage übertrifft.

4.6 Beurteilung der Messergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen haben gezeigt, dass das entwickelte, gepulste NMR-System dazu in der Lage ist die Polarisation von Festkörpertargets, sowohl von Protonen als auch von Deuteronen, hinreichend genau zu bestimmen.

Von großer Bedeutung für die Messungen erweist sich dabei der Einfluss, den die Hochfrequenzeinstrahlung auf die Polarisation ausübt. Durch die Anregungspulse und die mit ihnen verbundenen, induzierten Zeeman-Übergänge wird die Polarisation teilweise zerstört. Aus diesem Grund ist die eingestrahlte Leistung des Messprozesses so gering wie möglich zu halten.

Zur Ermittelung der TE-Polarisation mittels eine Exponentialfits ist daher die Aufnahme einer Relaxationskurve, von einer hohen Polarisation zur Te-Polarisation, zu empfehlen. Hier fallen die Signalstärken größer aus als bei der Betrachtung einer Aufbaukurve, von Null zur TE-Polariation. Somit lassen sich die NMR-Spektrum genauer beobachten, bzw. die Leistung des Systems kann weiter verringert werden.

Wie sich gezeigt hat, eignet sich der modifizierte Schwingkreises sowohl für die Aufnahme von Protonenspektren, wodurch letztenlich eine größere Signalstärke erreicht wird, als auch für quadrupolverbreiterte Deuteronen-Signale. Diese können nun mit annähernd bekannter Form aufgenommen werden, wodurch eine Ermittelung der Polarisation direkt aus den Absorptionspektren möglich ist.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die Kernresonanzspektroskopie bietet einen wichtigen Zugang zur Bestimmung der Polarisation von Festkörpertargets. Bei den Forschungen am polarisiertem Target wird dabei zumeist auf die Methode der cw-NMR zurückgegriffen. Diese stellt ein für diese Untersuchungen etabliertes Verfahren dar. In vielen anderen Bereichen wurde sie jedoch bereits durch die modernere Methode der gepulsten NMR abgelöst.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun, in Zusammenarbeit mit Daniel Kammer ein solches gepulstes NMR-System entwickelt, welches speziell an die Bedürfnisse der Polarisationsbestimmung von Festkörpertargets angepasst ist.

Während sich in [Kam09] dabei im Wesentlichen auf den Aufbau und die Inbetriebnahme der Anlage beschränkt wurde, hatte diese Arbeit die Optimierung und Kalibrierung des Systems zum Ziel. Auf diese Weise wurde ein funktionierendes NMR-System geschaffen, das in Zukunft für die Forschungen der Bochumer Arbeitsgruppe "Polarisiertes Target" zur Verfügung steht.

Um den reibungslosen Einsatz der Anlage im wissenschaftlichem Alltag zu gewährleisten, wurden eine intuitiv zu verstehende Steuerungs- und Auswertungssoftware, sowie eine detaillierte Anleitung, die im Anhang dieser Arbeit zu finden ist, erstellt.

Bei den Messungen mit dem gepulsten NMR-System zeigte sich, dass die sogenannte Übergangszeit eine besondere Bedeutung für die Aufnahme der NMR-Spektren hat. Sie gibt dabei die Zeit zwischen der Anregung der Probe und der Aufnahme der Signale wieder. Zu Beginn der Untersuchungen konnte sie, aufgrund apparativer Effekte, nicht ausreichend kurz gewählt werden, weshalb es zu Verlusten bei der Signalstärke und zur Verformung der NMR-Spektren kam. Diese Schwierigkeit konnte jedoch, durch eine Modifikation des NMR-Schwingkreises, umgangen werden.

Ein weiteres Problem äußerte sich in der Beeinflussung der Polarisation durch den Messprozess, wodurch zunächst falsche Polarisationswerte ermittelt wurden. Genauere Untersuchungen zeigten jedoch, dass sich dieser Effekt durch richtige Einstellung des NMR-Systems minimieren lässt.

Die letztendlichen Kalibrierungsmessungen, die die Ergebnisse der gepulsten NMR mit denen einer cw-NMR verglichen, zeigten schließlich, dass beide Systeme im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmende Ergebnisse liefern.

Die Vorteile des gepulsten NMR-Systems, gegenüber der cw-NMR, bestehen dabei in einer höheren Frequenzauflösung, unkomplizierteren Inbetriebnahme, sowie der – zumindest in den Grundzügen – einfacher zu verstehenden Theorie.

Gerade die letzten beiden Punkte tragen dazu bei, dass auch Personen, die mit dem

System noch nicht vertraut sind, schnell eigenständig mit der gepulsten NMR arbeiten können.

Aus diesem Grund würde sich das entwickelte System auch für zukünftige Versuche im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums anbieten. Den Studenten könnten die Arbeitsweisen der polarisierten Targetforschung hiermit auf anschauliche Weise nähergebracht werden.

Anhang A

Anleitung zum Gebrauch des NMR-Systems

Die Verwendung der gepulsten NMR durch Personen, doe mit der Anlage nicht vertraut sind, ist relativ leicht möglich. In diesem Abschnitt soll kurz erläutert werden, wie dabei vorzugehen ist und auf welche Punkte man im Speziellen achten muss.

A.1 Wahl der Probe

Prinzipiell lassen sich alle Kernsorten die einen von Null verschiedenen Kernspin besitzen mit der gepulsten NMR-Anlage untersuchen. Die Wahl der Probe hat jedoch Einfluss auf den Aufbau des NMR-Schwingkreises. Von entscheidener Bedeutung ist hierbei die sogenannte Larmorfrequenz ν_L , welche durch den kernspezifischen Wert γ , das sogenannte gyromagnetische Verhältnis, und das verwendete Magnetfeld gemäß (A.1) gegeben ist.

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} B \tag{A.1}$$

In Tabelle A.1 sind die Werte vom ν_L für eine Auswahl verschiedener Kernsorten dargestellt.

Der Aufbau des NMR-Schwingkreises soll im folgenden exemplarisch für die häufig unter-

Teilchen	$\frac{\gamma}{2\pi}$ [MHz/T]	$\nu_L(2,5\mathrm{T})[\mathrm{MHz}]$
e ⁻	28.025	70.061
р	42,577	106,4
d	$6,\!5359$	16,3
⁶ Li	6,2661	15,7
⁷ Li	$16,\!5482$	41,4
$^{1}3C$	10,7083	26,8
$^{1}4N$	3,0777	$7,\!69$
$^{1}5N$	4,4172	10,8

Tabelle A.1: Übersicht über das gyromagnetische Verhältnis und die Larmorfrequenz bei 2,5T für eine Auswahl an Kernen

suchten Kerne Protonen und Deuteronen bei einer Magnetfeldstärke von $2,5\mathrm{T}^1$ dargestellt werden.

A.2 Der Schwingkreis

Der NMR-Schwingkreis besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten. Die NMR-Spule umschließt dabei in einer oder mehreren Windungen den Probenbehälter. Die Anzahl der Windungen der Spule wird dabei durch die verwendeten Kondensatoren des Schwingkreises begrenzt. Der Schwingkreis würde sich ansonsten für große Larmorfrequenzen ν_L nicht mehr abstimmen lassen, was auf die steigende Spulen-Induktivität zurückzuführen ist. Im Allgemeinen wählt man deshalb zur Untersuchung von Protonen nicht mehr als zwei, für Deuteronen nicht mehr als fünf Windungen.

Vorsicht: Bei der Wahl der Materialien für Probenbehälter und NMR-Spule ist darauf zu achten, dass diese keine Kerne mit gleicher Larmorfrequenz ν_L enthalten, die spätere Messungen verfälschen könnten!

Die Spulenenden werden an Seele und Erde eines Koaxialleiters am Ende des verwendeten Kryostateinsatzes angelötet. Über diesen werden die Signale herausgeleitet. Da es sich bei den späteren Signalen um Wechselspannungen handelt, ändern diese beim Durchgang durch das Koaxialkabel ihre Phasenbeziehung. Um Sicherzustellen, dass der Schwingkreis im weiteren Verlauf richtig abgestimmt werden kann, muss dafür gesorgt werden, dass diese Änderung möglichst klein ausfällt oder kompensiert wird. Dazu benutzt man ein Transferkabel der Länge $\lambda/2$, über welches die Box zur Frequenz- und Impedanzanpassung mit der NMR-Spule verbunden wird. Nach dem Durchgang durch das $\lambda/2$ -Kabel liegt wieder die ursprüngliche Phasenbeziehung vor.

Die Wellenlänge λ im Koaxialkabel berechnet sich zu

$$\lambda = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r}\nu} \ . \tag{A.2}$$

Dabei stellt c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, ϵ_r die Permittivität des verwendeten Kabels und ν die gewählte Frequenz dar. Für Protonen und Deuteronen ergeben sich somit, bei eine Wert von $\epsilon_r = 2,03$ für die verwendeten Kabel, folgende Werte für λ :

 $\lambda=1,98\mathrm{m}$ für Protonen $\lambda=12,91\mathrm{m}$ für Deuteronen

Bei einer Länge des Kryostateinsatz von etwa 1,10m , beträgt die zusätzlich benötigte Kabellänge für Protonenmessungen daher etwa 90cm. Bei Deuteronen ändert sich die Phasenbeziehung auf diese Strecke nur unwesentlich, was zur Folge hat, dass auf ein zusätzliches Transferkabel verzichtet werden kann.

Da der Schwingkreis nach dem Anregungspuls noch einige Zeit nachschwingt – sich in der sogenannten "Ringdown"-Zeit befindet – ist eine Signalaufnahme direkt nach dem Pulsende nicht möglich. Zur Verkürzung der "Ringdown"-Zeit, besteht die Möglichkeit einen Switch in den Schwingkreis einzubetten. Der Anschluss "RefIn" des Switches wird dazu

 $^{^1\}mathrm{Feldstärke}$ des Magneten am Bochumer Mess
stand SOPHIE



Abbildung A.1: Darstellung einer mit dem "Spectrum Analyzer" aufgenommenen Abstimmkurve des Schwingkreises für 106,38MHz

an das Transferkabel angeschlossen, während "RF1" mit der Frequenz- und Impedanzanpassungsbox verbunden wird. Der Ausgang "RF2" wird über einen Kurzschluss-Stecker auf Erde gelegt.

Direkt nach dem Pulsende schaltet der Switch, gesteuert über die NMR-Karte welche mit dem TTL-Eingang zu verbinden ist, für etwa 100ns auf Erde, wodurch die restlichen Schwingungen des Anregungspulses schnell abklingen können.

Es ist zu beachten, dass die Länge des Switches zum Transferkabel beiträgt, so dass ein etwas kürzeres Kabel verwendet werden muss. Sowohl für die Messungen mit als auch ohne Switch liegen passende Transferkabel zur Protonenmessung bereit.

A.2.1 Abstimmen des Schwingkreises

Der Schwingkreis wird mit Hilfe des "1GHz Spektrum Analyzer HM5014-2" abgestimmt. Dieses Gerät zeigt dabei an, wie die Verstärkung einer bestimmten Frequenz ist. Ziel ist es den Schwingkreis durch Variation der Kapazitäten so abzustimmen, dass eine möglichst maximale Verstärkung bei der Larmorfrequenz ν_L der untersuchten Kernsorte gegeben ist.

Die Frequenzbrücke wird dazu über ein Koaxialkabel mit dem Ausgang der Frequenz- und Impedanzanpassungsbox verbunden und der Frequenzgenerator am "Spectrum Analyzer" eingeschaltet.

> Achtung: Bei Verwendung des zusätzlichen Switches innerhalb des Schwingkreises ist sicherzustellen, dass dieser mit Strom versorgt wird, da er sonst im "sperrenden" Zustand betrieben wird!

Über die numerischen Tasten des Geräts, kann die Larmorfrequenz eingegeben und durch Drücken der Taste "CENTER FREQ." als Zentralfrequenz eingestellt werden. Durch Drehen an den Kondensatoren kann nun die Frequenzlage und die Tiefe der einzelnen "Dips", welche die Verstärkung angeben, verändert werden. Der erste Kondensator, welcher parallel zur NMR-Spule geschaltet ist, ist dabei maßgeblich für die Einstellung der Frequenz



Abbildung A.2: schematische Darstellung des Messaufbaus

verantwortlich, während der andere Kondensator die Impedanz des Schwingkreises an die nachfolgenden Geräte, also an 50 Ohm, anpasst. Eine eindeutige Zuordnung lässt sich jedoch nicht treffen, da beide sowohl Einfluss auf Frequenzlage und Impedanz haben. In Folge dessen lässt sich eine gute Einstellung nur erreichen, indem beide Kapazitäten abwechselnd variiert werden. Dies kann das Auffinden einer passenden Einstellung durchaus schwierig gestalten. Sie trägt jedoch wesentlich zur Qualität der späteren Signalaufnahme bei.

Über die Einstellung "Span" am "Spectrum Analyzer" kann die Auflösung des Gerätes verändert werden. Bei guter Einstellung des Schwingkreises erreicht man eine Verstärkung von über 60dB bei der Larmorfrequenz. In Abbildung A.1 ist dies für eine Frequenz von 106,38 MHz dargestellt.

A.3 Aufbau der restlichen Komponenten

Nachdem der Schwingkreis justiert wurde, können die restlichen Komponenten der NMR-Anlage aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Eine schematische Darstellung des Aufbaus findet sich in Abbildung A.2.

Grundsätzlich gilt beim Aufbau der Anlage, dass die verwendeten Koaxialkabel so kurz wie möglich zu halten sind. Auf diese Weise lassen sich Signalverluste und zusätzliches Rauschen durch Antenneneffekte der Kabel vermeiden.

Folgende Anschlüsse der Anlage sind über Koaxialkabel miteinander zu verbinden:

- 1. NMR-Karte "Output" mit Pulsverstärker "IN"
- 2. Pulsverstärker "OUT" mit Switch "RF1"
- 3. Switch "RF2" mit Signalverstärker "IN"
- 4. Signalverstärker "OUT" mit NMR-Karte "Input"
- 5. Switch "RefIn" mit dem Ausgang der Frequenz- und Impedanzanpassungsbox

Der angefertigte J-Stecker wird in den TTL-Ausgang der NMR-Karte gesteckt. Über ihn werden die Switche gesteuert. Dazu verbindet man

1. J-Stecker "1" mit dem "TTL"-Eingang des Switches im Schwingkreis

2. J-Stecker "2" mit dem "TTL"-Eingang des Schaltswitches

Zur Spannungsversorgung existieren zwei Netzteile. Das eine wurde so entwickelt, dass es die NMR-Karte, die beiden Switche und den Pulsverstärker versorgt. Die Anschlüsse sind dabei so gefertigt, dass sie eindeutig den verschiedenen Geräten zugeordnet werden können. Auf die Weise wird ein falsches Anschließen und damit eine mögliche Beschädigung der Komponenten verhindert. Der Signalverstärker Femto DHPVA-100 besitzt ein eigenes Netzteil.

Zum Schluss müssen noch die NMR-Karte über ein USB-Kabel und der Signalverstärker über ein mehrpoliges Kabel mit dem Auswertungs-Rechner verbunden werden. Nun kann mit der Messung begonnen werden.

Verwendung der Software

Zur Steuerung der Karte und Auswertung der mit ihr aufgenommenen Signale wurde ein eigenes Interface programmiert. Um dieses Programm mit dem Namen "Das JODA pNMR-System" nutzen zu können, müssen auf dem jeweiligen Computer die Programmierumgebung LabVIEW sowie die Treiber der NMR-Karte installiert sein. Sie liegen dem NMR-System als CD bei.

Die Programmoberfläche ist bewusst einfach gehalten. Eine Darstellung findet sich in Abbildung A.3. Wie zu erkennen ist, lassen sich vier Bereiche unterscheiden, die kurz vorgestellt werden sollen.

Mit Hilfe der sechs Button im **Bereich zur Steuerung des Messprozesses** lassen sich alle messrelevanten Einstellungen vollziehen. Die ersten Beiden sind dabei selbsterklärend. Sie dienen dem Start bzw. dem Abbruch einer Messung. Drückt man auf einen der vier verbleibenden Button, so öffnet sich ein Pop-Up-Menü über welches die jeweiligen Einstellungen getroffen werden können. Die Bedeutung der einzelnen Parameter sind dabei in der folgenden Liste zusammengefasst:

• Pulseinstellungen

Amplitude: Hier kann die relative Amplitude der Anregungspulse, im Bereich zwischen 0 und 1, festgelegt werden.

Spektrometer Frequenz: Mit dieser Frequenz werden die Anregungspulse erzeugt und die FID-Signale aufgenommen.

Pulsdauer: Länge der Anregungspulse in Sekunden

Pulsabstand: Abstand zwischen zwei Pulsen

• Aufnahmeeinstellungen

Abtastpunkt: Anzahl der Abtastpunkte

Spektrale Breite: Frequenzbereich des NMR-Spektrums

Übergangszeit: Zeit zwischen Pulsende und Beginn der FID-Aufnahme

Anzahl der Scans: Anzahl der Einzelmessungen die gemittelt werden, um so nach der Signal-Average-Methode eine Signal-zu-Rausch-Verbesserung zu erhalten



Abbildung A.3: Programmoberfläche zur Steuerung der NMR-Karte und Auswertung der Signale, (1) Bereich zur Steuerung des Messprozesses, (2) Statusleiste, (3) Darstellung der aufgenommenen Signale, (4) Einstellung und Darstellung der Polarisationsparameter

- Serienaufnahme: Hier kann eingestellt werden ob eine Messreihe aufgenommen werden soll.
- Aufnahmeabstand: Zeit zwischen den einzelnen Messungen bei einer Serienaufnahme
- Speichereinstellungen

Speicherort: Unter diesem Punkt werden Speichort und -name der FID-Signale sowie der Polarisationsverläufe festgelegt.

- Verstärkereinstellungen
 - **Verstärkung:** Hier kann die Verstärkung des Signalverstärkers gesteuert werden. 10dB entsprechen in etwa einer Leistungssteigerung um den Faktor 3,162.
 - **Tiefpass:** Grenzfrequenz des Tiefpassfilters. Es empfiehlt sich die Verwendung der 100MHz-Einstellung.
DC/AC: Hier kann ausgewählt werden ob Gleichspannung oder Wechselspannung vorliegt. Für die NMR-Messungen sollte immer AC eingestellt sein.

Im zweiten Bereich der Programmoberfläche, der **Statusleiste**, kann ersehen werden in welchem Teil des Messprozesses sich das Programm gerade befindet. Leuchtet eine der oberen vier grünen Lämpchen findet gerade ein Zugriff auf die NMR-Karte statt. Unter dem Punkt "Acquiring Data" wird zusätzlich während der Messung angezeigt, wie viele Einzelmessungen bereits aufgenommen wurden. Die verbleibenden beiden Lämpchen zeigen an ob sich das Programm gerade im Wartezyklus befindet, bzw. ob die Karte die Daten mit Hilfe des sogenannten "Undersampling" aufnimmt.

Die **Darstellung der aufgenommen Messdaten** und der aus ihnen gewonnenen NMR-Spektren erfolgt im dritten Bereich der Programmoberfläche. Mit Hilfe der Reiter in der linken oberen Ecke lässt sich auswählen, welche Signale gerade betrachtet werden. Während im ersten Reiter Real- und Imaginärteil der aufgenommenen FID-Signale dargestellt sind, lassen sich im zweiten Reiter die aus diesen Werten ermittelten NMR-Spektren ersehen und in ihrer Phase anpassen. Dies geschieht über einen Phasenschieber, so dass das reine Absorptions- bzw. Dispersionsspektrum angezeigt werden kann.

Vorsicht: Es ist darauf zu achten, dass die Amplituden der FID-Signale, sowohl Real- als auch Imaginärteil, den Wert ± 1 nicht überschreiten, da die NMR-Karte ansonsten beschädigt werden könnte. Die Verstärkereinstellungen sind dementsprechend zu ändern.

Unter dem dritten Reiter lässt sich ein NMR-Spektrum im Detail betrachten. Über die blauen Cursor kann dabei ein Bereich festgelegt werden über den ein Grundlinienabzug durchgeführt wird. Die Flächeneinheiten und damit die Polarisation wird schließlich über den Bereich zwischen den beiden mittleren, blauen Cursor ermittelt. Mit Hilfe der roten Cursor können bei quadrupolverbreiterten Deuteronen-Signalen die Peakposition festgelegt werden, um so über das R-Verhältnis die Polarisation zu bestimmen.

Im letzten Bereich ist der Verlauf der Flächeneinheiten bzw. der Polarisation dargestellt. Über den Button **Polarisationseinstellungen** lässt sich auswählen, ob zusätzlich das R-Verhältnis bestimmt werden soll. Desweiteren lässt sich auswählen über welches Spektrum, Absorpions- oder Powerspektrum, die Polarisation bestimmt werden soll, sowie eine Zuordnung zwischen Flächeneinheiten und Polarisation treffen. Über die Cursor im Graphen "Polarisationsdarstelltund" lässt sich ein Bereich auswählen über den ein Kurvenanpassung der Form

$$f(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + P_0$$

durchgeführt wird. Aus den ermittelten Werten lässt sich so auf die Relaxationszeit T_1 oder die Maximalpolarisation P_0 unter diesen Bedingungen schließen.

A.4 Tipps zur Messung

Das Gelingen einer Messung ist von einer Vielzahl von Einstellungen und Äblaufen abhängig. An dieser Stelle werden nun einige Tipps gegeben, die den reibnungslosen Ablauf gewährleisten sollen.

- 1. Die Abstimmung des Schwingkreises hat einen großen Einfluss auf die Qualität der Messergebnisse. Sollte die Signalform von der Erwartung abweichen, so kann dies evtl. auf eine falsche Einstellung der Frequenz- und Impedanzanpassungsbox zurückzuführen sein. Die Einstellung sollte dann erneut mit dem "Spectrum Analyzer" kontrolliert werden.
- 2. Bei der Aufnahme der Signal ist darauf zu achten, dass die Leistung des NMR-Systems möglichst gering gehalten wird, da der Messprozess die Polarisation zerstört. Aus diesem Grund sollten die NMR-Parameter Amplitude und Pulszeit möglichst klein gewählt werden. Zudem sollte auch die Anzahl der Einzelpulse pro Zeitintervall möglichst gering ausfallen um verlässliche Messwerte zu garantieren. Natürlich ist bei diesen Einstellungen ein Kompromiss zu finden zwischen Signaldetektion und Polarisationsbeeinflussung.
- 3. Will man zur Eichung des Systems die TE-Polarisation über einen Exponentialfit bestimmen, so bietet sich hier die Aufnahme einer Relaxationskurve, von einem hohen Polarisationswert zur TE-Polarisation, an. Im Gegensatz zu einer Aufbaukurve, die von Null gegen die TE-Polarisation läuft, fallen hier die Signalstärken größer aus, wodurch eine genauere Beobachtung ermöglicht wird.
- 4. Je geringer die Pulslänge gewählt wird, desto stärker ist das jeweilige Anregungsspektrum verbreitert. Dies hat vor allem eine Bedeutung für die Aufnahme von breiten Signalen, wie etwa dem quadrupolverbreiterten Deuteronenspektrum, welches so genauer detektiert werden kann.
- 5. Bevor man die Leistung der NMR-Karte wegen zu geringer Signalstärke erhöht, sollte man versuchen den Signalpegel mit Hilfe des Signalverstärkers anzuheben, um so die Polarisationsbeeinflussung zu minimieren.

Hält man sich beim Einstellen des gepulsten NMR-Systems an diese Anleitung, so dürfte einer erfolgreichen Messung nichts mehr im Weg sthen.

Literaturverzeichnis

- [Ade09] ADEBAHR, Björn: Entwicklung und Test einer LabVIEW basierten Steuerung eines Kryopumpstandes fürr Polarisationsmessungen, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2009
- [AG78] ABRAGAM, A. ; GOLDMAN, M.: Principles of dynamic nuclear polarisation. In: *Rep. Prog. Phys.* 41 (1978)
- [Ams07] AMSLER, Claude: Kern- und Teilchenphysik. vdf Hochschulverlag AG, 2007
- [Ber10] BERLIN, Alexander: Spindiffusionsmessungen in polarisierten Festkörpermaterialien, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2010
- [BHP46] BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. E.: Nuclear induction. In: *Phys. Rev.* 70 (1946), S. 460–473
- [Dem05a] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 3*. Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 2005
- [Dem05b] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik* 4. Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 2005
- [Dul96] DULYA, Christopher-Mark: The Polarization of Deuterons in Butanol and of Nitrogen Nuclei in Ammonia, University of California, Los Angeles, Diss., 1996
- [Dul97] DULYA, Christopher-Mark: A line-shape analysis for spin-1 NMR-Signals. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A398 (1997), S. 109–125
- [GMR02] GOERTZ, Stefan ; MEYER, Werner ; REICHERZ, Gerhard: Polariszed H, D and ³He Targets for Particle Physics Experiments. Institut für Experimentalphysik I, Ruhr-Universität Bochum, 2002
- [Goe02] GOERTZ, Stefan: Spintemperatur und magnetische Resonanz verdünnter elektronischer Systeme – Ein Weg zur Optimierung polarisierbarer Festkörper– Targetmaterialien, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2002
- [Gre07] GREFFRATH, Fabian: Dynamische Nukleonenpolarisation in deuterierter Brenztraubensäure, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2007

[GS98] GROSSE-STOLTENBERG, Markus: Untersuchung der magnetfeldabhängigen dynamischen Kernspin-Polarisation von chemisch dotiertem deuterisierten Butanol, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 1998

- [Har83] HARRIS, Robin K.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Longman Scientific & Technical, 1983
- [Har97] HARMSEN, Jörg: Ein ⁴He-Verdampfer Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 1997
- [Har02] HARMSEN, Jörg: Chemisch dotiertes und elektonenbestrahltes 1-Butanol-d₁₀ als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2002
- [Heß04] HESS, Christian: Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2004
- [Heß09] HESS, Christian: Messung elektronischer Relaxationszeiten in dynamisch polarisierten Festkörpertargets mittels gepulster NMR, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2009
- [HW04] HAKEN, Hermann ; WOLFGANG, Hans-Cristoph: Atom- und Quantenphysik. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004
- [Kam09] KAMMER, Daniel: Aufbau einer gepulsten NMR-Anlage für die Polarisationsuntersuchung an Festkörpertargets, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2009
- [PTP46] PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, C. V.: Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. In: *Phys. Rev* 69 (1946), S. 37–38
- [Rei94] REICHERZ, Gerhard: Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Diss., 1994
- [Rei04] REICHERZ, Gerhard: Pulsed NMR for the determination of the nuclear polarization. In: *Polarized Solid Targets and Techniques*, 2004, S. 96–99
- [Sch07] SCHLICKEISER, Reinhard: Theoretische Physik III: Quantenmechanik. Bochum, 2007
- [Sch10] SCHRAUF, Sebastian: Aufbau eines cw-NMR-Moduls für die Polarisationsmessung in Festkörpertargets, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2010
- [Sli96] SLICHTER, Charles P.: Principles of magnetic resonance. 3. Springer, 1996
- [Spi05] SPINCORE TECHNOLOGIES: Using the undersampling capabilities of the RadioProcessorTM for 70 MHz IF applications. http://www.spincore.com/ CD/RadioProcessor/Undersampling/Undersampling_Report.pdf, 2005
- [Spi09] SPINCORE TECHNOLOGIES: RadioProcessorTM: Owner's Manual. http://www.spincore.com/CD/RadioProcessor/RadioProcessor_Manual.pdf, 2009
- [SW92] SCHATZ, Günter ; WEIDINGER, Alois: Nukleare Festkörperphysik. B.G. Teubner Stuttgart, 1992

Danksagung

An dieser Stelle sollen all jene Erwähnung finden, die mich im Laufe meines Studiums unterstützt haben und so auf ihre Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Werner Meyer für das Ermöglichen dieser Arbeit, seine Unterstützung und die zahlreichen, interessanten Gespräche rund um das Thema "polarisiertes Target". Ebenfalls sei PD Dr. Fritz-Herbert Heinsius dafür gedankt, dass er sich als Korreferent zur Verfügung gestellt hat.

Des Weiteren gebührt mein Dank den Mitgliedern der Experimentalphysik I, im Speziellen der Bochumer PT-Gruppe, für die freundschaftliche Atmosphäre, sowie die zahlreichen klärenden Gespräche.

Für das Korrekturlesen der Manuskripte und die hilfreichen Anregungen bedanke ich mich bei Alexander Berlin, Christian Heß, Eric Radtke und Gerhard Reicherz.

Während des gesamten Studiums sind die Kommilitonen ein wichtiger Ansprechpartner. Sie helfen einen Unverständliches zu bergreifen, eingefahrene Denkprozesse aufzubrechen und teilen die Höhen und Tiefen des Studiums mit einem. So werden aus Kommilitonen manchmal Freunde. Hierfür sei Daniel Kammer und Sebastian Schrauf, alias *Schraufi*, gedankt.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie, die immer für mich da ist und mich stets unterstützt, sowie meinen Freunden, ohne die das Leben um einiges langweiliger wäre.