Aufbau einer gepulsten NMR-Anlage für die Polarisationsuntersuchung an Festkörpertargets

Masterarbeit

im
Studiengang
„Master of Science“
im Fach Physik

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

von
Daniel Kammer

aus
Münster

Bochum, Wintersemester 2009/10

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

Inhaltsverzeichnis

Einleitung **5**

1 Teilchenmagnetismus und Kernorientierung **7**
1.1 Spin und Magnetismus . . . 7
1.1.1 Grundlegendes zum Spin . . . 7
1.1.2 Magnetisches Moment der Bahnbewegung des Elektrons . . . 8
1.1.3 Spin und Bahndrehimpuls des Elektrons . . . 9
1.1.4 Spin des Elektrons und des Kerns . . . 9
1.2 Teilchen im äußeren Magnetfeld . . . 11
1.2.1 Präzession und *Larmor*-Frequenz . . . 11
1.2.2 *Zeeman*-Effekt . . . 12
1.3 Mechanismen der Kernorientierung . . . 13
1.3.1 Grundlegendes zur Polarisation . . . 13
1.3.2 Polarisation im thermischen Gleichgewicht . . . 14
1.3.3 Dynamische Kernpolarisation . . . 16
1.3.4 *Solid State Effect* . . . 16
1.3.5 *Spin Temperature*-Theorie . . . 19

2 Grundlagen der NMR-Spektroskopie **21**
2.1 Prinzip der gepulsten NMR . . . 21
2.1.1 Resonanzabsorption . . . 22
2.1.2 Relaxationsprozesse . . . 23
2.1.3 Freier Induktionszerfall . . . 24
2.1.4 CW-NMR und P-NMR . . . 27
2.1.5 Messung der Polarisation mit dem P-NMR-System . . . 27
2.1.6 Anregungsspektrum . . . 29
2.1.7 Messung der T_1 und T_2 Relaxationszeiten . . . 30
2.2 Prinzip der CW-NMR . . . 31
2.3 *Bloch*-Gleichungen . . . 32
2.3.1 Herleitung der Gleichungen . . . 32
2.3.2 Rotierendes Bezugssystem . . . 33
2.3.3 *Bloch*-Gleichungen und CW-NMR . . . 35
2.3.4 Messung der Polarisation mit dem CW-NMR-System . . . 36

3 Messaufbau **41**
3.1 Messanlage . . . 41
3.1.1 SOPHIE-Messapparatur . . . 41
3.1.2 Kryostateinsatz . . . 42
3.1.3 Mikrowellensystem . . . 42
3.2 Komponenten . . . 42
3.2.1 NMR-Karte . . . 43
3.2.2 Hochfrequenzweiche . . . 44
3.2.3 Verstärker . . . 45
3.2.4 Impedanz- und Phasenanpassung . . . 46
3.2.5 NMR-Spule . . . 48
3.2.6 Probe und Probenhalterung . . . 48
3.3 Steuerungsprogramm . . . 48
3.3.1 Oberfläche . . . 50
3.3.2 Parameter . . . 50

4 Messungen **53**
4.1 Phasenanpassung, Grundlinienabzug und Integration . . . 53
4.2 Fehlerquellen . . . 54
4.3 Polarisationsvergleichsmessung . . . 54
4.4 Beziehung zwischen Pulsdauer und Signalform . . . 62
4.5 Zerstörung der Polarisation durch die Messung . . . 64

Zusammenfassung **67**

Anhang **69**
A SOPHIE-Messanlage . . . 69
B Spannungsverläufe der Hochfrequenzweiche . . . 70
C Programm zur Phasenanpassung und zum Grundlinienabzug . . . 70
D Vorverstärker Steuerungsprogramm . . . 71

Literaturverzeichnis **73**

Einleitung

Unter den Disziplinen der Physik ist es vor allen anderen die Kernphysik, die in besonderem Maße um das Verständnis der inneren Struktur der Materie bemüht ist.
Die Entdeckung der Radioaktivität im Jahr 1896 durch den französischen Physiker *H. Becquerel* kann als die Geburtsstunde der Kernphysik angesehen werden. In den folgenden Dekaden wurden viele wichtige Versuchsapparaturen und Messmethoden der Kernphysik entwickelt, darunter auch die Expansionsnebelkammer (1911), die Koinzidenzmessmethode (1929), das Zyklotron (1930), der Linearbeschleuniger (1931), der Fotovervielfacher (1947), der Germanium-Halbleiterzähler (1949) und der große Ringbeschleuniger (1954). Entsprechend rasch schritt auch der Erkenntnisgewinn voran: 1897 wurde das Elektron als erstes Elementarteilchen entdeckt. Die berühmte Relativitätstheorie wurde 1905 und vier Jahre später das *Rutherford*'sche Atommodell eingeführt. 1922 wurde der *Compton*-Effekt entdeckt, 1924 der Kernspin des Protons postuliert und 1932 das Neutron und das Positron entdeckt. Aus der Erkenntnis der 1934 postulierten Kernspaltung wurden innerhalb nur eines Jahrzehnts die Kernwaffe und die friedliche Nutzung der Kernenergie entwickelt. Es folgte 1937 die Entdeckung des Myons und 10 Jahre später die des Pions. In den 1950er Jahren wurden viele weitere Teilchen, so auch das Antiproton und das Antineutrino, entdeckt und zahlreiche Untersuchungen zum Spin und der Parität der Teilchen durchgeführt. In den 1960er Jahren folgte eine Population des Teilchenzoos und die Formulierung der Quark-Hypothese und der vereinigten elektroschwachen Eichfeld-Theorie. 1964 wurde die Existenz des *Higgs*-Bosons postuliert. In den folgenden Dekaden wurden viele weitere Teilchen und Elemente entdeckt und Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten erkannt [BWW08]. Nach Messungen am EMC[1] am CERN[2] entdeckte man die komplexe Spinstruktur des Protons, was die so genannte „Spin-Krise“ auslöste [TL03],[DES00].
In naher Zukunft hofft man, einen Nachweis des *Higgs*-Bosons am LHC[3] durchführen zu können.

Seit der Entdeckung des Atomkerns 1909 durch den neuseeländischen Physiker *E. Rutherford* haben sich Streuexperimente in der Kern- und Teilchenphysik als unverzichtbare Messmethode etabliert. Auf der Suche nach einem immer tieferen Einblick in den Aufbau der Materie entstanden die Kollisionsexperimente sowie die *Fixed-Target-Experimente* (dt.: Experimente mit fester Probe). Bei Experimenten dieser Art findet neben der elastischen Streuung auch die inelastische Streuung statt.
Bei Streuexperimenten hängen viele Reaktionen nicht nur von den Reaktionspartnern und

[1] *Electromagnetic Complicance*
[2] *Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire* (dt.: Europäische Organisation für Kernforschung) in der Nähe von Genf.
[3] *Large Hadron Collider* am CERN

deren Energie, sondern von einer Vielzahl weiterer Parameter ab. Insbesondere sei hier der Spin (dt.: Eigendrehimpuls) und seine räumliche Orientierung genannt. Um den Einfluss der Spinorientierung auf eine Reaktion zu untersuchen, ist es notwendig, den Spin wenigstens eines Reaktionspartners zu orientieren. Zu diesem Zweck polarisiert man Strahl, Target oder beides.
Besondere Schwierigkeiten sind in der Auswahl der Probenmaterialien zu überwinden. Nur eine geringe Anzahl an Probenmaterialien erfüllt die notwendigen Voraussetzungen für einen Einsatz als polarisiertes Target.
Die Bochumer PT-Gruppe[4] untersucht die Eignung von Probenmaterialien hinsichtlich obiger Anforderungen. Zur Untersuchung wird auf die Methode der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie, engl.: *nuclear magnetic resonance*) zurückgegriffen.

Die Kernresonanzspektroskopie

1933 gelang dem deutschen Physiker *O. Stern* der experimentelle Nachweis des Protonenspins, wofür ihm 1943 der Nobelpreis verliehen wurde. Damit war die fundamentale Grundlage der NMR geschaffen. Nur 13 Jahre später, 1946, gelangen den US-amerikanischen Physikern *F. Bloch* und *E. M. Purcell* unabhängig voneinander die ersten NMR-Experimente an kondensierter Materie. Beide erhielten hierfür 1952 den Nobelpreis.
Es folgte eine rasche Etablierung der NMR vor allem im Fachbereich der Chemie, wo sie zur Aufklärung der Struktur chemischer Verbindungen bis heute intensiv eingesetzt wird.
In der Mitte der 1960er Jahre entwickelte der Schweizer Physiker *R. R. Ernst* die gepulste NMR-Spektroskopie (engl.: *pulsed NMR*, P-NMR), die die bis dahin übliche CW-NMR (engl.: *continuous wave*) in vielen Bereichen ablöste. Im Gegensatz zur P-NMR wird bei der CW-NMR das komplette zu bestimmende Spektrum durchfahren, während bei der P-NMR ein einziger Puls genügt, um das gesamte Spektrum zu erfassen (s. Kapitel 2).
Im Gegensatz zur Chemie wird zur Messung der Spinpolarisationen in der Physik noch vorrangig die CW-Methode eingesetzt. Dies ist vor allem dadurch begründet, dass die P-NMR lange Zeit in der Polarisationsforschung aufgrund besonders hoher technischer Anforderungen des Akquisitionssystems nicht eingesetzt werden konnte. Der rasante technische Fortschritt der EDV macht heute einen Einsatz der P-NMR bei Polarisationsuntersuchungen möglich.
Ab 1973 entwickelte der US-amerikanische Chemiker und Radiologo *P. C. Lauterbur* das bildgebende Verfahren der MRT (Magnetresonanztomographie), welches heute ein fester Bestandteil der medizinischen Diagnostik geworden ist. Wesentliche Beiträge dazu lieferte der britische Physiker *P. Mansfield*. Beide erhielten für ihre Bemühungen 2003 den Nobelpreis für „Physiologie oder Medizin“.

Inhalt dieser Masterarbeit sind der Aufbau und die Inbetriebnahme eines gepulsten NMR-Systems sowie ein Vergleich der Messergebnisse mit einem konventionellen CW-NMR-System. Die Schwierigkeit besteht vor allem darin, die zum Aufbau erforderlichen Komponenten auszuwählen, zu einem funktionierenden Ganzen zusammen zufügen und abzustimmen.
Sollte das P-NMR-System ordnungsgemäß funktionieren, wäre die Palette der Messmethoden der Bochumer PT-Gruppe um ein Instrument erweitert.

[4] AG Polarisiertes Target unter der Leitung von *Prof. Dr. W. Meyer*

Kapitel 1

Teilchenmagnetismus und Kernorientierung

1.1 Spin und Magnetismus

In den 20er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden Wissenschaftler erstmals auf eine fundamentale Teilcheneigenschaft aufmerksam, die heute als Spin oder zu Deutsch als Eigendrehimpuls bezeichnet wird. Kurze Zeit später entwickelte der deutsche Physiker *W. Pauli* eine quantentheoretische Beschreibung des Elektronenspins, die es ermöglicht, die Wellenfunktion des Elektrons als zweikomponentigen Spinor zu formulieren. Dem britischen Physiker *P. Dirac* gelang es hierauf, eine relativistische Bewegungsgleichung für Elektronen aufzustellen.
Die im Folgenden zusammengetragenen Informationen sind in [Dem00] und [SW92] ausführlich wiederzufinden.

1.1.1 Grundlegendes zum Spin

Der Spin ist eine fundamentale Teilcheneigenschaft. Das quantenmechanische Phänomen des Spins ist klassisch nicht erklärbar. Es ist aber in der mathematischen Formulierung dem klassischen Drehimpuls sehr ähnlich.
In der Quantenmechanik bestimmen die Drehimpulsquantenzahl j und die magnetische Quantenzahl m_j den Spin bzw. Drehimpuls eines Teilchens.
Die Drehimpulsquantenzahl j ist eine allgemeine Schreibweise und steht stellvertretend für die Spinquantenzahl s, die Bahndrehimpulsquantenzahl l oder eine Summe aus beiden. Ebenso kann die magnetische Quantenzahl m_j stellvertretend beispielsweise für die magnetische Spinquantenzahl s_z stehen.
Die Drehimpulsquantenzahl j kann aufgrund der Quantisierung nur ganz- bzw. halbzahlige Werte annehmen. Dasselbe gilt für die magnetische Quantenzahl m_j. Es gelten die folgende Auswahlregeln:[1]

$$-j \leq m_j \leq j \quad \text{und} \quad \Delta m_j = 1 \tag{1.1}$$

[1] Diese Quantisierung lässt sich am einfachsten mithilfe der Auf- und Absteigeoperatoren J_+ und J_- beweisen. Es sei auf das Kapitel *„Theory of Angular Momentum“* in [Sak85] verwiesen.

Folgende Gleichungen[2] sind die Eigenwertgleichungen des Drehimpulsoperators in z-Richtung $\hat{J}_z$ und des Operators $\hat{\mathbf{J}}^2$:

$$\begin{aligned} \hat{J}_z \left|j,m\right\rangle &= m_j \hbar \left|j,m\right\rangle \\ \Rightarrow j_z &= m_j \hbar \end{aligned} \tag{1.2}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 \left|j,m\right\rangle &= j(j+1)\hbar \left|j,m\right\rangle \\ \Rightarrow |\mathbf{j}| &= \hbar\sqrt{j(j+1)} \end{aligned} \tag{1.3}$$

Aus Gl. (1.1) und Gl. (1.2) wird die obengenannte Quantisierung der magnetischen Quantenzahl m_j ersichtlich. Wie man in Abb. 1.1 erkennen kann, ist die magnetische Quantenzahl ein Maß für die Orientierung des Gesamtdrehimpulses $\vec{j}$ zu einer gegebenen Vorzugsrichtung. Die Vorzugsrichtung wird durch ein Magnetfeld festgelegt. In Abb. 1.1 ist wie üblich die z-Achse als Vorzugsrichtung definiert.

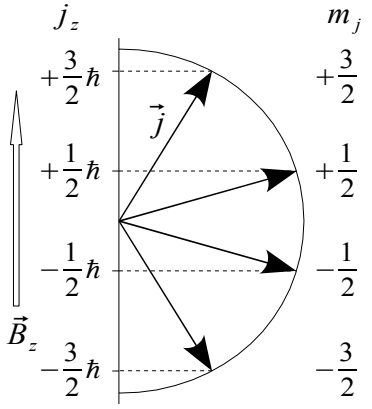


Abb. 1.1: *Schematische Darstellung der Abhängigkeit der z-Komponente des Drehimpulses von der magnetischen Quantenzahl beispielhaft für $j = \frac{3}{2}$.*

1.1.2 Magnetisches Moment der Bahnbewegung des Elektrons

In der klassischen Modellvorstellung sind der Bahndrehimpuls $\vec{l}$ und das magnetische Moment $\vec{\mu}$ eines geladenen Teilchens über eine mathematische Beziehung miteinander verknüpft. Das Elektron e^- trägt die Elementarladung e und umkreist den Kern mit der Kreisfrequenz ω. Zur Veranschaulichung betrachte man Abb. 1.2. Es fließt also ein Strom I:

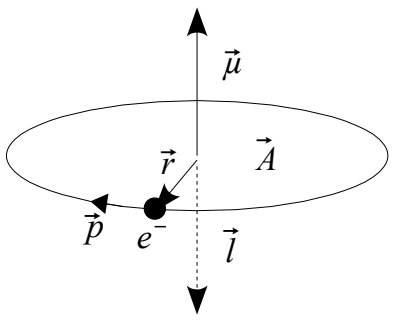


Abb. 1.2: *In der klassischen Modellvorstellung umkreist das Elektron den Kern.*

$$I = \frac{q}{t} = -\frac{e\omega}{2\pi} \tag{1.4}$$

Um das magnetische Moment $\vec{\mu}$ zu bestimmen, berechnet man die Größe der vom Elektron umkreisten Fläche $\vec{A}$, die sich aus dem Bahndrehimpuls $\vec{l}$, der Elektronenmasse m_e und dem Kreisfrequenz ω ergibt:

Da $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e \omega r^2 \hat{n}$ ist, gilt:

$$\vec{A} = \pi r^2 \hat{n} = \frac{\pi \vec{l}}{m_e \omega} \tag{1.5}$$

Es lässt sich das magnetische Moment $\vec{\mu}$ berechnen:

$$\vec{\mu} = I\vec{A} = -\frac{e}{2m_e}\vec{l} \tag{1.6}$$

[2]Für eine detaillierte Herleitung der Eigenwertgleichungen sei auf [Sak85] verwiesen.

1.1.3 Spin und Bahndrehimpuls des Elektrons

Befindet sich ein magnetischer Dipol $\vec{\mu}$ in einem externen magnetischen Feld $\vec{B}$, so besitzt er die potentielle Energie

$$E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \ . \tag{1.7}$$

Setzt man in den obigen Ausdruck Gl. (1.6) ein, so erhält man den folgenden Zusammenhang:

$$E_{pot} = \frac{e}{2m_e} \vec{l} \cdot \vec{B} \tag{1.8}$$

Stellt man die Bedingung, dass das Magnetfeld $\vec{B}$ allein einen Anteil in der Vorzugsrichtung z aufweist, also $\vec{B} = B_z \cdot \hat{n}_z$, und nutzt man zudem die Beziehung (1.2) aus, so vereinfacht sich die obige Gleichung[3]:

$$E_{pot} = \frac{e\hbar}{2m_e} m_j B_z =: \mu_B m_j B_z \tag{1.9}$$

Dies ist die Definition des *Bohr*'schen Magnetons μ_B. Es hat den Wert $9,27401 \cdot 10^{-24} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{T}}$. Entsprechend lässt sich Gl. (1.6) nun wie folgt schreiben:

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l} \tag{1.10}$$

1.1.4 Spin des Elektrons und des Kerns

Es ist üblich, das magnetische Moment des Elektronenspins μ_s in Einheiten von μ_B darzustellen.[4]

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{s} \tag{1.11}$$

Mit g_s wird der einheitenlose gyromagnetische Faktor (*Landé*-Faktor) des Elektrons bezeichnet, der hier eingeführt wurde. Durch sein Einführung wird die Tatsache berücksichtigt, dass sich der Spin eines Teilchens in einem anderen Verhältnis auf sein magnetisches Moment auswirkt als ein Bahndrehimpuls gleicher Größe. Während der gyromagnetische Faktor für den Bahndrehimpuls 1 ist (vgl. Gl. (1.10)), nimmt der gyromagnetische Faktor g_s des Elektronenspins den ungefähren Wert von $g_s = 2,0023$ an. Dieser Wert kann durch die relativistische Beschreibung des Elektrons mit Hilfe der *Dirac*-Gleichung sehr genau berechnet werden und stimmt mit dem experimentell ermittelten Wert sehr genau überein.

[3] Die kartesischen Einheitsvektoren werden mit $\hat{n}_z$ bezeichnet.

[4] Eine ausführliche Herleitung findet sich beispielsweise in [HW04].

Teilchen	$\mu_{z,max}$	g
Elektron	$+1,0012\ \mu_B$	$+2,0023$
Proton	$+2,7929\ \mu_K$	$+5,5886$
Neutron	$-1,9130\ \mu_K$	$-3,8261$
Deuteron	$+0,8574\ \mu_K$	$+0,8574$

Tab. 1.1: *Auflistung der maximalen magnetischen Momente $\mu_{z,max}$ und g-Faktoren einiger ausgewählter Teilchen. Unter maximalem magnetischem Moment versteht man die maximale z-Komponente von $\vec{\mu}$.*

In gleicher Weise wie beim Elektron lässt sich auch für das Proton das Kernmagneton μ_K definieren:

$$\mu_K = -\frac{e\hbar}{2m_p} = 5,446 \cdot 10^{-4}\ \mu_B = 5,05078 \cdot 10^{-27}\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{T}} \tag{1.12}$$

Da die Masse des Protons m_p etwa zweitausend mal größer ist als die des Elektrons m_e, ist auch das Kernmagneton μ_K um dasselbe Verhältnis kleiner als das *Bohr*'sche Magneton.
Analog zum magnetischen Moment des Elektron $\vec{\mu}_s$ drückt man das kernmagnetische Moment $\vec{\mu}_I$ in Einheiten des Kernmagnetons μ_K aus:

$$\vec{\mu}_I = \frac{g_I \mu_K}{\hbar}\vec{I} \tag{1.13}$$

Es wird ebenfalls ein gyromagnetischer Faktor, der Kern-g-Faktor g_I, definiert; $\vec{I}$ bezeichnet den Kernspin und darf nicht mit dem Strom $\vec{I}$ aus Abb. 1.2 verwechselt werden.
In diesem Zusammenhang sei auch das gyromagnetische Verhältnis γ erwähnt. Es ist durch den g-Faktor des Kerns g_I bzw. des Elektrons g_s und durch das magnetische Moment des Kerns $\vec{\mu}_I$ bzw. des Elektrons $\vec{\mu}_s$ bestimmt:

$$\gamma = \frac{g\mu_M}{\hbar} \tag{1.14}$$

Mit g ist der g-Faktor und mit μ_M das Magneton entweder des Elektrons oder des Kerns bezeichnet. Wie eingangs bereits durch Gl. (1.2) gezeigt wurde, ist das magnetische Moment $\vec{\mu}$ des Elektrons $\vec{\mu}_s$ und des Kern $\vec{\mu}_I$ quantisiert und nimmt einen maximalen z-Wert an:

$$\mu_{z,max} = g\mu_M j \tag{1.15}$$

Häufig bezeichnet man das maximale magnetische Moment $\mu_{z,max}$ auch vereinfacht als „magnetisches Moment“ und kürzt es μ ab. In Tab. 1.1[5] sind die maximalen magnetischen Momente des Elektrons, des Protons, des Neutrons und des Deuterons und die zugehörigen g-Faktoren aufgeführt.

[5] Aus [Heß05]

1.2 Teilchen im äußeren Magnetfeld

Die Präzession des Spins und die damit zusammenhängende *Larmor*-Frequenz des Kerns und des Elektrons sowie der *Zeeman*-Effekt lassen sich nur im Einfluss eines äußeren Magnetfeldes beobachten. Das Verständnis dieser Phänomene ist von fundamentaler Bedeutung für die Anwendung der Messmethoden der kernmagnetischen Resonanz.

1.2.1 Präzession und *Larmor*-Frequenz

Ein Dipol $\vec{\mu}$ in einem äußeren magnetischen Feld $\vec{B}$ erfährt ein Drehmoment, falls das Kreuzprodukt aus beiden, also $\vec{B} \times \vec{\mu}$, nicht verschwindet. Erfährt der Dipol ein Drehmoment, so präzediert er mit der Eigenfrequenz der Präzession, die man bei Teilchen auch *Larmor*-Frequenz nennt.
Betrachtet man Gl. (1.7) unter der vereinfachenden Bedingung, dass das Magnetfeld $\vec{B}$ lediglich eine Komponente in die z-Richtung besitzt, also $\vec{B} = B_z \cdot \hat{n}_z$, so kann man die Gleichung als eindimensional auffassen. In der Vorzugsrichtung wird das magnetische Moment j_z durch die Gl. (1.2) bestimmt; es kann dann auch durch die magnetische Quantenzahl m_j ausgedrückt werden. Die potentielle Energie eines magnetischen Dipols im äußeren Magnetfeld berechnet sich wie folgt; $\vec{\mu_E}$ steht stellvertretend für das magnetische Moment des Elektrons $\vec{\mu_s}$ oder das des Kerns $\vec{\mu_I}$:

$$E_{pot} = \vec{\mu}_E \cdot B_z \hat{n}_z \tag{1.16}$$

$$\overset{(1.13),(1.11)}{\Rightarrow} E_{pot} = \pm g \; \mu_M \; B_z \; m_j \tag{1.17}$$

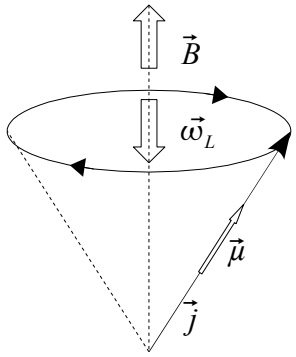


Abb. 1.3: *Schematische Darstellung der Präzession eines Teilchens mit $g > 0$ im äußeren Magnetfeld.*

Die magnetische Quantenzahl m_j steht stellvertretend entweder für die magnetische Quantenzahl des Elektrons m_s oder des Kerns m_I. Das Vorzeichen kommt durch die Definition der magnetischen Momente in den Gleichungen (1.11) und (1.13) zustande.
Die Energiedifferenz ΔE zweier benachbarter Energiezustände, also zweier benachbarter Werte der magnetischen Quantenzahl m_j, entspricht der Energie eines Photons mit der Frequenz ω:

$$\Delta E = \hbar\omega \tag{1.18}$$

Für diese benachbarten Zustände ist $\Delta m_j = 1$. Unter diesen Voraussetzungen kann Gl. (1.17) auch auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$\Delta E = |g\mu_M B_z| \tag{1.19}$$

$$\overset{(1.18)}{\Rightarrow} \omega_L = \frac{g\mu_M}{\hbar} B_z \tag{1.20}$$

Dies ist die Gleichung der Kernlarmorfrequenz und der Elektronenlarmorfrequenz. Es ist anzumerken, dass die *Larmor*-Frequenz nicht von der Stellung des Dipols im Magnetfeld abhängt, sondern lediglich vom Betrag des Magnetfeldes und dem magnetischen Moment des Teilchens.
Ist der gyromagnetische Faktor g größer als null, so stehen die Vektoren des äußeren Magnetfeldes $\vec{B}$ und der *Larmor*-Frequenz $\vec{\omega}_L$ antiparallel zueinander. Dies ist in Abb. 1.3 der Fall.

1.2.2 *Zeeman*-Effekt

Der niederländische Physiker *P. Zeeman* beschrieb 1896 den nach ihm benannten Effekt, bei dem eine Linienaufspaltung der Energieniveaus eines geladenen Teilchens im äußeren Magnetfeld auftritt.
Quantenmechanisch betrachtet ist das Phänomen der Aufhebung der Entartung durch einen Symmetriebruch erklärbar. Betrachtet man allgemein einen *Hamilton*-Operator $\hat{\mathbf{H}}$ zu einem symmetrischen Problem und beispielsweise den Drehimpulsoperator $\hat{\mathbf{J}}$, dann vertauschen diese beiden Operatoren, denn es existiert keine ausgezeichnete Richtung. Sei $|n\rangle$ ein Eigenvektor zu $\hat{\mathbf{J}}$, so gilt wegen der Vertauschungsrelation folgender Zusammenhang:

$$\hat{\mathbf{H}}\left(\hat{\mathbf{J}}\,|n\rangle\right) = \hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{H}}\,|n\rangle = E_n\left(\hat{\mathbf{J}}\,|n\rangle\right) \tag{1.21}$$

Der Zustand $|n\rangle$ ist also sowohl Energieeigenwert zu $\hat{\mathbf{H}}$, als auch zu $\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{J}}$ und somit entartet. Wird das System in ein äußeres Magnetfeld eingebracht, so wird eine Vorzugsrichtung festgelegt und die beiden Operatoren vertauschen nicht länger. Dadurch wird die Entartung aufgehoben.[6]
Die Gl. (1.16) beschreibt bereits die Energiedifferenz der Linienaufspaltung des anomalen *Zeeman*-Effektes.
Betrachtet man ein Teilchen oder ein Teilchensystem im äußeren Magnetfeld, dessen Gesamtdrehimpuls $\vec{j}$ sich allein aus Bahndrehimpulsanteilen $\vec{l}$ zusammensetzt, so beobachtet man den normalen *Zeeman*-Effekt. Der gyromagnetische Faktor g ist für einen reinen Bahndrehimpuls $\vec{l}$ eins und Gl. (1.16) vereinfacht sich in folgender Weise:

$$E_{pot} = \mu_M B_z m_j \tag{1.22}$$

Setzt sich der Gesamtdrehimpuls $\vec{j}$ hingegen aus Anteilen des Bahndrehimpulses $\vec{l}$ und des Spins $\vec{s}$ zusammen, so bleibt Gl. (1.17) in der ursprünglichen Form erhalten. Das bedeutet, dass der normale *Zeeman*-Effekt ein Sonderfall des anomalen *Zeeman*-Effektes ist.
Liegt kein äußeres Magnetfeld an - findet also keine *Zeeman*-Aufspaltung statt -, so sind die Energieniveaus entartet. Diese Entartung wird aufgehoben, sobald ein äußeres Magnetfeld

[6] Für eine sehr detaillierte Ausarbeitung sei auf das Kapitel „Symmetry in quantum mechanics“ in [Sak85] verwiesen.

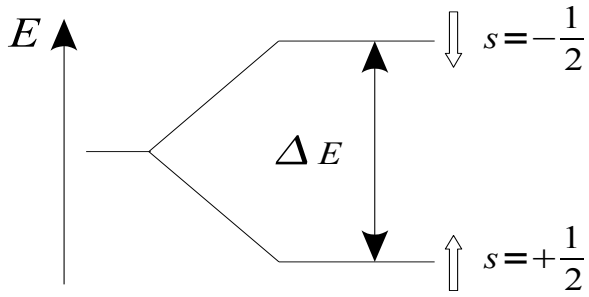


Abb. 1.4: *Linienaufspaltung eines Spin-$\frac{1}{2}$ − Teilchens mit $\gamma > 0$ im äußeren Magnetfeld.*

angelegt wird. Da jeder magnetischen Quantenzahl m_j ein Energieunterniveau entspricht, ist der Grad der Entartung ohne Magnetfeld $(2j + 1)$-fach.
Die Abb. 1.4 zeigt schematisch die Linienaufspaltung eines Teilchens mit Spin $\frac{1}{2}$ und $\gamma > 0$, z.B. eines Protons.
In der nachfolgenden Tabelle sind die *Larmor*-Frequenzen einiger wichtiger Teilchen aufgeführt.

Teilchen	Spin	$\frac{\omega_L}{B}\left[\frac{MHz}{T}\right]$	$\omega_L(2,5\ T)$
e^-	$\frac{1}{2}$	$2,803 \cdot 10^4$	70,06 GHz
p	$\frac{1}{2}$	$42,58$	106,4 MHz
D	1	6,5359	16,3 MHz

Tab. 1.2: Larmor-*Frequenzen des Elektrons, Protons und des Deuterons für beliebige Magnetfeldstärken und bei einer Magnetfeldstärke von 2,5 T.*

1.3 Mechanismen der Kernorientierung

In der Bochumer PT-Gruppe werden polarisierte *Targets* (dt.: Ziel, Probe) untersucht. Das bedeutet, dass ein Nettoanteil der Kernspins der Probe eine Orientierung ausweist. Man sagt, die Teilchen sind polarisiert. Zur Untersuchung dieser Proben eignet sich die Messmethode der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie. Der Begriff der Polarisation und die verwendeten Mechanismen zur Probenpolarisation werden nachfolgend erläutert.

1.3.1 Grundlegendes zur Polarisation

Betrachtet man ein Teilchensystem ohne äußere Einwirkungen, so ist die Ausrichtung der Teilchenspins isotrop verteilt; der resultierende Gesamtspin verschwindet.
Im äußeren Magnetfeld richtet sich hingegen ein Teil der Teilchenspins abweichend von der isotropen Verteilung aus. Dies nennt man Spinpolarisation oder kurz Polarisation; der Gesamtspin verschwindet nicht länger. Der Erwartungswert des Spin-Operators in z-Richtung wird mit $\langle I_z \rangle$ bezeichnet, weil üblicherweise die z-Achse als Vorzugsrichtung gewählt wird. Man definiert die Polarisation wie folgt:

$$P_z := \frac{\langle I_z \rangle}{s} \tag{1.23}$$

Sie ist das Verhältnis aus dem Erwartungswert $\langle I_z \rangle$ und der Spinquantenzahl s.

1.3.2 Polarisation im thermischen Gleichgewicht

Die Verteilung der Teilchenspins auf die *Zeeman*-Energieniveaus genügt der *Boltzmann*-Statistik. Unter dieser Bedingung gilt die folgende Abhängigkeit der Besetzungzahl N vom *Zeeman*-Niveau m:

$$N(m) \propto \exp\left(-\frac{E(m)}{k_B T}\right) \tag{1.24}$$

$$\overset{Gl.(1.17)}{\Rightarrow} N(m) \propto \exp\left(\mp\frac{g\mu_M m}{k_B T}\right) \tag{1.25}$$

Mit k_B ist die *Boltzmann*-Konstante und mit T die absolute Temperatur bezeichnet. Der Erwartungswert $\langle I_z \rangle$ ist im thermischen Gleichgewicht durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\langle I_z \rangle = \frac{\sum\limits_{m_s=-s}^{s} \hbar\, m_s\, N(m_s)}{\sum\limits_{m_s=-s}^{s} N(m_s)} \tag{1.26}$$

$$\langle I_z \rangle = \frac{\sum\limits_{m_s=-s}^{s} \hbar\, m_s\, \exp\left(\frac{g\mu_M m B}{k_B T}\right)}{\sum\limits_{m_s=-s}^{s} \exp\left(\frac{g\mu_M m B}{k_B T}\right)} \tag{1.27}$$

Aus obiger Gleichung lässt sich die Vektorpolarisation im thermischen Gleichgewicht bestimmen:

$$P_v := \frac{\langle I_z \rangle}{s} = \frac{1}{s}\frac{\sum\limits_{m_s=-s}^{s} \hbar\, m_s\, \exp\left(\frac{g\mu_M m B}{k_B T}\right)}{\sum\limits_{m_s=-s}^{s} \exp\left(\frac{g\mu_M m B}{k_B T}\right)} \tag{1.28}$$

Die Polarisation einer Teilchensorte, beispielsweise eines Teilchens mit Spin $s = \frac{1}{2}$, kann aus der obigen Gl. (1.28) berechnet werden. Daraus erhält man die Abhängigkeit der Polarisation von der Temperatur und vom Betrag des Magnetfeldes:

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{N(\frac{1}{2}) - N(-\frac{1}{2})}{N(\frac{1}{2}) + N(-\frac{1}{2})} = \frac{\exp\left(\frac{g\mu_M m B}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{g\mu_M m B}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{g\mu_M m B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{g\mu_M m B}{k_B T}\right)} \tag{1.29}$$

$$= \tanh\left(\frac{g\mu_M B}{2k_B T}\right) \tag{1.30}$$

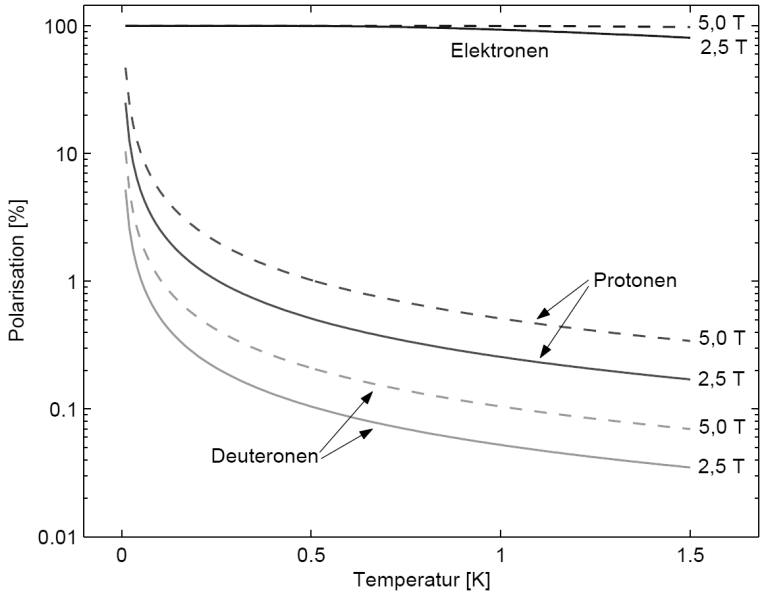


Abb. 1.5: *Polarisation von Elektronen, Protonen und Deuteronen bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldstärken.*

In gleicher Weise kann die Polarisation für ein Teilchen mit dem Spin $s = 1$ hergeleitet werden:

$$P_1 = \frac{N(1) - N(-1)}{N(1) + N(0) + N(-1)} = \frac{4 \tanh\left(\frac{g\mu_M B}{2k_B T}\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{g\mu_M B}{2k_B T}\right)} \tag{1.31}$$

Die Gl. (1.28) zeigt allgemein, was die Gleichungen (1.29) und (1.31) speziell für Spin-$\frac{1}{2}$ und Spin-1 Teilchen zeigen: Die natürliche Polarisation steigt mit zunehmender Magnetfeldstärke und mit fallender Temperatur. Verschwindet das Magnetfeld, so verschwindet auch die Polarisation. Die Abhängigkeit der Polarisation von der Temperatur und dem Magnetfeld nennt man Polarisation im thermischen Gleichgewicht (engl.: *thermal equilibrium polarisation*) oder natürliche Polarisation.
Das Magneton des Elektrons μ_B ist etwa um einen Faktor 2000 größer als das Kernmagneton μ_p. Daraus ergibt sich bei gleicher Temperatur und gleicher Magnetfeldstärke eine deutlich höhere Polarisation von Elektronen gegenüber Kernen.
Abb. 1.5 zeigt die Polarisation von Elektronen, Protonen und Deuteronen bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldstärken von 2,5 T und 5,0 T. Während die Elektronen bei einer Temperatur von 1 K und einer Magnetfeldstärke von 5 T nahezu vollständig polarisiert sind, beträgt die Polarisation der Protonen bei gleichen Bedingungen lediglich ca. 0,5%, die der Deuteronen sogar nur etwa 0,1%.
Es ist folglich sehr schwierig, hohe Polarisationen von Protonen oder Deuteronen zu erreichen, wenn man lediglich die natürliche Polarisation ausnutzt. Diese Methode erfordert einen hohen apparativen Aufwand und wird deshalb auch als „*brute force*“ (dt.: „rohe Gewalt“) Methode bezeichnet. Für viele Anwendungen in der Forschung ist die Polarisierung im thermischen Gleichgewicht unpraktikabel, weil die Apparaturen zu aufwendig, die Pola-

risationszeiten zu lang und die maximal erreichbaren Polarisationen zu gering sind.

1.3.3 Dynamische Kernpolarisation

Bei Festkörperproben kann die Tatsache, dass Elektronen im thermischen Gleichgewicht eine verhältnismäßig hohe Polarisation aufweisen, ausgenutzt werden, um auch Kerne mit vergleichsweise geringem Aufwand hoch zu polarisieren. Die Grundidee ist, dass man die hohe Polarisation der Elektronen auf die Kerne überträgt. Das Verfahren wird dynamische Nukleonenpolarisation (DNP) genannt.
In diamagnetischen chemischen Verbindungen sind die Elektronen paarweise gebunden. Ihre Spins sind antiparallel zueinander ausgerichtet und der resultierende Gesamtspin verschwindet. Dotiert man solche Festkörperproben mit chemischen Radikalen oder setzt man die Proben ionisierender Strahlung aus und erzeugt damit chemische Radikale, dann enthält die Probe ungepaarte Elektronen. Diese bilden paramagnetische Zentren in der eigentlich diamagnetischen Festkörperprobe. Die ungepaarten Elektronen sind in der Lage, über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung an die Nukleonen der Probe zu koppeln. Ziel ist es, die hohe natürliche Polarisation der ungebundenen Elektronen auf die Nukleonen der Probe zu übertragen. Die Größenordnung der chemischen Dotierung liegt im Bereich von 10^{19} ungebunden Elektronen pro Kubikzentimeter.

1.3.4 *Solid State Effect*

Man betrachte eine Festkörperprobe, die aus gleichartigen Kernen besteht und in die paramagnetische Zentren eingebracht worden sind. Der *Hamilton*-Operator für dieses Ensemble aus identischen Kernen setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen; nämlich den Wechselwirkungsanteilen des Elektronenspins S mit dem externen Magnetfeld B, des Kernspins I mit dem externen Magnetfeld B, der Spin-Spin-Wechselwirkung des Elektrons SS, der Spin-Spin-Wechselwirkung des Kerns II, der Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern SI und schließlich der Wechselwirkung mit dem eingestrahlten Hochfrequenzfeld RF:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_{SB} + \hat{\mathbf{H}}_{IB} + \hat{\mathbf{H}}_{SS} + \hat{\mathbf{H}}_{II} + \hat{\mathbf{H}}_{SI} + \hat{\mathbf{H}}_{RF} \tag{1.32}$$

Berücksichtigt man lediglich die Terme $\hat{\mathbf{H}}_{SB}$ und $\hat{\mathbf{H}}_{IB}$, also nur den Wechselwirkungsanteil von Elektronen und Nukleonen mit dem äußeren Magnetfeld, so ergibt sich für die *Zeeman*-Niveaus das in Abb. 1.6 dargestellte bekannte Termschema. In diesem Fall entsprechen die Spinzustände genau den Eigenzuständen des *Hamilton*-Operators, also den Energieeigenzuständen.
Für magnetische Dipolübergänge gilt die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$. Dies gilt ebenso für den Gesamtspin, sodass sich die in Abb. 1.6 skizzierten verbotenen und erlaubten Übergänge ergeben.
Bezieht man in die obige Betrachtung des *Hamilton*-Operators die Terme für die Spin-Spin-Wechselwirkung mit ein, so entsprechen die Energieeigenzustände nicht länger den Spinzuständen. Die Energieeigenzustände lassen sich dann nur noch durch Linearkombinationen

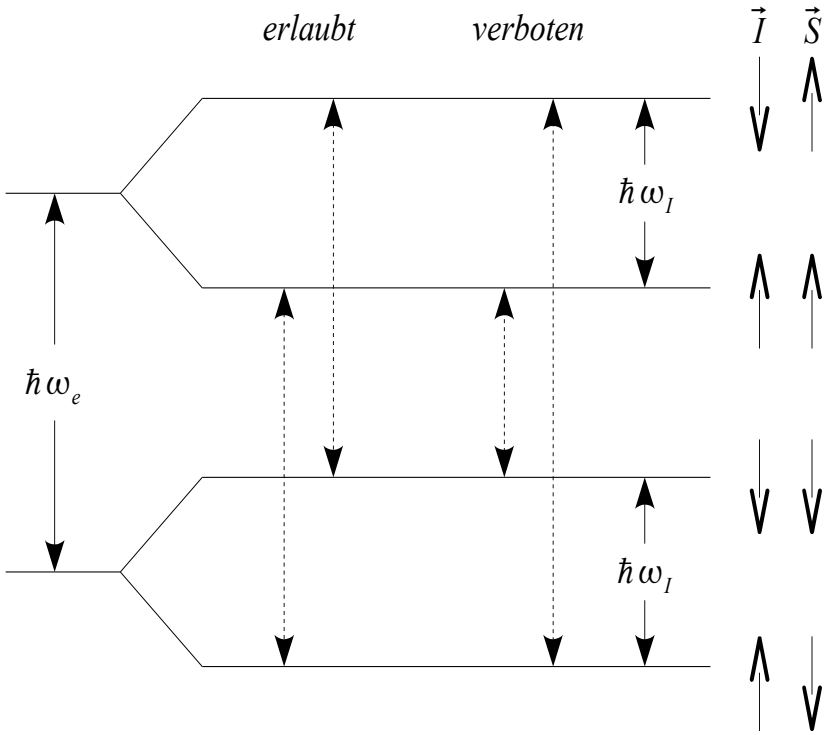


Abb. 1.6: *Linienaufspaltung eines Systems aus Elektron und Nukleon mit einem Spin von* $\frac{1}{2}$.

der Spineigenzustände darstellen.
Aufgrund dieser Tatsache lassen sich durch die Einstrahlung von Mikrowellen geeigneter Frequenz die vormals verbotenen Übergänge der Spins anregen (s. Abb. 1.7), denn die nun erlaubten Übergänge zwischen den Linearkombinationen enthalten auch die gewünschten vormals verbotenen Übergänge.
Man betrachte nun ein ungebundenes Elektron und einen Kern mit dem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ im äußeren Magnetfeld. Zunächst sind die Kernspins gemäß der natürlichen Polarisation parallel und antiparallel zur Achse des äußeren Magnetfeldes ausgerichtet. Werden nun Mikrowellen eingestrahlt und beträgt die Frequenz der eingestrahlten Photonen die Summe der Elektronlarmorfrequenz ω_e und der Kernlarmorfrequenz ω_I, so werden die Nukleonen antiparallel zum äußeren Magnetfeld B_0 ausgerichtet. Beträgt die Frequenz des eingestrahlten Photons hingegen die Differenz aus der Elektronlarmorfrequenz ω_e und der Kernlarmorfrequenz ω_I, so werden die Nukleonen parallel zum äußeren Magnetfeld B_0 ausgerichtet. Bei diesem Prozess wechselt das Vorzeichen sowohl des Spins der Elektronen als auch der Kerne (engl.: *spin flip*) und der Zustand der Spins ist energetisch ungünstiger.

Aus diesem Zustand relaxieren sowohl die Elektronen als auch die Kerne spontan in einen energetisch günstigeren Zustand. Von entscheidender Bedeutung für die Anwendbarkeit der DNP sind die unterschiedlichen Relaxationszeiten der Elektronen und Nukleonen. Die Elektronenspins wechselwirken über Phononen mit dem Gitter und haben deshalb eine deutlich kleinere Relaxationszeit als die Kerne. Typischerweise haben Elektronen in tiefkalten Festkörperproben eine Relaxationszeit im Bereich einiger hundert Millisekunden bis zu wenigen Sekunden; damit ist sie um etwa drei Größenordnungen kleiner als die der Nukleonen. Das bedeutet, dass ein Elektron, nachdem es den Spin eines Nukleons ausgerichtet hat, nach

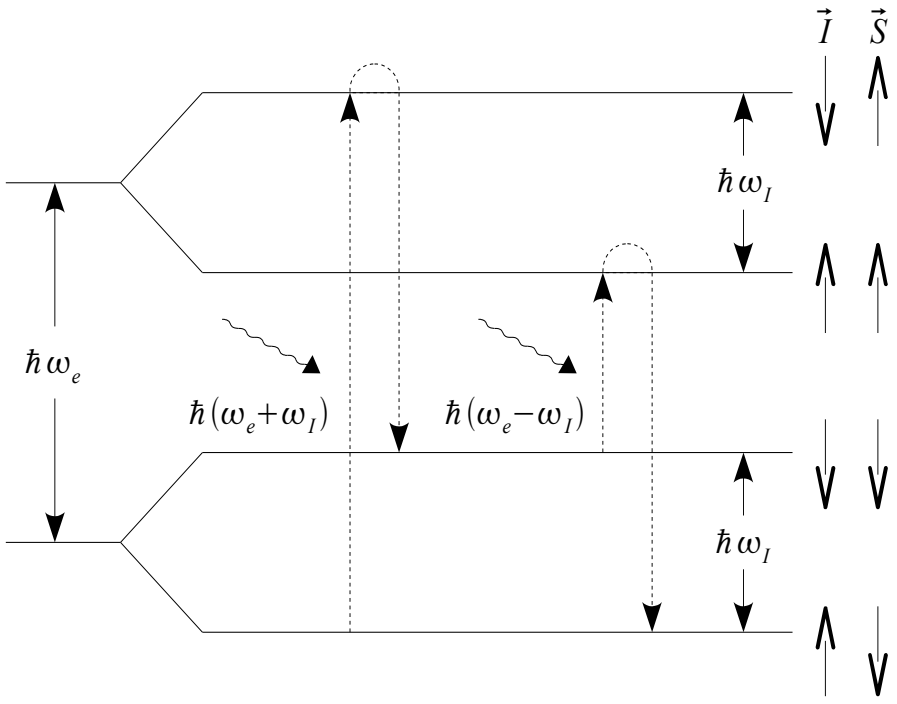


Abb. 1.7: *Schematische Darstellung der dynamischen Nukleonenpolarisation.*

kurzer Zeit wieder zur Verfügung steht, um weitere Kernspins auszurichten, während die Polarisation der Nukleon vergleichsweise lange Zeit erhalten bleibt, bevor sie ebenfalls relaxiert. Dieses Phänomen wird *Solid State Effect* (SSE) genannt.
Da die Relaxationszeit der Kerne stark materialabhängig ist und sich auch mit der Dotierung ändert, hängt die Höhe der Polarisation empfindlich vom verwendeten Probenmaterial und seiner Dotierung ab.
Die dynamische Nukleonenpolarisation findet nur in unmittelbarer Nähe eines paramagnetischen Zentrums statt, jedoch verteilt sich die Polarisation der Kernspins in der gesamten Probe mittels Spindiffusion. Dies geschieht durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier Nukleonen, die ihre Spinzustände tauschen.

Differential Solid State Effect

Der SSE ist eine stark idealisierte Modellvorstellung der tatsächlichen Situation im Festkörper. In der Wirklichkeit ist die ESR-Linie[7] der Elektronen der paramagnetischen Zentren meist stark verbreitert. Dies bedeutet, dass sich die Spinübergänge des Elektrons nicht nur durch Einstrahlung von Mikrowellen mit der exakten *Larmor*-Frequenz ω_e anregen lassen, sondern auch mit Frequenzen, welche sich in der Nähe dieser Frequenz befinden. Diese Linienverbreitung kann so stark ausgeprägt sein, dass sich die Anregungsfrequenzen der Übergangswahrscheinlichkeiten überlappen. Strahl man beispielsweise Mikrowellen der Frequenz $\omega = \omega_I - \omega_e$ ein, um den Spin antiparallel zum äußeren Magnetfeld auszurichten, so regt

[7]Elektronen Spin Resonanz. Für einen kurzen Überblick sei auf [Bus05] verwiesen.

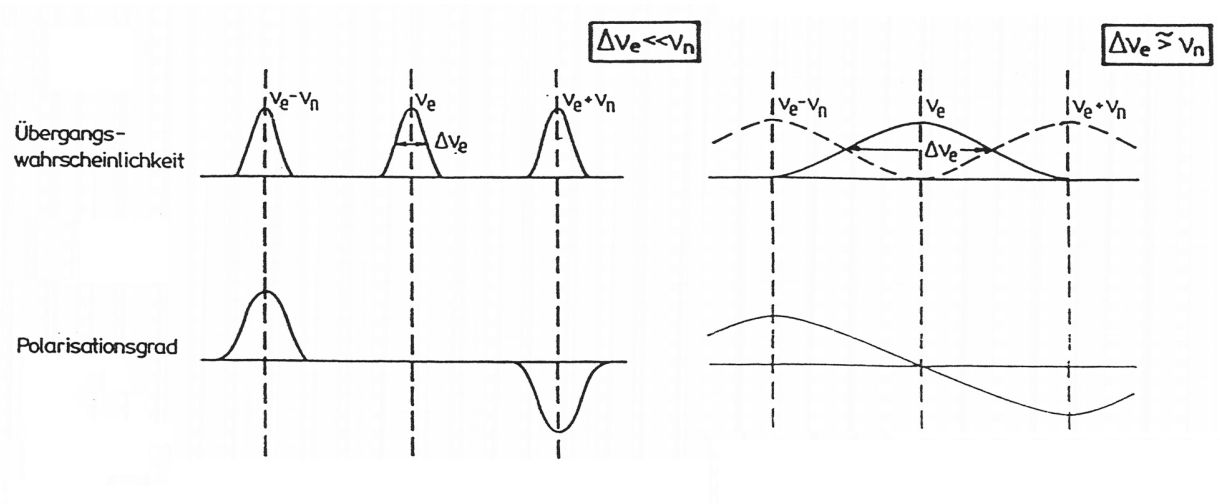


Abb. 1.8: *Schematischer Vergleich des SSE- und DSSE-Modells.*

man stets zu einem geringen Anteil auch den parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichteten Zustand an. Bei einer bestimmten Polarisation, die deutlich kleiner als 100% ist, stellt sich dann ein Gleichgewicht zwischen den beiden Spinübergängen ein und verhindert eine weitere Steigerung der Probenpolarisation. Dieses Phänomen wird *differential Solid State Effect* genannt. Abb. 1.8 zeigt schematisch die Unterschiede zwischen dem SSE und dem DSSE Modell. Im DSSE Modell überschneiden sich die ESR Linien.
Die Polarisierbarkeit einer Probe hängt bei gegebener Temperatur und Magnetfeldstärke folglich vor allem von der ESR-Linienbreite und dem Verhältnis aus Elektronen- und Nukleonenrelaxationszeit ab.

1.3.5 *Spin Temperature*-Theorie

Mit Hilfe der SSE- und DSSE-Modelle lassen sich die Polarisationen vieler Targetmaterialien nicht zufriedenstellend beschreiben, denn die Modelle berücksichtigen die Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronen nicht.
Im Gegensatz dazu berücksichtigt die *Equal Spin Temperature* (EST) Theorie die Spin-Spin-Wechselwirkungen der Elektronen sehr wohl und eignet sich daher auch zur Beschreibung der Polarisation von Targetmaterialien wie Alkoholen, Ammoniak oder Lithiumdeuterid.
Die EST ist ein thermodynamischer Ansatz zur Beschreibung des Polarisationsvorgangs. Ihr Grundgedanke ist, dass jeder Wechselwirkung ein Wärmereservoir zugeordnet wird. Aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der paramagnetischen Elektronen untereinander kommt es zu einer quasikontinuierlichen Aufspaltung der zwei Elektronen-*Zeeman*-Niveaus in Energiebänder der Energiebreite D. Dieses Reservoir wird auch als elektrisches Dipolreservoir bezeichnet.
Der räumlichen Verteilung der Spins kann somit eine Temperatur T_{SS} zugeordnet werden. Ebenso wird dem Gitter die Temperatur T_G und dem *Zeeman*-Reservoir die Temperatur T_Z zugeordnet. Die Temperatur des *Zeeman*-Reservoirs T_Z hängt von der Besetzung der *Zeeman*-Niveaus ab. Im thermischen Gleichgewicht sind alle drei Temperaturen identisch. Es ist jedoch möglich dieses Gleichgewicht zu stören, z.B. durch die Einstrahlung von Mikrowellen

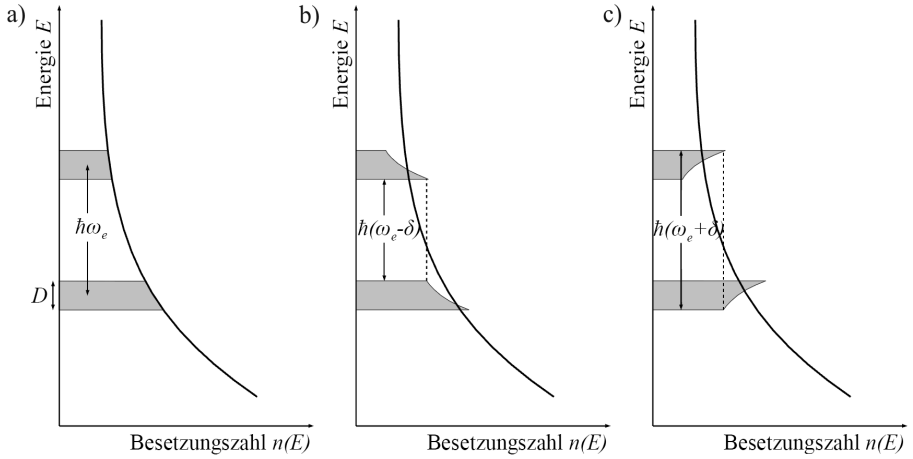


Abb. 1.9: *Schematische Darstellung der drei verschiedenen Zustände der Energiereservoirs in der EST. a) Die Reservoirs befinden sich im thermischen Gleichgewicht. b) Das elektrische Dipolreservoir wurde gekühlt (positive Polarisation). c) Das elektrische Dipolreservoir wurde erwärmt (negative Polarisation).*

geeigneter Frequenz. Eine Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur T_{SS} des Spin-Spin-Reservoirs entspricht einer negativen bzw. positiven Polarisation der Probe. Der Sachverhalt ist in Abb. 1.9 schematisch dargestellt.

Der eigentliche Prozess der Polarisation läuft in zwei Schritten ab. Strahlt man Mikrowellen mit einer Frequenz ein, die sich um eine kleine Differenz δ von der Elektronenlarmorfrequenz ω_e unterscheidet, also mit einer Frequenz von $\omega_e \pm \delta$, so induziert dies Übergänge zwischen den entsprechenden Bereichen der zwei *Zeeman*-Bänder. Bei dem Vorgang bleibt die Energie erhalten und die Energiedifferenz $\hbar\delta$ wird durch die Umkehr zweier entgegengesetzter Spins (engl.: *spin flip*) aufgewendet bzw. aufgenommen. Diese räumliche Umordnung der Spins entspricht der oben erwähnten Erwärmung bzw. Abkühlung des Dipolreservoirs.

Im zweiten Schritt wird die Polarisation der Elektronen auf die Nukleonen übertragen. Für diesen Vorgang müssen das Dipolreservoir und das Kern-*Zeeman*-Reservoir durch Hyperfeinwechselwirkung miteinander im thermischen Kontakt stehen. Der Energieaustausch geschieht über einen simultanen *spin flip* zweier Elektronen und eines Kerns. Die Elektronenpolarisation bleibt folglich konstant. Das bedeutet, dass das Elektronen-*Zeeman*-Reservoir nicht am Energiefluss beteiligt ist und die Energie lediglich zwischen dem Dipolreservoir und dem Kern-*Zeeman*-Reservoir fließt. Dieser Vorgang wird auch als *thermal mixing* (dt.: „Wärmevermischung“) bezeichnet.

Je besser der thermische Kontakt zwischen dem Dipolreservoir und dem Kern-*Zeeman*-Reservoir ist, desto höher ist auch die maximal erreichbare Polarisation. Der beste thermische Kontakt zwischen den beiden Reservoirs besteht in dem Fall, wenn die Dipolbreite D der *Zeeman*-Bänder in der Größenordnung der Kernlarmorfrequenz ω_I liegt.

Es ist festzustellen, dass die maximal erreichbare Polarisation von der Kühlung bzw. Erwärmung des Dipolreservoirs abhängt. Insbesondere hängt sie nicht von der Kernlarmorfrequenz ab und ist damit ebenfalls unabhängig von der Kernsorte. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [Bor][Boe74].

Kapitel 2

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Im Jahr 1946 führten die US-amerikanischen Physiker *F. Bloch* und *E. M. Purcell* unabhängig voneinander die ersten Spektroskopieexperimente mit der kernmagnetischen Resonanz (engl.: *nuclear magnetic resonance*, NMR) an kondensierter Materie durch [BHP46] [PTP46]. Die theoretische Beschreibung durch die *Bloch*-Gleichungen stammt jedoch im Wesentlichen von *Bloch*.
Heute wird die NMR in vielen Zweigen der Wissenschaft insbesondere zur Bestimmung von Teilcheneigenschaften, Zusammensetzungen von Proben oder zur Strukturaufklärung von Molekülen angewendet. In der Medizin ist sie als bildgebendes Verfahren, der Magnetresonanztomographie, fest etabliert.

2.1 Prinzip der gepulsten NMR

Prinzipiell unterscheidet man die gepulste NMR (engl.: *pulsed NMR*, P-NMR) von der *continuous wave*-NMR (CW-NMR), auf die in einem eigenen Abschnitt eingegangen wird. Die Grundidee der gepulsten NMR-Spektroskopie ist grob skizziert die Folgende:
Eine Probe wird im äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0$ polarisiert, und die Polarisation der Probe wird ggf. mit der Methode der dynamischen Polarisation weiter vergrößert (s. Kapitel 1). Durch die Einstrahlung eines kurzen Hochfrequenzpulses werden die Kernspins der Probe ausgelenkt und kehren im Folgenden in ihre Ausgangslage zurück. Während dieser Relaxation induzieren die präzedierenden Kernspins eine Spannung in der NMR-Spule, die beobachtet wird.
Das Kernstück einer gepulsten NMR Anlage ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Das äußere Magnetfeld $\vec{B}_0$ zeige in die z-Richtung und ändere sich zeitlich nicht. In der Abbildung ist zu erkennen, dass eine Spule um die Probe gewickelt ist. Zusammen mit einem Kondensator, der sich außerhalb der Apparatur befindet, bildet sie einen LC-Schwingkreis.

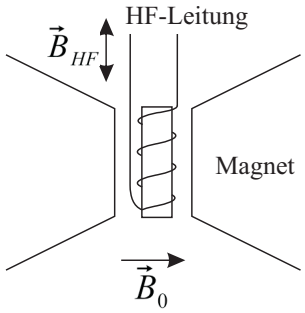


Abb. 2.1: *Schematische Darstellung eines Teils des gepulsten NMR-Systems.*

Die im Weiteren vorgestellten Methoden werden speziell bei der Methode der P-NMR angewendet. Die folgenden theoretischen Grundlagen und viele der folgenden Methoden finden

aber ebenfalls bei der älteren, etablierten und bei Polarisationsuntersuchungen weit verbreiteten CW-NMR Anwendung. Die Methode der CW-NMR soll hier dennoch nur kurz im Abschnitt CW-NMR erörtert und ihre Vor- und Nachteile gegenüber der P-NMR angesprochen werden. Eine detailliertere Beschreibung der CW-NMR Methode findet sich beispielsweise in [Rei94][Phi08].

2.1.1 Resonanzabsorption

In Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes $\vec{B}_0$ ist ein größerer Teil der magnetischen Momente der Kerne parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet, während der Rest antiparallel dazu ausgerichtet ist. Wird ein Hochfrequenzpuls geeigneter Frequenz mittels einer Senderspule, die senkrecht zum Magnetfeld ausgerichtet ist (s. Abb. 2.1), eingestrahlt, so erfahren diese magnetischen Dipole ein Drehmoment und beginnen, um die Achse des äußeren Magnetfeldes zu präzedieren.
Die Frequenz des Pulses muss möglichst der Frequenz der Präzession der Dipole, also der *Larmor*-Frequenz, entsprechen. Da die NMR-Spule senkrecht zur Achse des äußeren Magnetfeldes steht, steht auch der durch sie eingestrahlte Hochfrequenzpuls senkrecht zur Achse des äußeren Magnetfeldes. Das eingestrahlte Feld hat die folgende Form, wenn ω_L die *Larmor*-Frequenz und $\vec{B}_1$ einen konstanten Vektor entlang der Längsachse der NMR-Spule bezeichnet:

$$\vec{B}_{HF} = 2\vec{B}_1 \cos\omega t \tag{2.1}$$

Dieses oszillierende Feld lässt sich durch zwei rotierende Magnetfelder ausdrücken, die mit gleicher Kreisfrequenz, aber entgegengesetzt rotieren ($-\omega$ und ω). Das Resonanzverhalten der Kerne wird fast ausschließlich durch Hochfrequenzfelder mit einer Kreisfrequenz nahe der *Larmor*-Frequenz bestimmt; der Effekt des Feldanteiles mit der Kresfrequenz $-\omega$ ist vernachlässigbar. Folglich vereinfacht sich die Darstellung zu einem rotierenden Feld in der xy-Ebene. Der Drehsinn wird aus Abb. 1.3 ersichtlich; man erhält ein resultierendes Feld folgender Form:

$$B_x = \quad B_1 cos(\omega t) \tag{2.2}$$
$$B_y = -B_1 sin(\omega t) \tag{2.3}$$

Die präzedierenden magnetischen Dipole erhalten durch die Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes obiger Form stets ein Drehmoment, das in die gleiche Richtung zeigt, da sich die Dipole und das Hochfrequenzfeld mit gleicher Frequenz drehen. Auf diese Weise werden verhältnismäßig große Winkel zwischen dem resultierenden Dipolvektor und der Achse des äußeren Magnetfeld erreicht. Der Sachverhalt wird als Resonanzabsorption von Radiowellen bezeichnet.
Die Longitudinalmagnetisierung M_z beschreibt den Anteil des Dipolvektors, der in Richtung

des äußeren Magnetfeldes, hier also in z-Richtung zeigt. Wohingegen man unter der Transversalmagnetisierung M_{xy} den Anteil des Dipolvektors (Magnetisierungsvektors) versteht, der orthogonal zur Richtung des äußeren Magnetfeldes ist.
Es sei an dieser Stelle auf genauere Erläuterung im Abschnitt „Rotierendes Bezugssystem“ verwiesen. Es wird ersichtlich, dass nach der Einstrahlung eines Hochfrequenzpulses obiger Form stets die Longitudinalmagnetisierung M_z verringert wird, während die Transversalmagnetisierung M_{xy} erhöht wird.
Der Puls kann die Dipole so stark auslenken, dass sie um 90° gekippt werden. In diesem Fall spricht man von einem 90° Puls; der Dipolvektor präzediert in der xy-Ebene und die Longitudinalmagnetisierung M_z verschwindet.

2.1.2 Relaxationsprozesse

Nach einer bestimmten Zeit, der Relaxationszeit, die neben der Temperatur und der Magnetfeldstärke vor allem auch materialspezifisch ist, relaxieren die Dipole wieder in die Ausgangslage. Das bedeutet, dass sie sich parallel zum äußeren Magnetfeld ausrichten. Es sind zwei Relaxationszeiten zu unterscheiden: die Relaxationszeit der Longitudinalmagnetisierung M_z (Spin-Gitter-Relaxation), die mit T_1 bezeichnet wird und die Relaxationszeit der Transversalmagnetisierung M_{xy} (Spin-Spin-Relaxation), die mit T_2 bezeichnet wird.
Im Verlauf der Relaxation nimmt die Transversalmagnetisierung M_{xy} exponentiell nach folgender Formel ab:

$$M_{xy}(t) = M_{0,xy} e^{-\frac{t}{T_2}} \tag{2.4}$$

Die Zunahme der Longitudinalmagnetisierung M_z wird durch die nachfolgende Formel beschrieben.

$$M_z(t) = M_{0,z} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \tag{2.5}$$

Die Konstanten $M_{0,z}$ und $M_{0,xy}$ beschreiben die Magnetisierung im Gleichgewichtszustand, bzw. unmittelbar nach Einstrahlung des Pulses. Die Relaxationszeiten T_1 und T_2 geben die Zeit an, nach der die Longitudinalmagnetisierung auf $1 - \frac{1}{e}$, also ca. 63%, gestiegen ist, bzw. die Transversalmagnetisierung auf $\frac{1}{e}$, also ca. 37%, gefallen ist.
Minimal ist die Longitudinalmagnetisierung M_z, wenn der Dipolvektor um 90° ausgelenkt ist. Dann präzediert er in der xy-Ebene und die Longitudinalmagnetisierung M_z verschwindet. Durch Spin-Gitter-Wechselwirkungen kommt es zur Relaxation. Die Relaxationszeit T_1 liegt im Bereich von Millisekunden bis Stunden [Hos08]. In Flüssigkeiten ist die Relaxationszeit T_1 sehr viel kleiner als in Festkörpern, da die Kerne durch Stöße sehr viel schneller Energie übertragen können. Eine quantitative Betrachtung wird im Abschnitt „Blochgleichungen“ folgen.
Ist die Transversalmagnetisierung M_{xy} maximal, dann präzedieren alle ausgelenkten Dipole mit gleicher Kreisfrequenz und mit gleicher Phase. Direkt nach der Anwendung des Pulses ist

die Präzession der magnetischen Dipole nahezu kohärent. Die Relaxation der Transversalmagnetisierung findet nach einem ganz anderen Prinzip statt als die Relaxation der Longitudinalmagnetisierung M_z. Die Relaxation geschieht durch Spin-Spin-Wechselwirkungen. Durch eine Phasenänderung einzelner Dipole wird die Kohärenz fortlaufend zerstört und die Transversalmagnetisierung M_{xy} nimmt ab. Aufgrund dieser Sachverhalte wird ersichtlich, dass die Relaxationszeit der Transversalmagnetisierung T_2 immer kleiner oder gleich der Longitudinalmagnetisierung T_1 sein muss. Denn verschwindet letztere Magnetisierung, so kann auch keine Präzession der magnetischen Dipole mehr stattfinden. Der Verlust der Phasenkohärenz wird auch durch lokale Magnetfelder stark beeinflusst: Ändert sich das Magnetfeld, in dem sich die Kerne befinden, so ändert sich auch ihre Präzessionsfrequenz (*Larmor*-Frequenz) und das führt zur Dekohärenz. Sind in einer Probe die lokalen Magnetfelder verhältnismäßig stark, so verringert sich die Relaxationszeit T_2.
In Festkörpern ist die Relaxationszeit der Transversalmagnetisierung T_2 deutlich kürzer als in Flüssigkeiten, was daran liegt, dass die Kerne in einem Gitter gebunden sind und lokale Magnetfelder zu Inhomogenitäten des Magnetfeldes und letztlich zu einer beschleunigten Dekohärenz führen.
Es sei angemerkt, dass die reale Relaxationszeit T_2^* stets kleiner ist als der theoretische Wert, da die Kohärenz durch die nicht zu vermeidende Inhomogenität des statischen Magnetfeldes $\vec{B}_0$ verringert wird [Tsc96].
Die reale Relaxationszeit T_2^* setzt sich aus der theoretischen Relaxationszeit T_2, die durch die Spin-Spin-Wechselwirkung bestimmt ist, und einem Teil $\widetilde{T}_2$ zusammen, der z.B. von Inhomogenitäten des äußeren und lokalen Magnetfeldes abhängt:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{\widetilde{T}_2} \tag{2.6}$$

In der verwendeten Apparatur sind die Temperaturen der Proben so gering (ca. 1 K), dass die Longitudinalrelaxationszeit T_1 sehr viel größer als die Transversalrelaxationszeit T_2 ist.
Im Abschnitt „Messung der T_1 und T_2 Relaxationszeiten“ werden verwendete Messmethoden vorgestellt.

2.1.3 Freier Induktionszerfall

Die Präzession der magnetischen Dipole erzeugt ein sich zeitlich änderndes Magnetfeld, welches wiederum eine Spannung in der Empfängerspule induziert.
Diese Spannung ist das eigentliche Messsignal. Bei der gepulsten NMR sind Empfänger- und Senderspule üblicherweise identisch (s. auch Kapitel 3).
Man beobachtet die Relaxation und schließlich eine Rückkehr in die Gleichgewichtslage. Dieser Prozess wird freier Induktionszerfall (engl.: *free induction decay*, FID) genannt. In Abb. 2.2 ist der Verlauf schematisch dargestellt: zunächst wird die Magnetisierung durch Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes resonanzartig aufgebaut und klingt nach Ende des Anregungspulses expontiell ab. Es ist zu bemerken, dass das Signal des freien Induktionszerfalls häufig die Form eines Produktes einer fallenden Exponentialfunktion mit einer periodischen Funktion besitzt. Diese Form kommt dadurch zustande, dass Schwebungen durch verschiedene Frequenzanteile im FID-Signal auftreten (s. Abb. 2.3). Wäre die NMR-Linie

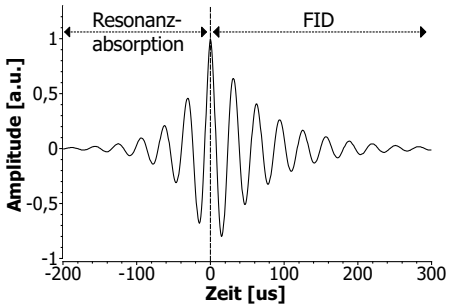


Abb. 2.2: *Schematische Darstellung der Resonanzabsorption und anschließender freier Induktionszerfall.*

nicht verbreitert, so hätte das FID-Signal lediglich die Form einer fallenden Exponentialfunktion. [Gal88][Har86]
Das Signal $S(t)$ des freien Induktionszerfalls kann beobachtet werden, nachdem der Hochfrequenzpuls eingestrahlt worden ist, also ab dem Zeitpunkt $t = 0$:

$$S(t) = S_0 \underbrace{e^{i\omega_L t}}_{Schwingung} \cdot \underbrace{e^{-\frac{t}{T_2}}}_{Daempfung} = S_0 e^{i\omega_L - \frac{1}{T_2}t} \tag{2.7}$$

Die Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$ ist mit S_0 bezeichnet und ω_L steht für die Kernlarmorfrequenz.
Betrachtet man die *Fourier*-Transformation eines Signals der obigen Form, dann erhält man das Spektrum dieses Signals:

$$S(t) \rightarrow \hat{S}(\omega) = \int S_0 e^{i\omega - \frac{1}{T_2}} \cdot e^{-i\omega t} dt \tag{2.8}$$

$$= \frac{-S_0}{i(\omega_L - \omega) - \frac{1}{T_2}} \tag{2.9}$$

Der Realteil $\mathrm{Re}(\hat{S}(\omega))$ bzw. der Imaginärteil $\mathrm{Im}(\hat{S}(\omega))$ des *Fourier*-transformierten Signals entspricht dem absorptiven bzw. dem dispersiven Teil des Signals.

$$\mathrm{Re}(\hat{S}(\omega)) = \frac{S_0 \frac{1}{T_2}}{(\omega - \omega_L)^2 + \frac{1}{T_2^2}} \tag{2.10}$$

$$\mathrm{Im}(\hat{S}(\omega)) = \frac{-(\omega - \omega_L) S_0}{(\omega - \omega_L)^2 + \frac{1}{T_2^2}} \tag{2.11}$$

Die volle Halbwertsbreite Γ_ω ist umgekehrt proportional zur Relaxationszeit der Transversalmagnetisierung T_2:

$$\Gamma_\omega = \frac{1}{T_2} \tag{2.12}$$

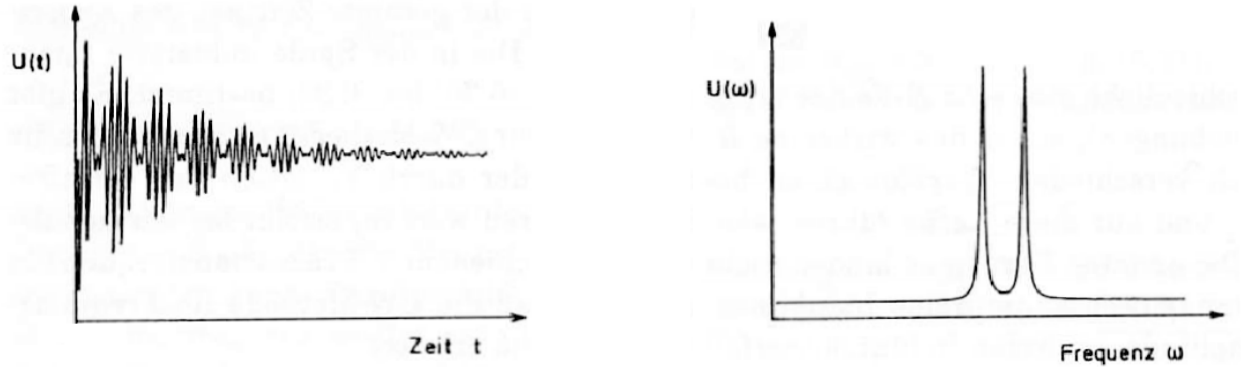
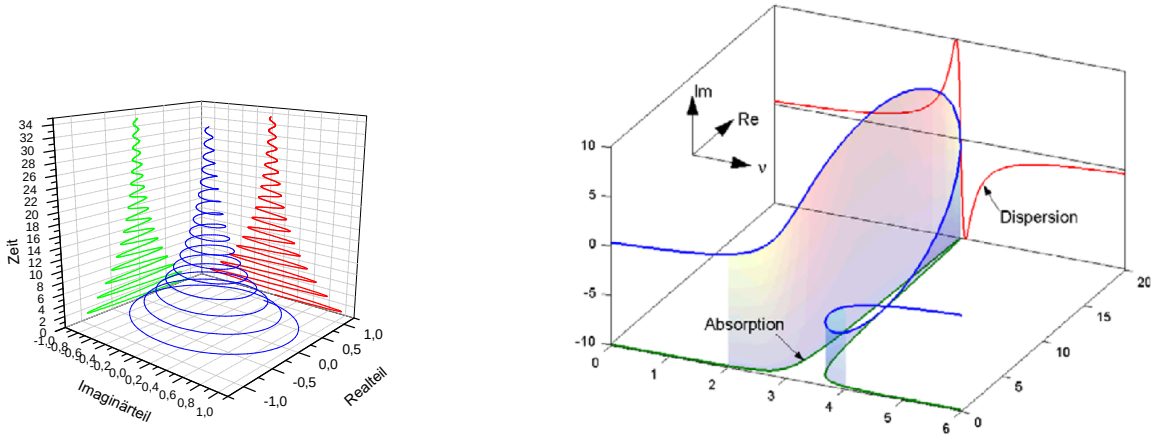


Abb. 2.3: *Schematische Darstellung eines Interferogramms zweier freier Induktionszerfälle mit zugehörigem Fourier-Spektrum.*



(a) Komplexes FID-Signal

(b) Komplexes Spektrum

Abb. 2.4: *Qualitative Darstellung des zeitlichen Verlaufs des komplexen FID-Signals und das zugehörige komplexe Spektrum nach* Fourier-*Transformation.*

In Abb. 2.4a ist das komplexe Signal des freien Induktionszerfalls dargestellt. Der Real- bzw. Imaginärteil ist auf die seitlichen Ebenen projiziert und entspricht dem Signal aus Abb. 2.2. Die komplexe *Fourier*-Transformation des Signals aus Abb. 2.4a ergibt die Kurve der Abb. 2.4b. Die Projektionen des Real- bzw. Imaginärteils auf die seitlichen Ebenen ergeben das Absorptions- und Dispersionssignal (s. Gl. (2.10) und (2.11)).
Es wird eine Kombination aus Real- und Imaginärteil bestimmt. Real- und Imaginärteil lassen sich durch entsprechende Aufnahmetechniken getrennt voneinander beobachten, dazu bedient man sich einer Quadraturdetektion. Diese ist phasensensitiv. Real- und Imaginärteil unterscheiden sich lediglich durch eine Phasendifferenz.
Prinzipbedingt werden bei der gepulsten NMR alle Frequenzen im Intervall der entsprechenden Bandbreite gleichzeitig erfasst. Die Bandbreite ergibt sich aus dem Resonanzbereich des Schwingkreises, der üblicherweise 1 - 2 MHz beträgt, und der Anregungsbreite des Anregungspulses, die sich aus seiner Dauer ergibt (s. Abschnitt „Anregungsspektrum“).
Aus diesem Grund wird die gepulste NMR häufig auch mit dem Begriff FT-NMR, *Fourier-*

transformierte NMR, bezeichnet. Beispielhaft sind in Abb. 2.3 ein mögliches Messsignal und das zugehörige *Fourier*-transformierte Spektrum dargestellt. Anschauliche Abbildungen und Erläuterungen finden sich in [Hor08] und [Tsc96].

2.1.4 CW-NMR und P-NMR

Im Gegensatz zur P-NMR wird bei der älteren Methode der CW-NMR das eingestrahlte Hochfrequenzfeld in der Frequenz variiert und die zugehörige Leistungsabsorption erfasst.
Der Vorteil der P-NMR Methode gegenüber der CW-NMR Methode ist, dass man mit der Einstrahlung eines einzelnen Pulses das Spektrum der gesamten Bandbreite (s.o.) ermittelt. Man erhält durch vergleichsweise kurze Messdauern viele Messdaten und kann damit den statistischen Fehler verringern.
Gleichzeitig steigen mit der kurzen Messdauer auch die technischen Anforderungen an das Akquisitionssystem. In der Bochumer Anlage SOPHIE[1] werden Temperaturen von ca. 1 K und Magnetfeldstärken im Bereich von 2,5 T verwendet [Har97]. Bei diesen physikalischen Rahmenbedingungen liegt die Kernlarmorfrequenz von Protonen bei über 100 MHz. Aus diesem Grund werden für die Akquisition Analog-/Digitalwandler (ADC) mit hohen Taktfrequenzen benötigt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Akquisitionskarte verfügt beispielsweise über einen mit 75 MHz getakteten ADC [Tec08]. Weiterhin müssen die akquirierten Daten ausreichend schnell gespeichert bzw. zwischengespeichert werden können.
Die technischen Anforderungen an das Akquisitionssystem bei geringerer Magnetfeldstärke und damit bei kleinerer *Larmor*-Frequenz der Kerne ist deutlich geringer, jedoch steigt das Signal-Rausch-Verhältnis an und die spektrale Auflösung sinkt. Die Signalstärke steigt mit der Magnetfeldstärke mit einer Potenz von $\frac{3}{2}$. Dies bedeutet beispielsweise ein um 84% verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis bei 800 MHz verglichen mit 600 MHz [Str03].
Die beschriebene technische Limitierung führte in der Vergangenheit dazu, dass sich die CW-NMR-Methode zur Polarisationsmessung an Targetmaterialien bei tiefen Temperaturen etabliert hat und bis heute die Methode der Wahl ist. Bei anderen Anwendungen hingegen, wie beispielsweise der NMR-Spektroskopie insbesondere flüssiger chemischer Materialien bei Raumtemperatur, wird hauptsächlich von der gepulsten NMR-Spektroskopie Gebrauch gemacht.

2.1.5 Messung der Polarisation mit dem P-NMR-System

Es ist zu zeigen, dass sich die Polarisation der Probe durch die Messung der induzierten Spannung in der NMR-Spule bestimmen lässt:
Die Longitudinalmagnetisierung M_z ist proportional zur Polarisation:

$$\vec{M} = \sum_i^N \frac{\vec{\mu}_i}{V} \;\Rightarrow\; M_z = N\frac{\langle \mu_z \rangle}{V} = NP\frac{\mu_{z,max}\,\mu_K}{V} \quad . \tag{2.13}$$

Die Anzahl der Kerne ist mit N bezeichnet und das Volumen mit V.

[1] Spin Orientation PHysics Investigation Equipment

Die Magnetisierung $\vec{M}$ ist die Vektorsumme aus der Longitudinalmagnetisierung und der Transversalmagnetisierung. Vor Einstrahlung des Hochfrequenzpulses ist die Transversalmagnetisierung M_{xy} null. Nach der Einstrahlung eines Hochfrequenzpulses wird der Magnetisierungsvektor $\vec{M}$ um einen kleinen Winkel α gekippt und beginnt mit der Kernlarmorfrequenz ω um die Achse des äußeren Magnetfeldes zu präzedieren. Die Transversalmagnetisierung ist von folgender Form:

$$M_{xy} = M_{xy,0} \sin(\omega t). \tag{2.14}$$

Die Länge des Magnetisierungsvektors ändert sich nicht, sodass seine Länge der Größe von M_z' *vor* Einstrahlung des Hochfrequenzpulses entspricht. Deshalb besteht eine trigonometrische Beziehung zwischen der Transversalmagnetisierung M_{xy} *nach* Einstrahlung des Hochfrequenzpulses und der gesuchten Longitudinalmagnetisierung M_Z' *vor* Einstrahlung des Hochfrequenzpulses:

$$\frac{M_{xy}}{M_z'} = \sin(\alpha) \approx \alpha \;\Rightarrow\; M_{xy} \propto M_z' \tag{2.15}$$

Aufgrund der kleinen Kippwinkel kann die Sinusfunktion in der oberen Gleichung durch ihr Argument ersetzt werden.
Die magnetische Flussdichte in der xy-Ebene B_{xy} steht durch folgende Formel im Zusammenhang mit der Transversalmagnetisierung M_{xy}:

$$B_{xy} = \mu_0 \, M_{xy} \tag{2.16}$$

Es sei angemerkt, dass kein Term der magnetischen Feldstärke H auftritt, da das äußere Magnetfeld lediglich in die z-Richtung zeigt.
Man vergegenwärtige sich den Ausdruck des Induktionsgesetzes:

$$U_{\text{ind}} = -\int_A \frac{\partial B}{\partial t} \cdot \mathrm{d}A \tag{2.17}$$

Setzt man Gl. (2.14) in Gl. (2.16) und diese wiederum in Gl. (2.17) ein, so erhält man die geforderte Proportionalität zwischen der induzierten Spannung U_{ind} und der Transversalmagnetisierung M_{xy}:

$$U_{\text{ind}} = -\mu_0 \int_A \frac{\partial M_{xy}}{\partial t} \cdot \mathrm{d}A = \underbrace{-\mu_0 \, A \, \omega}_{const.} \underbrace{\cos(\omega t) \, M_{xy,0}}_{\text{vgl. } M_{xy}} \tag{2.18}$$

Der mit der zweiten Klammer gekennzeichnete Term entspricht bis auf eine Phasendefinition der Transversalmagnetisierung (vgl. Gl. (2.14)). Damit ist nach Gl. (2.15) auch die gesuchte Proportionalität zur Longitudinalmagnetisierung gezeigt. Es sei anzumerken, dass sich die Gesamtmagnetisierung nicht nur aus der Magnetisierung durch den Dipolvektor, sondern auch durch weitere Komponenten zusammensetzt. Die Magnetisierung durch den

Dipolvektor präzediert jedoch mit der Kernlarmorfrequenz ω. Spannungen die durch anderen Komponenten der Magnetisierung induziert werden, können durch den Schwingkreis diskriminiert werden.
Damit ist gezeigt worden, dass die Polarisation auch proportional zur induzierten Spannung in der NMR-Spule ist. Es ist also möglich, die Polarisation über die in der NMR-Spule induzierten Spannung zu messen.

2.1.6 Anregungsspektrum

Aufgrund der Tatsache, dass NMR-Linien stets verbreitert sind und nicht nur aus einer einzigen Frequenz bestehen, stellt sich die Frage, wie es möglich ist, ein Frequenzintervall mit einem monofrequenten Hochfrequenzpuls anzuregen. Die Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes führt zu einer Verbreiterung der NMR-Linien. Allerdings ist bei Festkörperproben (insbesondere bei Protonenproben) die natürliche Linienbreite fast immer größer als der Effekt durch die Inhomogenität des Magnetfeldes. In der verwendeten Apparatur der Bochumer PT-Gruppe kommen Linienbreiten im Bereich von wenigen kHz bis zu einigen hundert kHz vor [Heß05]. Wie im Folgenden gezeigt wird, lässt sich das Frequenzspektrum des monofrequenten Hochfrequenzpulses verbreitern, indem die Dauer des Pulses (ca. 1 - 5 μs) sehr kurz gehalten wird.
Der eingestrahlte Hochfrequenzpuls wird durch die folgende Formel beschrieben:

$$S(t) = \Theta(T,t) \cdot S_0 e^{i\Omega t} \tag{2.19}$$

Um das Ein- bzw. Ausschalten des Pulses zu beschreiben, wird in obiger Formel eine Art symmetrische *Heaviside*-Funktion (Stufenfunktion) mit nachfolgenden Parametern verwendet:

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1, & |t| < \frac{T}{2} \\ 0, & sonst. \end{cases} \tag{2.20}$$

Um das Frequenzspektrum der Gl. (2.19) zu bestimmen, wendet man die *Fourier*-Transformation auf die Gleichung an:

$$S(t) \rightarrow \hat{S}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) \cdot e^{-i\omega t} \mathrm{d}t = \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} S_0 e^{i(\Omega-\omega)t} \mathrm{d}t \tag{2.21}$$

$$= \frac{S_0}{i(\Omega-\omega)} \left(e^{i(\Omega-\omega)\frac{T}{2}} - e^{-i(\Omega-\omega)\frac{T}{2}} \right) \tag{2.22}$$

$$= 2S_0 \frac{\sin\left((\Omega-\omega)\frac{T}{2}\right)}{\Omega-\omega} \tag{2.23}$$

Aus obiger Formel lässt sich die spektrale Energiedichte, die Energiemenge dE im Frequenzintervall dω bestimmen:

$$\mathrm{d}E =: \rho(\omega, T)\mathrm{d}\omega = \frac{2P_{HF}}{\pi}\left(\frac{\sin\left((\Omega-\omega)\frac{T}{2}\right)}{\Omega-\omega}\right)^2 \mathrm{d}\omega \tag{2.24}$$

Der Vorfaktor P_{HF} wird durch die Normierungsbedingung gewonnen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(T)\mathrm{d}\omega \stackrel{!}{=} P_{HF}T \tag{2.25}$$

Er bezeichnet die Leistung des Hochfrequenzpulses. Das Maximum der spektralen Energiedichte aus Gl. (2.24) ist an der Stelle Ω:

$$\rho_{\max} = \rho(\Omega, T) = \frac{P_{HF}T^2}{2\pi} \tag{2.26}$$

Schließlich erhält man die volle Halbwertsbreite Γ_ω:

$$\Gamma_\omega = \frac{5,566}{T} \tag{2.27}$$

Aus obigem Zusammenhang ist ersichtlich, dass die Halbwertsbreite Γ_ω umgekehrt proportional zur Einstrahldauer T des Hochfrequenzpulses ist.

2.1.7 Messung der T_1 und T_2 Relaxationszeiten

Die Relaxationszeit der Transversalmagnetisierung T_2 ist unmittelbar zu beobachten. Betrachtet man das Signal des freien Induktionszerfalls (s. Abb. 2.2), erkennt man, dass die einhüllende Funktion eine fallende Exponentialfunktion ist. Führt man eine Funktionsanpassung (engl.: *fit*) in der Form von Gl. (2.4) durch, so lässt sich hieraus die Konstante T_2 bestimmen. Die Relaxationszeit T_2 lässt sich mit einer einzelnen Messung ermitteln. Um hingegen die Relaxationszeit T_1 zu bestimmen, ist eine Messreihe nötig.
Eine Möglichkeit, die Relaxationszeit T_1 zu bestimmen besteht darin, die Probe zunächst dynamisch zu polarisieren. Hat die Probe eine ausreichend hohe Polarisation erreicht, so wird die Einstrahlung der Mikrowellen ausgeschaltet. Das FID-Signal bzw. implizit die Polarisation wird über viele Messungen im zeitlichen Verlauf bei der Rückkehr in das thermische Gleichgewicht beobachtet. An den zeitlichen Verlauf der Polarisation wird eine Funktion, die die Form von Gl. (2.5) hat, angepasst.
Neben der oben genannten Methode, die in der Bochumer PT-Gruppe angewendet wird, existiert noch eine Vielzahl weiterer Methoden. Welche Methode letztlich verwendet wird, hängt von vielen Faktoren, wie beispielsweise dem verwendeten Substrat, dem Aggregatzustand der Probe, der Temperatur der Probe, der Stärke des Magnetfeldes und dem Leistungsvermögen des Akquisitionssystems ab.

2.2 Prinzip der CW-NMR

Dieser Abschnitt soll lediglich die Grundzüge der CW-NMR-Methode darlegen. Eine ausführlichere Darstellung der Thematik und weiterführende Literatur finden sich in [Har86].
Die CW-NMR Methode ist eine vergleichsweise einfache und kostengünstige Technologie der NMR-Spektroskopie. Der grundlegende Aufbau einer CW-NMR Apparatur entspricht im Wesentlichen dem Aufbau in Abb. 2.1. Je nach Anwendung werden bei der CW-NMR jedoch auch zwei orthogonal zueinander stehende Spulen verwendet [Pyk01]. Beide stehen wiederum senkrecht zum äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0$. Eine der beiden Spulen fungiert als Senderspule für das Hochfrequenzfeld, während die andere Spule als Empfängerspule für die Beobachtung der Resonanz verwendet wird. Es ist jedoch auch möglich, und in der Bochumer PT-Gruppe üblich, eine Spule für beide Zwecke zu nutzen (*Purcell*-Methode).
Der wesentliche Unterschied zur gepulsten NMR besteht darin, dass gleichzeitig gemessen und angeregt wird: Während einer Messung wird gleichzeitig ein Hochfrequenzfeld eingestrahlt und die zugehörige Leistungsabsorption gemessen. Dies steht im Gegensatz zum Messverlauf der P-NMR Methode, bei der die Einstrahlung des Hochfrequenzfeldes und die Beobachtung des freien Induktionszerfalls zeitlich voneinander getrennt sind.
Die Resonanz der Kerne ist proportional zur Spannung, die in der Spule induziert wird. Während das Resonanzverhalten erfasst wird, wird die Frequenz des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes langsam variiert.[2] Trägt man die Höhe der gemessenen Leistungsabsorption gegen die Frequenz des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes auf, erhält man das NMR-Spektrum. Anstatt die Frequenz des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes zu variieren, ist es auch möglich, diese konstant zu halten und die Stärke des äußeren Magnetfeldes $\vec{B}_0$ zu verändern. Trägt man diese gegen die Höhe der gemessenen Resonanz auf, erhält man ebenfalls das NMR-Spektrum.
Üblicherweise werden Magnetfeldstärken im Bereich einiger Tesla verwendet. In der Bochumer PT-Gruppe ist die Erzeugung von Magnetfeldstärken von ca. 1 - 7 T möglich [Har02][Heß05]. Experimente werden hier aber nur bei Magnetfeldstärken von 2, 2,5, 3,5 und 5 T durchgeführt, weil nur hierfür entsprechende Mikrowellendioden zur Verfügung stehen. Bei diesen Magnetfeldstärken betragen beispielsweise die Protonenlarmorfrequenzen etwa 40 - 140 MHz. Die Abweichung der Magnetfeldstärke ist kleiner als $2 \cdot 10^{-4}$ [Har97]. Gewöhnlich liegen die Auflösungen im kHz Bereich und werden im Wesentlichen durch die Homogenität des Magnetfeldes und die natürliche Linienverbreiterung limitiert.
Die technischen Anforderungen an das Akquisitionssystem sind hingegen verglichen mit der P-NMR Methode gering. Eine schnelle Wandlung des analogen Signals in digitale Form ist nicht notwendig. Damit lässt sich ein CW-NMR theoretisch sogar ganz ohne Hilfe eines EDV Systems betreiben.

[2] Es sei an dieser Stelle auf den Abschnitt „*Bloch*-Gleichungen und CW-NMR“ verwiesen

2.3 *Bloch*-Gleichungen

2.3.1 Herleitung der Gleichungen

Mit Hilfe der *Bloch*-Gleichungen lassen sich die Longitudinal- und Transversalmagnetisierung in Abhängigkeit der Zeit sowie die zugehörigen Relaxationszeiten T_1 und T_2 beschreiben.
Im thermischen Gleichgewicht, zur Zeit t_∞, ist die Longitudinalmagnetisierung M_z maximal und gleich einer Konstante M_0. Während die Transversalmagnetisierung M_{xy} verschwindet:

$$M_z(t_\infty) = M_0 \tag{2.28}$$
$$M_x(t_\infty) = M_y(t_\infty) = 0 \tag{2.29}$$

Blochs Ansatz zur Bestimmung der zeitlichen Abhängigkeit basiert im Wesentlichen auf folgender Überlegung: Ist das System durch eine Störung aus seiner Ruhelage ausgelenkt worden, gelten also die Gleichungen (2.28) und (2.29) nicht, so kehrt das System nach einer bestimmten Zeit in die Ruhelage zurück. Diese Zeit ist durch die Relaxationskonstanten T_1 und T_2 festgelegt. Folgende Gleichungen beschreiben diesen Ansatz mathematisch:

$$\dot{M}_z(t) = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \tag{2.30}$$
$$\dot{M}_x(t) = \frac{0 - M_x(t)}{T_2} = -\frac{M_x(t)}{T_2} \qquad \text{und} \qquad \dot{M}_y(t) = \frac{0 - M_y(t)}{T_2} = -\frac{M_y(t)}{T_2} \tag{2.31}$$

Löst man die Differentialgleichung (2.30), erhält man folgende Gleichung, welche die Longitudinalmagnetisierung in Abhängigkeit der Zeit beschreibt:

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right] \tag{2.32}$$

Die Abb. 2.5 zeigt schematisch den zeitlichen Verlauf der Longitudinalmagnetisierung: Zu Beginn ist die Longitudinalmagnetisierung beispielsweise durch die Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes oder durch Einstrahlung eines 90° Pulses vollständig verschwunden. Im externen Magnetfeld relaxiert die Magnetisierung in den Gleichgewichtszustand.
Setzt man einen magnetischen Dipol einem äußeren Magnetfeld $\vec{B}$ aus, so ändert sich die Magnetisierung $\vec{M} = M_x\hat{n}_x + M_y\hat{n}_y + M_z\hat{n}_z$ mit der Zeit t, denn der Dipol erfährt ein Drehmoment. Folgende Gleichung beschreibt diese Bewegung; das gyromagnetische Verhältnis ist mit γ bezeichnet:

$$\dot{\vec{M}} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) \tag{2.33}$$

Fügt man obigen Zusammenhang in die Gleichungen (2.30) und (2.31) ein, ergeben sich

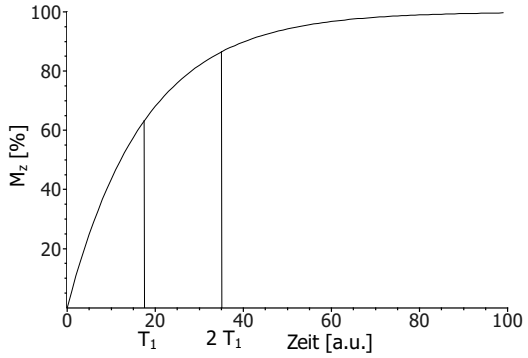


Abb. 2.5: *Schematische Darstellung der Relaxation der Longitudinalmagnetisierung nach Einstrahlung eines 90° Pulses.*

drei Differentialgleichungen, die *Bloch*-Gleichungen, die nachfolgend als dreidimensionaler Vektor dargestellt sind:

$$\dot{\vec{M}} = \begin{pmatrix} \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{pmatrix} \tag{2.34}$$

In einem mitrotierenden Koordinatensystem sind die Lösungen der Differentialgleichungen von einer einfachen Form. Deshalb werden der Übergang ins rotierende Koordinatensystem und die Lösung der Differentialgleichungen im nächsten Abschnitt diskutiert.

2.3.2 Rotierendes Bezugssystem

Um eine einfache Lösung der *Bloch*-Gleichungen zu erhalten, ist es zweckmäßig, vom ortsfesten Koordinatensystem (x, y, z) in das Ruhesystem (x', y', z) des Magnetisierungsvektors $\vec{M}$ bezüglich seiner Präzession überzugehen. Benötigt wird folglich das Bezugssystem, welches mit der *Larmor*-Frequenz ω_L der Kerne um die z-Achse, die Achse des äußeren Magnetfeldes $\vec{B}$, rotiert. In diesem Bezugssystem präzediert der Magnetisierungsvektor im Gleichgewichtszustand nicht.
Aufgrund der Wahl des Koordinatensystems nimmt die Darstellung des äußeren Magnetfeldes und die des Magnetfeldes des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes eine sehr einfache Gestalt an. Betrachtet man die Gleichungen der x- und y-Komponenten des Magnetfeldes (2.3), wird deutlich, dass diese Komponenten in der Darstellung des rotierenden Koordinatensystem zeitlich unveränderlich sind. Das Apostroph kennzeichnet den Übergang ins rotierende Koordinatensystem. Das Magnetfeld $\vec{B}'$ nimmt in vektorieller Schreibweise folgende Form an:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_1 cos(\omega t) \\ -B_1 sin(\omega t) \\ B_0 \end{pmatrix} \rightarrow \vec{B}' = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \tag{2.35}$$

Der Hochfrequenzanteil des Magnetfeldes wurde willkürlich auf die x'-Achse des mitrotierenden Koordinatensystems gelegt. Dies entspricht lediglich einer Phasendefinition.
Transformiert man die Bewegungsgleichung (2.33) in ein rotierendes Koordinatensystem, tritt ein zusätzlicher Term auf, der von der Magnetisierung $\vec{M}$ selbst und von der Rotationsfrequenz ω des Koordinatensystems abhängt.

$$\dot{\vec{M}}' = \gamma(\vec{M}' \times \vec{B}') + (\vec{M}' \times \vec{\omega}) \tag{2.36}$$

$$= \gamma\vec{M}' \times \underbrace{(\vec{B}' + \frac{\vec{\omega}}{\gamma})}_{\vec{B}_{\text{eff}}} \tag{2.37}$$

Unter Zuhilfenahme der Gl. (1.14) lässt sich das effektive Magnetfeld $\vec{B}_{\text{eff}}$ auch in folgender Form ausdrücken:

$$\vec{B}' = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - B_\omega \end{pmatrix} \tag{2.38}$$

Das bedeutet, dass sich das für den Kern effektive Magnetfeld B_0 in z-Richtung nach der Transformation ändert. Geht man nun von der obigen Annahme aus, dass der Magnetisierungsvektor $\vec{M}$ mit der *Larmor*-Frequenz ω_L präzediert und die Rotation des Bezugssystem mit derselben Frequenz vonstatten geht, dann verschwindet das effektive Magnetfeld in z-Richtung:

$$B_{\text{eff},z} = B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \tag{2.39}$$

$$\overset{(1.14)\text{und}(1.20)}{\Rightarrow} = B_0 - \left(\frac{g_I\mu_p}{\hbar}\frac{\hbar}{g_I\mu_p}B_0\right) = 0 \tag{2.40}$$

Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Vorstellung, dass der Magnetisierungsvektor $\vec{M}'$ im rotierenden Koordinatensystem ruht; denn wäre das Feld in z-Richtung auch im rotierenden Koordinatensystem ungleich null, so müsste der Magnetisierungsvektor $\vec{M}'$ um die z-Achse päzedieren.
Im Allgemeinen stimmen Rotationsfrequenz des Bezugssystems und Präzessionsfrequenz des Magnetisierungsvektor $\vec{M}$ nicht überein. Das resultierende Magnetfeld in z-Richtung verschwindet nicht und es ergibt sich ein effektives Magnetfeld $\vec{B}_{\text{eff}}$. Dieses ist aus der Vektorsumme des resultierenden Magnetfeldes in z-Richtung $(B_0 - B_\omega) \cdot \hat{n}_z$ und des Magnetfeldes in x-Richtung $B_1 \cdot \hat{n}_x$ zusammengesetzt.
In diesem Fall beginnt der Magnetisierungsvektor $\vec{M}'$ um die Achse des effektiven Magnetfeldes $\vec{B}_{\text{eff}}$ zu präzedieren.
Bisher wurde Gl.(2.37) ohne die Relaxationsterme aus den Gleichungen (2.30) und (2.31)

betrachtet. Schließt man diese Terme jedoch in die Überlegungen mit ein, so erhält man schließlich die *Bloch*-Gleichungen im rotierenden Bezugssystem:[3]

$$\dot{M}'_x = (\omega - \omega_{L,0})M'_y - \frac{M'_x}{T_2} \tag{2.41}$$

$$\dot{M}'_y = -(\omega - \omega_{L,0})M'_x - \omega_{L,1}M'_z - \frac{M'_y}{T_2} \tag{2.42}$$

$$\dot{M}'_z = \underbrace{\omega_{L,1}M'_y}_{(1)\ (2)} \underbrace{-\frac{M'_z - M_0}{T_1}}_{(3)} \tag{2.43}$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Terme $-\gamma B_1$ und $-\gamma B_0$ nach Gl. (1.14) und (1.17) durch die *Larmor*-Frequenzen $\omega_{L,1}$ und $\omega_{L,0}$ ausgedrückt. Die *Bloch*-Gleichungen lassen sich in drei Terme unterteilen. Term (1) und (2) beschreiben die Präzession des Magnetisierungsvektors $\vec{M}'$ um die z-Komponente bzw. die x'-Komponente des Magnetfeldes $\vec{B}_{\text{eff}}$. Term (3) drückt die Relaxation der Longitudinal- und Transversalmagnetisierung aus.

2.3.3 *Bloch*-Gleichungen und CW-NMR

Im Abschnitt „Prinzip der CW-NMR“ wurde bereits erwähnt, dass im Rahmen einer CW-NMR-Messung ein Frequenzband bzw. ein Intervall der Magnetfeldstärke langsam durchfahren wird. Ist das Durchfahren des Frequenz- bzw. Magnetfeldbereichs so langsam, dass durch die Messung die Verteilung der Kernspins nicht gestört wird, gilt der nachfolgenden Zusammenhang:

$$\dot{M}'_x = \dot{M}'_y = \dot{M}'_z = 0 \tag{2.44}$$

Für diesen Spezialfall entspricht die Lösung der *Bloch*-Differentialgleichungen lediglich der Lösung der algebraischen Gleichungen folgender Form:

$$M'_x = \frac{(\omega - \omega_{L,0})\gamma B_1 T_2^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_{L,0})^2 T_2^2} M_0 \tag{2.45}$$

$$M'_y = \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_{L,0})^2 T_2^2} M_0 \tag{2.46}$$

$$M'_z = \frac{1 + (\omega - \omega_{L,0})^2 T_2^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_{L,0})^2 T_2^2} M_0 \tag{2.47}$$

[3] Für eine ausführliche Diskussion der Herleitung sei auf [Kle03] verwiesen.

Anhand der obigen Gleichungen lassen sich einige Sonderfälle direkt ablesen: Wird das Hochfrequenzfeld ausgeschaltet, verschwindet also B_1, so verschwindet auch die Transversalmagnetisierung M'_x bzw. M'_y. Die Longitudinalmagnetisierung M'_z hingegen nimmt den Wert M_0 an. Dies entspricht nach Gl.(2.28) dem thermischen Gleichgewicht mit dem äußeren Magnetfeld $B_0 \cdot \hat{n}_z$.
Genauso verhält sich die Magnetisierung für den Fall, dass der Term $(\omega - \omega_{L,0})$ sehr groß im Verhältnis zu den übrigen Termen wird, was bedeutet, dass die Anregungsfrequenz ω sehr weit von der *Larmor*-Frequenz der Kerne $\omega_{L,0}$ entfernt ist und kein Resonanzverhalten auftritt.
Sind jedoch die Kernlarmorfrequenz $\omega_{L,0}$ und die Anregungsfrequenz ω sehr ähnlich, so verringert sich die z-Komponente der Magnetisierung und eine Transversalmagnetisierung tritt auf. Aus der Sicht des ortsfesten Koordinatensystem präzediert diese Magnetisierung um die z-Achse. Diese zeitliche Änderung der Magnetfeldes induziert eine Spannung in der NMR-Spule.
Durch die Verwendung eines phasensensitiven Verstärkers ist es möglich, die M'_x und M'_y-Komponenten getrennt zu beobachten.
Schreibt man die Gleichung (2.45) und (2.46) in geschickter Weise um, so erkennt man den dispersiven Charakter von M'_x bzw. die absorptiven Eigenschaften von M'_y:

$$M'_x = \gamma B_1 M_0 \frac{\omega - \omega_{L,0}}{(\omega - \omega_{L,0})^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \tag{2.48}$$

$$M'_y = \frac{\gamma B_1 M_0}{T_2} \frac{1}{(\omega - \omega_{L,0})^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \tag{2.49}$$

In obiger Gleichung wurde die Abkürzung $\Gamma = \frac{2}{T_2}\sqrt{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$ verwendet. Die obigen Gleichungen besitzen eine auffällige Ähnlichkeit mit den Gleichungen (2.10) und (2.11) der CW-NMR.

2.3.4 Messung der Polarisation mit dem CW-NMR-System

Die Polarisation ist nicht direkt durch die CW-NMR-Spektroskopie messbar. Sie lässt sich aber, wie im Folgenden gezeigt wird, implizit durch das Spektrum ermitteln.
Um die Polarisation aus dem Messsignal zu bestimmen, sind drei physikalische Zusammenhänge zu beweisen: Erstens die quantitative Abhängigkeit des Messsignals (induzierte Spannung) ΔU von der magnetischen Suszeptibilität $\chi(\omega)$ der Probe, zweitens die quantitative Abhängigkeit der von der Probe absorbierten Leistung $\Delta\overline{P}$ und der magnetischen Suszeptibilität $\chi(\omega)$, und drittens die Abhängigkeit der Polarisation P von der absorbierten Leistung $\Delta\overline{P}$.
Zunächst wird die erste Abhängigkeit gezeigt.
Wie bereits zu Beginn des Kapitels beiläufig erwähnt wurde, findet die Aufnahme des Messsignals mit Hilfe eines LC-Schwingkreises statt[4]. Der LC-Schwingkreis wird durch Drehkonden-

[4]Eine ausführliche Zusammenfassung über Schwingkreise in der NMR-Spektroskopie findet sich in [Tee].

satoren so abgestimmt, dass seine Resonanzfrequenz möglichst nah bei der *Larmor*-Frequenz ω der zu untersuchenden Kerne liegt.
Nach der Einstrahlung des Hochfrequenzfeldes wird durch die Präzession des Dipolvektors eine Spannung in der Empfängerspule induziert, was eine Änderung der Induktivität L der Spule nach sich zieht:

$$L(\omega) = L_0 \left(1 + 4\pi\eta\chi(\omega)\right) \tag{2.50}$$

Die komplexe magnetische Suszeptibilität $\chi(\omega) = \chi`(\omega) + i\chi``(\omega)$ wurde hier eingeführt. Die Induktivität der ungestörten Spule ist mit L_0 bezeichnet und η bezeichnet den Füllfaktor, welcher ein Korrekturfaktor ist. Die Impedanz der Spule Z nimmt die folgende Form an:

$$Z(\omega) = R + i\omega L_0 \left(1 + 4\pi\eta\chi(\omega)\right) \tag{2.51}$$

$$\Rightarrow Z(\omega) = R + \omega L_0 4\pi\eta\chi``(\omega) + i\omega L_0 \left(1 + 4\pi\eta\chi`(\omega)\right) \tag{2.52}$$

Der *Ohm*'sche Widerstand des Spulendrahtes ist mit R bezeichnet. Der absorptive Anteil (Realteil) $\chi`$ der magnetischen Suszeptibilität χ leistet lediglich einen Beitrag zum Blindwiderstand während der dispersive Anteil (Imaginärteil) $\chi``$ Einfluss auf die effektive Impedanz Z der Spule nimmt. Die Güte des Schwingkreises hängt von der Induktivität L der Spule ab. Deshalb tritt bei einer Änderung der Induktivität eine Verringerung der mittleren Leistung $\Delta\overline{P}$, die der zeitlichen Ableitung der absorbierten Energie $\dot{E}_{\text{abs}}$ entspricht, auf:

$$\dot{E}_{\text{abs}} = \Delta\overline{P} = \frac{1}{2} I^2 \Delta Z \tag{2.53}$$

$$\overset{(2.52)}{=} \frac{1}{2} I^2 \omega L_0 4\pi\eta\chi``(\omega) \tag{2.54}$$

Der Stromfluss durch die Spule ist mit I bezeichnet.
Es wird nun der Zusammenhang zwischen Leistungsverlust $\Delta\overline{P}$ und magnetischer Suszeptibilität $\chi``(\omega)$ gezeigt.
Einem System aus magnetischen Dipolen $\vec{\mu}_i$ ist im äußeren magnetischen Feld $\vec{B}$ eine Energie E_{mag} zugeordnet:

$$E_{\text{mag}} = -\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} \tag{2.55}$$

$$\overset{\vec{M}=\sum_i \frac{\vec{\mu}_i}{V}}{\Rightarrow} = -V\vec{M} \cdot \vec{B} \tag{2.56}$$

Leitet man diesen Ausdruck zeitlich ab, erhält man die Leistung in einem Volumenelement V:

$$\dot{E}_{\text{mag}} = -\frac{d}{dt}\left(V(\vec{M}\cdot\vec{B})\right) = -\underbrace{V\vec{M}\cdot\dot{\vec{B}}}_{\dot{E}_{\text{abs}}} - \underbrace{V\dot{\vec{M}}\cdot\vec{B}}_{\dot{E}_{\text{dis}}} \tag{2.57}$$

Obige Gleichung zeigt die Zerlegung der Leistung $\dot{E}_{\text{mag}}$ in einen absorptiven $\dot{E}_{\text{abs}}$ und in einen dispersiven Teil $\dot{E}_{\text{dis}}$. Man vergegenwärtige sich den Ausdruck der magnetischen Volumensuszeptibilität:

$$\vec{M} = \frac{1}{\mu_0}\chi\vec{B} \tag{2.58}$$

Setzt man in den Ausdruck des absorptiven Teils $\dot{E}_{\text{abs}}$ der Leistung Gl. (2.58) und das Magnetfeld (2.2) und (2.3) ein, so ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$\dot{E}_{\text{abs}} = -V\vec{M}\cdot\dot{\vec{B}} \tag{2.59}$$

$$= V\frac{B_1^2}{\mu_0}\omega\chi``(\omega) \tag{2.60}$$

Integriert man den erhaltenen Ausdruck über die Frequenz ω, dann ergibt sich nachfolgender Ausdruck für die absorbierte Leistung $\dot{E}_{\text{abs}}$:

$$\dot{E}_{\text{abs}} = \int \dot{E}_{\text{abs}}(\omega)d\omega = \frac{B_1^2}{\mu_0}\int \chi``(\omega)d\omega \tag{2.61}$$

Zuletzt wird der Zusammenhang zwischen der Polarisation P und dem Leistungsverlust der Probe $\dot{E}_{\text{abs}}$ gezeigt.
Die absorbierte Leistung $\dot{E}_{\text{abs}}$ eines Zwei-Niveau-Spinsystems im äußeren Hochfrequenzfeld ist durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\dot{E}_{\text{abs}}(\omega) = (\dot{N}_{\frac{1}{2}} - \dot{N}_{-\frac{1}{2}})\hbar\omega \tag{2.62}$$

$$= 2\hbar\omega P_{\text{HF}}(\omega)(N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}) \tag{2.63}$$

Die Besetzungszahlen werden durch N_i dargestellt. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist mit P_{HF} bezeichnet und nach [PF72] gilt für ein Zwei-Niveau-Spinsystem der nachfolgende Zusammenhang:

$$P_{\text{HF}}(\omega) = \frac{\pi}{2\mu_0^2}\gamma^2 B_1^2 f(\omega) \tag{2.64}$$

Das Linienprofil wird durch die Funktion $f(\omega)$ festgelegt.

Setzt man den obigen Ausdruck und die Gl. (1.29) für die Polarisation eines Zwei-Niveau-Spinsystems in Gl (2.63) ein, erhält man die gesuchte Abhängigkeit zwischen der Polarisation P und dem Leistungsverlust $\dot{E}_{\text{abs}}$:

$$\dot{E}_{\text{abs}}(\omega) = 2(N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}})\hbar\omega P_{\text{HF}} P \tag{2.65}$$

$$= \frac{\pi}{\mu_0^2}\hbar\omega\gamma^2 B_1^2 f(\omega) P \tag{2.66}$$

$$\Rightarrow P \propto k \int f(\omega) d\omega \tag{2.67}$$

Das Linienprofil der NMR-Linie, bezeichnet mit $f(\omega)$, ist die *Fourier*-transformierte Funktion des absorptiven Teils M_y der gemessenen Transversalmagnetisierung M_{xy}.
Als letzter Schritt zur Bestimmung der Polarisation muss eine Eichung vorgenommen werden. Befindet sich eine Probe im thermischen Gleichgewicht, so ist ihre Polarisation P_{TE} nach Gl. (1.28) zu bestimmen. Man bestimmt ebenfalls die Fläche unter dem Realteil der NMR-Linie. Der Wert dieser Fläche wird mit A_{TE} bezeichnet. Während der dynamischen Polarisation der Probe (s. Abschnitt „Dynamische Kernpolarisation“) wird der Flächeninhalt unter dem Realteil der NMR-Linie wiederum ermittelt. Dieser Wert wird mit A_{dyn} bezeichnet. Daraus berechnet sich die Polarisation P_{dyn} der Probe wie folgt:

$$P_{\text{dyn}} = \frac{A_{\text{dyn}}}{A_{\text{TE}}} \cdot P_{\text{TE}} \tag{2.68}$$

Das Verhältnis aus $\frac{A_{\text{dyn}}}{A_{\text{TE}}}$ wird auch als *enhancement*-Faktor (dt.: Erhöhung) E bezeichnet.

Kapitel 3

Messaufbau

3.1 Messanlage

3.1.1 SOPHIE-Messapparatur

Als Messapparatur wird die in der Bochumer PT-Gruppe vorhandene Anlage SOPHIE verwendet.
Der Aufbau der Anlage wird an dieser Stelle nur in groben Zügen dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung des Systems findet sich in [Har97].
Zu dieser Anlage gehören der eigentliche Kryostat im vertikalen *Roubeau*-Bautyp mit Kryostateinsatz sowie ein nicht-supraleitender C-Magnet mit einer maximalen Feldstärke von 2,5 T. Limitiert wird diese maximale Feldstärke durch die Sättigungsgrenze des verwendeten Kobalteisens. Im Bereich der Probe beträgt die Feldhomogenität $\frac{\Delta B}{B} = 2 \cdot 10^{-4}$ [Har97].
Evakuiert wird die Anlage durch einen Pumpstand mit insgesamt drei Pumpen [Ade09]. Zusätzlich wird die Gasphase im Separator durch eine weitere Pumpe abgepumpt und die Abluft zur Kühlung der Wärmeschilde verwendet.
Der Kryostat ist als Oberlader (engl.: *top loader*) konzipiert. Das hat den Vorteil, dass der Kryostateinsatz und die Probe getauscht werden können, ohne den Kryostaten aufwärmen zu müssen.
Der Kryostat ist ein ^{4}He-Verdampfer-Kryostat: Das tiefkalte, flüssige Helium wird aus einem äußeren Speicher in den Kryostaten geleitet. Von dort gelangt es in den Separator, wo es durch den Entzug der gasförmigen Phase weiter abgekühlt wird. Der Entzug der gasförmigen Phase geschieht durch Abpumpen derselben. Das Helium wird von dort in die Kavität am unteren Ende des Kryostaten geleitet. Hier befindet sich auch die Messprobe. Die Temperatur in der Kavität wird durch Abpumpen der Gasphase oberhalb der Kavität weiter gesenkt. Dadurch können Temperaturen im Bereich um 1 K erreicht werden. Die bislang tiefste erreichte Temperatur in der Anlage beträgt 800 mK [Har97].
Der Kryostat und der Kryostateinsatz sind mit mehreren *Allen-Bradley*-Widerständen zur Temperaturüberwachung ausgestattet.
Eine Abbildung der Anlage ist in Abb. A.1 im Anhang zu finden.

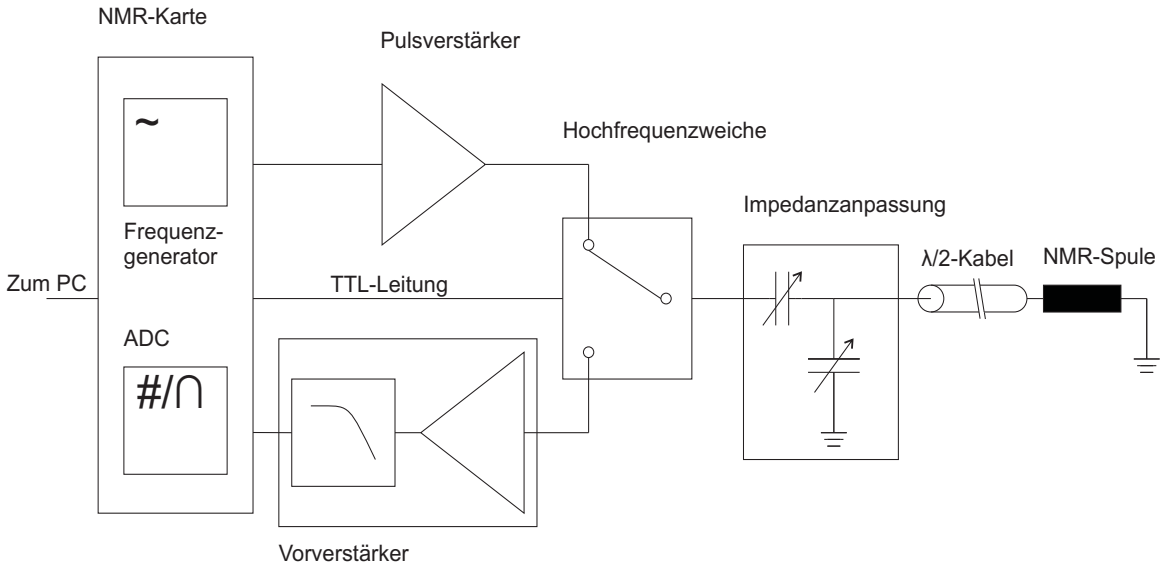


Abb. 3.1: *Schaltkreis des gepulsten NMR-Systems.*

3.1.2 Kryostateinsatz

An das untere Ende des Kryostateinsatzes wird der Probenbehälter eingeschraubt (s. Abb. 3.8a). Die NMR-Spule wird um den Probenbehälter gewickelt und an den Edelstahl-Koaxialleiter des Kryostaten gelötet. Dieser verläuft nach oben und ist am Deckelflansch mit einen SMA-Verbinder durchgeführt, welcher mit der Impedanzanpassungsbox leitend verbunden (s. Abschnitt „Impedanzanpassung“) ist.
Der Schwingkreis besteht folglich aus der NMR-Spule und der resultierenden Kapazität der Leitungen und der Impedanzanpassungsbox. Es wäre wünschenswert, einen Kondensator direkt im Kryostateinsatz zu verbauen, weil ein geringer Abstand zwischen Kondensator und Spule eine bessere Güte des Schwingkreises zur Folge hätte [Hau98]. Bemühungen dies zu bewerkstelligen blieben jedoch erfolglos, weil es mechanische Probleme mit der Einstellung des Kondensators bzw. dessen Temperaturabhängigkeit gab.

3.1.3 Mikrowellensystem

Zur dynamischen Polarisation der Probe wird eine *IMPATT*[1]-Mikrowellendiode verwendet. Die Zentralfrequenz der Diode beträgt 70 GHz. Die emittierte Frequenz lässt sich um diesen Bereich um einige 100 MHz variieren. Über Hohlleiter gelangen die Mikrowellen in den Kryostaten und zur Probe.

3.2 Komponenten

Alle wesentlichen elektronischen Elemente des Versuchsaufbaus sind in Abb. 3.1 dargestellt und werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

[1] IMPact Avalancec Transit Time

Die Messung verläuft zeitlich folgendermaßen: Der Frequenzgenerator der NMR-Karte erzeugt einen Anregungspuls der nahe der Larmorfrequenz der zu untersuchenden Teilchensorte liegt. Dieser Puls wird durch den Pulsverstärker verstärkt, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Über die Spule wird die Probe dem Hochfrequenzfeld ausgesetzt. Nach einer definierten Zeit, typischerweise wenige Mikrosekunden, wird der Anregungspuls abgeschaltet. Nach einer weiteren definierten Wartezeit, ebenfalls im Bereich weniger Mikrosekunden, wird die Hochfrequenzweiche auf Empfang umgeschaltet, d.h. die Spule und der Analog-Digital-Wandler der NMR-Karte werden leitend miteinander verbunden. Das Messsignal wird vor der Aufnahme durch einen Vorverstärker verstärkt. Dann beginnt die Aufnahme des Messsignals.

3.2.1 NMR-Karte

Die NMR-Karte *TRX-I-50-75-300-AWG-USB* der Firma *Spincore* ist das zentrale Bauteil des gepulsten NMR-Systems. Sie beinhaltet die Elektronik sowohl für die Erzeugung des hochfrequenten Anregungspulses als auch für die Aufnahme des Messdaten. Abb. 3.2 zeigt ein Foto der NMR-Karte.
Der Prozessor der Karte ist in der Lage, Hochfrequenzpulse bis zu einer Frequenz von 300 MHz zu erzeugen. Im Aufbau werden üblicherweise Frequenzen im Bereich von 15 bis 110 MHz zur Anregung der Deuteronen- und Protonenproben verwendet. Auf der Karte ist ein Analog-Digital-Wandler integriert, der das Messsignal mit einer Frequenz von maximal 75 MHz abtastet. Durch die Methode der Unterabtastung (engl.: *undersampling*) ist es jedoch möglich, auch höherfrequente Signale wie etwa das FID-Signal von Protonen bei 2,5 T, das bei ca. 106 MHz liegt, zu erfassen. Sowohl der ausgehende Hochfrequenzpuls als auch das aufgenommene Signal werden in 16384 Stufen (14 Bit) aufgelöst.
Der Prozessor der Karte besitzt eine Quadraturdetektion, die es ermöglicht, die Signale phasenempfindlich aufzunehmen [NR]. Es ist wichtig, den Wert der Phase zu kennen, um aus den gewonnenen Messsignalen den absorptiven und dispersiven Anteil bestimmen zu können.
Die gemessenen Daten werden in der Karte zwischengespeichert. Bei Bedarf können die Daten über mehrere Messungen, typischerweise hunderte bis tausende, arithmetisch gemittelt werden. Nach Abschluss der Messungen werden die Daten an den PC übermittelt.
Weil die Karte eine maximale Ausgangsamplitude des Hochfrequenzpulses von 5,5 dBm besitzt, wird der Anregungspuls durch einen Verstärker (s. Abschnitt „Verstärker“) auf maximal 20 dBm verstärkt. Auch das Messsignal wird vor der Erfassung durch einen Vorverstärker verstärkt (ebenfalls s. Abschnitt „Verstärker“).
Die Karte wird über die USB-Schnittstelle mit dem PC verbunden. Dies ermöglicht es, die Karte in der Nähe der Probe zu platzieren und die akquirierten Daten anschließend verlustfrei über ein langes USB-Kabel zum PC zu übertragen. Das verringert die Rauschanfälligkeit des Systems.
Die Karte lässt sich auch über die USB-Schnittstelle steuern: Im Verlauf einer Messung werden alle nötigen Parameter, z.B. Anregungsfrequenz, Abtastrate etc., zunächst in die USB-Karte programmiert. Da die Karte über einen eigenen Prozessor verfügt, wird die eigentliche Messung dann selbstständig von der Karte durchgeführt. Folglich treten keine Störungen der Messungen durch einen ausgelasteten PC auf. Ist die Messung abgeschlossen, werden die erfassten Daten an den PC übermittelt.
Die Treiberprogramme und Schnittstellenbeschreibungen der Zugriffsroutinen (APIs) der

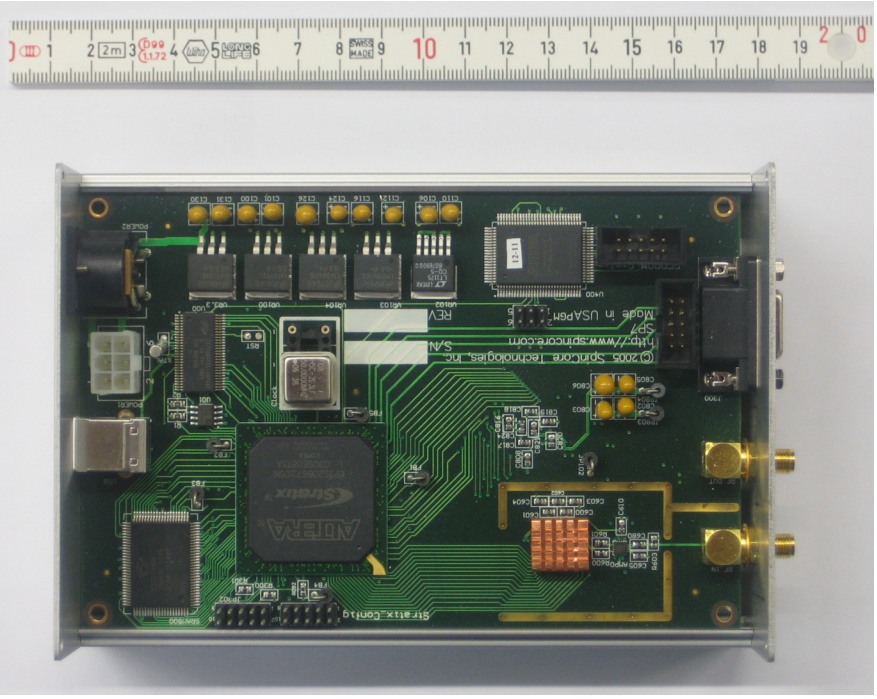


Abb. 3.2: *Foto der Akquisitionskarte mit angebrachtem Kupferkühler unten rechts im Bild zu sehen.*

Karte werden vom Hersteller herausgegeben. Die eigentliche Bibliothek ist in der Programmiersprache *C* geschrieben. Ein *wrapper* für das grafische Programmiersystem *LabVIEW* und ein einfaches Kontrollprogramm können ebenfalls vom Hersteller bezogen werden. Im Versuchsaufbau wird *LabVIEW* zur Kontrolle und Akquisition der Daten verwendet (s. Abschnitt „Kontrollprogramm“).
Aufgrund thermischer Probleme des Analog-/Digitalwandlers war es notwendig, einen Kupferkühler auf das Bauteil aufzukleben. Er ist in der Abb. 3.2 unten rechts im Bild zu sehen.

3.2.2 Hochfrequenzweiche

Abb. 3.4: *Abbildung der Hochfrequenzweiche im Schaltkreis.*

Sowohl der interne Frequenzgenerator (Ausgang) als auch die Akquisitionseinheit (Eingang) der NMR-Karte müssen mit der NMR-Spule verbunden sein. Jedoch kann zu einem Zeitpunkt nur entweder mit einem Hochfrequenzpuls angeregt werden oder das FID-Signal gemessen werden. Eingang und Ausgang der NMR-Karte dürfen folglich zu keinem Zeitpunkt leitend miteinander verbunden sein.
Um dies sicherzustellen, wird eine Hochfrequenzweiche (engl.: *switch*) verwendet. Mit diesem Bauteil kann entweder der Eingang oder der Ausgang der NMR-Karte mit der NMR-Spule verbunden werden. Im Aufbau wird die Hochfrequenzweiche *ZYSWA-2-50DR* der Firma *Minicurcuits* verwendet. Die maximale Schaltleistung der Weiche beträgt 20 dBm. Daher ist die Weiche das limitierende Bauteil der Leistung des eingestrahlten Anregungspulses.
Die Schaltzeiten sind mit einem typischen Wert von 6 ns ausreichend gering für NMR-

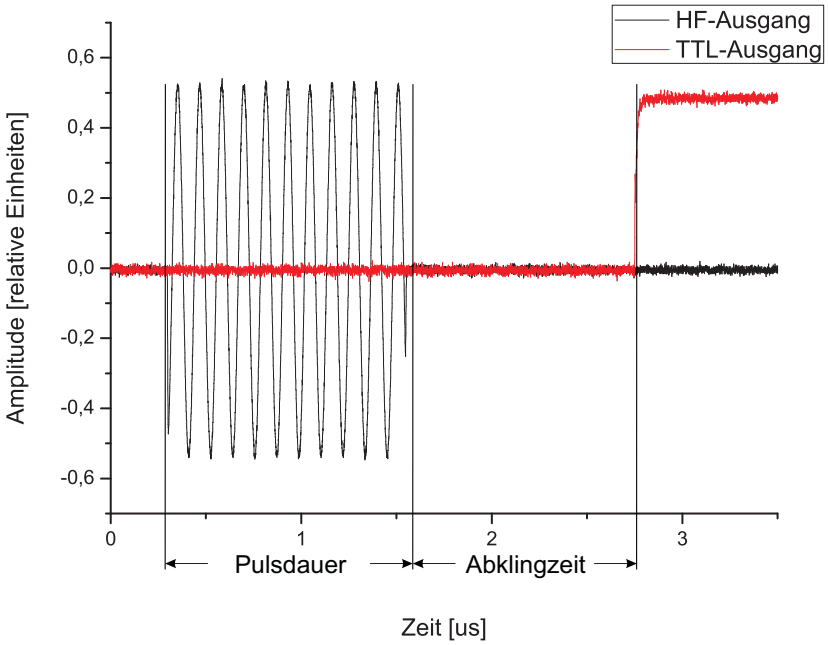


Abb. 3.3: *Beispielhafte Darstellung des Schaltverhaltens der Hochfrequenzweiche. Zwischen dem Ende des Anregungspulses und dem Beginn des TTL-Pulses liegt die Abklingdauer.*

Messungen. Im gesperrten Zustand beträgt die Dämpfung im verwendeten Frequenzintervall bis 500 MHz mindestens 38 dB.
Geschaltet wird die Weiche über einen TTL-Ausgang der NMR-Karte. Durch den Programmparameter „Abklingdauer“ kann die Zeitspanne zwischen der Abschaltung des Anregungspulses und Beginn des Schaltens verändert werden. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass Werte der Abklingdauer von weniger als 1,4 μs mit dem derzeitigen Messaufbau keine brauchbaren Messergebnisse liefern. Zwar sollte dieses Zeitintervall einerseits möglichst kurz gewählt werden, andererseits lässt sich bei zu kurzen Zeitabständen das FID-Signal nicht beobachten, weil es vom Abklingen des Hochfrequenzpulses überdeckt wird. Ziel zukünftiger Verbesserungen der Anlage ist es vor allem, eine Verringerung der Abklingdauer zu erreichen.

3.2.3 Verstärker

Im Aufbau werden zwei Verstärker verwendet. Ein Vorverstärker des Messsignals und ein Verstärker des Anregungspulses.

Vorverstärker

Als Vorverstärker wird der Verstärker *DHPVA-100* der Firma *Femto* eingesetzt. Die Verstärkung lässt sich in 10 dB Schritten von 10 bis 60 dB einstellen und über einen TTL-Logik-Anschluss fernsteuern.
Der Verstärker verfügt über einen integrierten Tiefpass, dessen Grenzfrequenz auf wahlweise 10 MHz oder 100 MHz eingestellt werden kann. Trotz der recht niedrigen maximalen Grenzfrequenz von 100 MHz lässt sich das FID-Signal der Protonen bei ca. 106 MHz ohne

Einschränkungen beobachten. Messungen mit dem Oszilloskop und einem Frequenzgenerator haben gezeigt, dass die relevanten Frequenzen (bis 106 MHz) nicht durch den Verstärker verzerrt werden und dass die Verstärkung den Angaben des Herstellers entspricht.

Pulsverstärker

Als Pulsverstärker wird der Verstärker *ZHL-1A-S* der Firma *Minicircuits* eingesetzt. Die maximale Ausgangsleistung beträgt 28 dBm. Die Verstärkung im gesamten Frequenzband von 2 bis 500 MHz beträgt nach Herstellerangaben mindestens 16 dB; die Verstärkung lässt sich nicht regeln. Die Ausgangsleistung der NMR-Karte muss folglich entsprechend angepasst werden, damit die maximale Eingangsleistung der Hochfrequenzweiche nicht überschritten wird.
Das Verhalten des Verstärkers wurde bezüglich der Eingangsfrequenz und Eingangsleistung mit angeschlossenem Frequenzgenerator mit einem Oszilloskop untersucht. Die Angaben des Herstellers bezüglich der Verstärkung und der Ausgangsleistung konnten bestätigt werden. Die Verstärkung im relevanten Frequenzbereich bis 100 MHz liegt sehr konstant bei ca. 17 dB.
Der Pulsverstärker hat einen deutlichen Einfluss auf das Signal-Rausch-Verhältnis. Anfängliche Messungen ohne Pulsverstärker ergaben stark verrauschte Signale. Eine Beobachtung der Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht war nicht bei allen Proben möglich; das Signal hob sich teilweise erst bei dynamischer Polarisation vom Rauschuntergrund ab.

3.2.4 Impedanz- und Phasenanpassung

Um eine maximale Signalstärke zu erhalten, ist es notwendig, eine Phasenanpassung des Koaxialkabels (zwischen NMR-Spule und Impedanzanpassungsbox) und eine Impedanzanpassung des Schwingkreises vorzunehmen (s. Abb. 3.1): Maßgeblich für eine korrekte Abstimmung der Phase ist die Kabellänge zwischen der Anpassungsbox und der NMR-Spule. Für eine gute Anpassung muss diese Kabellänge ein Vielfaches der Hälfte der Wellenlänge betragen; ggf. ist die Kabellänge zwischen dem Kryostaten und der Impedanzanpassungsbox anzupassen. Es ist zu beachten, dass die Wellenlänge des Hochfrequenzpulses innerhalb eines Leiters kleiner ist als im Vakuum. Die Wellenlänge λ' innerhalb des Leiters lässt sich über die Dielektrizitätszahl ϵ_r berechnen, die bei den verwendeten Koaxialkabeln mit Voll-Dielektrikum den Wert 2,03 hat:

$$\lambda' = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r} \cdot f} \Rightarrow \tag{3.1}$$

$$\lambda' = \begin{cases} 12,91 \text{ m}, & f = 16,3 \text{ MHz} \\ 1,98 \text{ m}, & f = 106,3 \text{ MHz} \end{cases} \tag{3.2}$$

Mit f ist die Kernlarmorfrequenz der Proben bei 2,5 T bezeichnet (s. Tab. 1.2) und mit c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit.
Die Länge des Kryostateinsatzes beträgt etwa 110 cm. Eine Anpassung der Länge ist bei einer Messung von Deuteronen (16,3 MHz) aufgrund der großen Wellenlänge nicht nötig bzw.

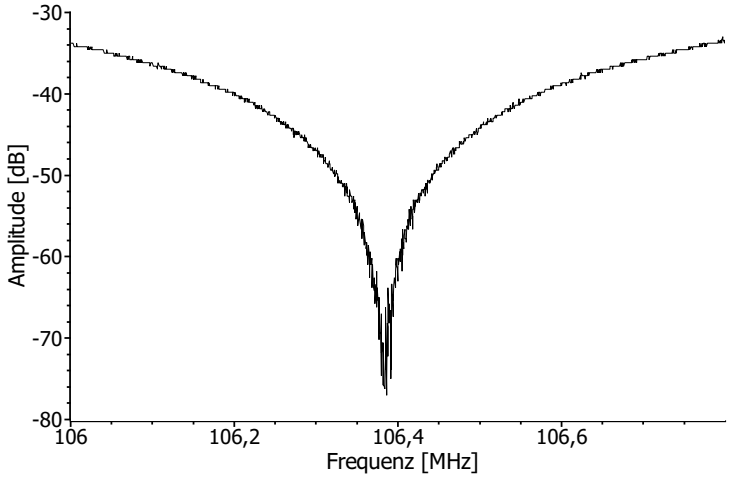


Abb. 3.5: *Schwingkreisanpassung an 106,3 MHz. An der Zentralfrequenz liegt eine Senke (engl.:* dip*) von etwa -78 dB vor.*

möglich. Die Anpassungsbox wird direkt oben am Kryostateinsatz angebracht. An dieser Stelle ist der Abstand zur Probe kleiner als ein Viertel der Wellenlänge. Deshalb ändert sich die Phasenbeziehung kaum und auf ein Phasenkabel kann verzichtet werden.

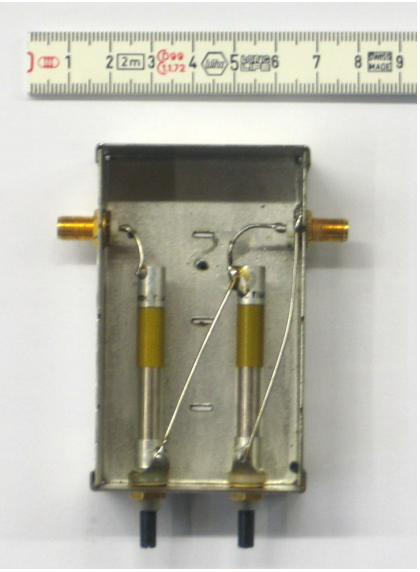


Abb. 3.6: *Ansicht in die geöffnete Box mit den zwei Drehkondensatoren und den seitlichen SMA-Verbindern.*

Für die Messung eines Protonensignals ist es hingegen notwendig, eine Anpassung der Kabellänge durchzuführen. Das beste Resonanzverhalten wurde mit einer Kabellänge von 83 cm erzielt. Dies ergibt zusammen mit der Länge des Kryostateinsatzes eine Gesamtlänge von 193 cm, was mit den Berechnungen aus Gl. (3.2) konsistent ist.
Die Impedanzanpassung wird durch eine selbstgebaute Anpassungsbox durchgeführt (s. Abb. 3.6). Sie besteht aus zwei Drehkondensatoren, diese sind Spezialtrimmer der Firma *Voltronics Corporation*. Sie haben jeweils einen großen einstellbaren Kapazitätsbereich von 2 bis 180 pF. Die Kondensatoren sind *Multiturn*-Trimmer. Daher lassen sich die Kapazitäten sehr genau einstellen, was sehr wichtig für die genaue Abstimmung des Schwingkreises ist. Wie gut der Schwingkreis tatsächlich abgestimmt ist, lässt sich mit einem Frequenzanalysator beurteilen (s. Abb. 3.5).
Aufgrund des großen Hubs ist es möglich, sowohl Protonen- als auch Deuteronensignale abzustimmen.

3.2.5 NMR-Spule

Die NMR-Spule wird aus 0,4 mm dickem Kupferdraht angefertigt. Die Anzahl der Windungen wird in erster Linie von der zu untersuchenden Probe abhängig gemacht.

Mit zunehmender Windungszahl der Spule lässt sich zum einen eine höhere Leistung in die Spule einkoppeln, zum anderen ist auch das Messsignal größer. Da das Deuteronensignal verhältnismäßig schwach ist, werden hier üblicherweise fünf Windungen verwendet. Das Protonensignal ist deutlich stärker, hier genügt eine einzige Windung. Eine höhere Anzahl an Windungen und damit auch ein stärkeres Signal ist natürlich auch bei Protonen wünschenswert. Aufgrund der hohen *Larmor*-Frequenz der Protonen von ca. 106,3 MHz bei 2,5 T Magnetfeldstärke ist jedoch eine Impedanzanpassung sehr schwierig, wenn die Induktivität der NMR-Spule zu groß ist.
Folglich ist die Windungszahl ein Kompromiss zwischen Impedanzanpassung und Signalstärke.

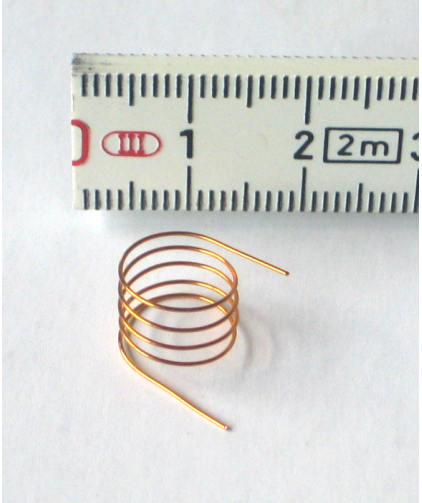


Abb. 3.7: *Beispielhafte Darstellung einer NMR-Spule mit fünf Windungen.*

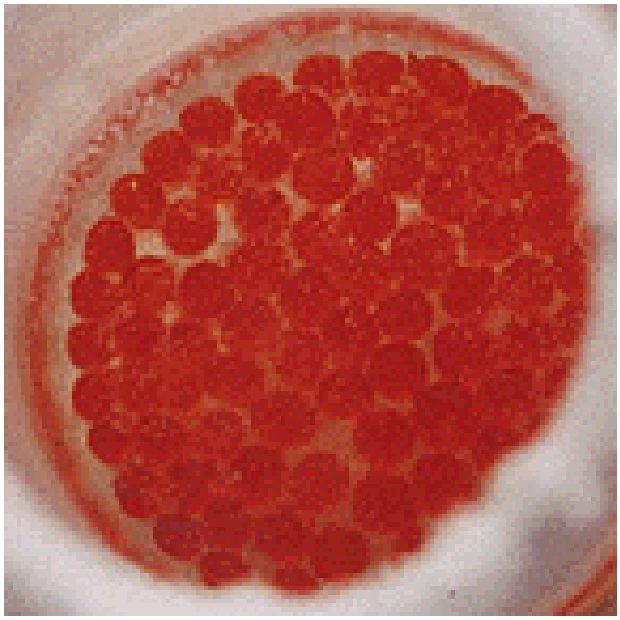
3.2.6 Probe und Probenhalterung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Dotiertes H- und D-Butanol verwendet. H-Butanol besitzt die Summenformel C_4H_9OH und D-Butanol die Summenformel C_4D_9OH. Mit Butanol lassen sich Polarisationen von über 90% und mit D-Butanol ca. 70% erreichen.
Die Probenbehälter werden aus einem Kunststoff gedreht, der keine freien Protonen enthält, um keine Störungen bei H-Butanol Messungen zu verursachen. Die Proben werden selbst hergestellt, indem das bei Raumtemperatur flüssige, dotierte Butanol durch eine Kanüle auf flüssigen Stickstoff getropft wird. Die Butanoltropfen bilden auf der Oberfläche des Stickstoffs kleine Kügelchen und frieren ein. Es ist bei der Handhabung der Probe unbedingt darauf zu achten, dass das Butanol nicht schmilzt. Der Schmelzpunkt von n-Butanol liegt bei 184 K. Die Probe darf daher nur wenige Sekunden aus dem Stickstoffbad entfernt werden. Die Abb. 3.8 zeigt einen montierten Probenbehälter und eine typische Probe.

3.3 Steuerungsprogramm

Wie eingangs bereits erwähnt wurde, wird die NMR-Karte über ein *LabVIEW*-Programm gesteuert. Im Folgenden sollen die Oberfläche, die Parameter und Funktionen des Programms vorgestellt werden.

(a) Foto der Spitze des Kryostateinsatzes mit montiertem Probenbehälter und montierter NMR-Spule für eine D-Butanol-Messung.



(b) Blick in einen Probenbehälter: Die Kügelchen aus gefrorenem H-Butanol sind ca. 2 mm im Durchmesser. Die rote Färbung entsteht durch das Radikal Prophyrexid.

Abb. 3.8: *Abbildung eines verwendeten Probenbehälters und einer Probe.*

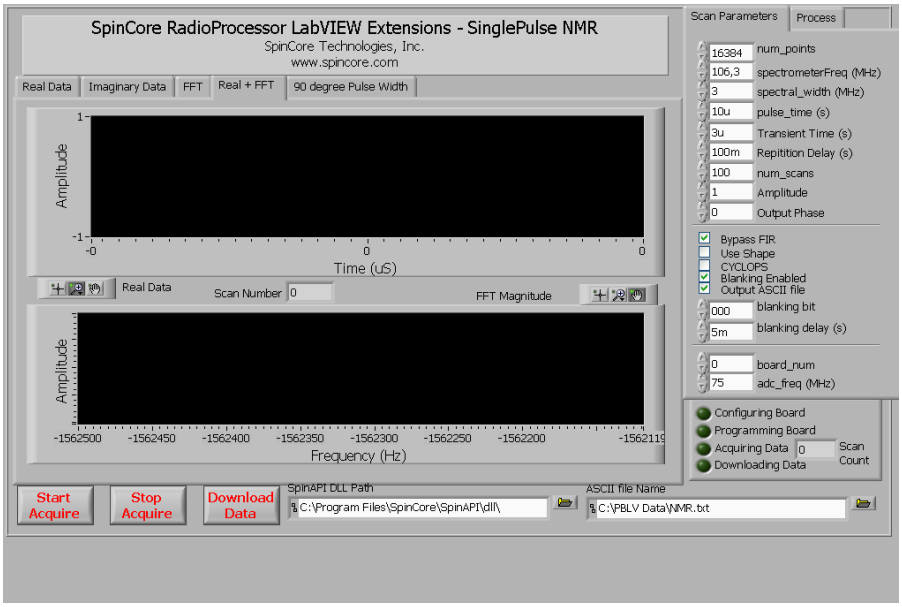


Abb. 3.9: *Grafische Oberfläche des NMR-Steuerungsprogramms.*

3.3.1 Oberfläche

In Abb. 3.9 ist die Hauptseite der grafischen Oberfläche des NMR-Steuerungsprogramms dargestellt. Auf der linken Seite ist im oberen Bereich der Graph des FID-Signals zu sehen. Wahlweise kann die Zeit in Mikrosekunden bzw. der Index des Messwertes gegen die Amplitude in relativen Einheiten aufgetragen werden.
Darunter ist das Spektrum der zugehörigen *Fourier*-Transformation zu finden. Es ist die Frequenz in Hz gegen die Amplitude in relativen Einheiten aufgetragen. Es ist nicht nötig, die Amplitude in absoluten Einheiten, beispielsweise in Volt, zu kennen, weil zur Polarisationsmessung lediglich die Fläche in relativen Einheiten unter dem Graphen relevant ist.
Auf der rechten Seite lassen sich die Parameter der Messung einstellen. Auf diese wird im folgenden Abschnitt „Parameter“ eingegangen.

3.3.2 Parameter

Im NMR-Steuerungsprogramm lassen sich eine Vielzahl von Messparametern einstellen. Nicht im Programm einstellen lässt sich hingegen die Abtastfrequenz des Analog-/Digitalkonverters; sie ist auf 75 MHz festgelegt. Soll die Abtastfrequenz geändert werden, muss ein externer Taktgeber mit der entsprechenden Frequenz an die NMR-Karte angeschlossen werden.
Die Bedeutungen der einstellbaren Parameter sollen im Folgenden erläutert werden.

Anzahl der Messpunkte *(„number of points“)*

Dieser Parameter gibt die Anzahl der aufzunehmenden komplexen Datenpunkte an. Der Wert des Parameters muss ein ganzzahliges Vielfaches von 2^{13} (= 8192) sein, darf jedoch einen Wert von 2^{18} (= 262144) nicht überschreiten. Da die Abtastfrequenz des Analog-/Digitalkonverters festgelegt ist, bestimmt die Anzahl der Messpunkte die Dauer der Messung.

Spektrometer-Frequenz *(„spectrometer frequency“)*

Der Parameter legt die Frequenz des Anregungspulses in MHz fest. Beispielsweise ist für die Anregung einer Protonenprobe eine Frequenz von 106,3 MHz, für eine Deuteronenprobe von 16,3 MHz erforderlich. Diese Frequenzen gelten für eine Anregung bei einer Feldstärke von 2,5 T (s. Tab. 1.2).

Spektrale Breite *(„spectral width“)*

Hiermit lässt sich die Breite des aufgenommenen Spektrums festlegen. Normalerweise ist die Breite des Spektrums durch die Abtastfrequenz und die Dauer der Messung bereits vollständig festgelegt. Die Breite des Spektrums kann jedoch durch die Einstellung verschiedener digitaler Filter der NMR-Karte zusätzlich beeinflusst werden. Die digitalen Filter werden nach der Quadraturdetektion auf das Messsignal angewendet [Tec09].

Pulsdauer *(„pulse time“)*

Dieser Parameter legt die Dauer des Anregungspules fest. Übliche Zeitspannen von Anregungspulsen liegen im Bereich einiger hundert ns bis zu einigen μs. Die Pulsdauer ist ein Kompromiss zwischen höherer Signalsstärke (lange Pulse) und der Anregung eines breiten Spektrums (kurze Pulse), s. dazu auch Gl. (2.27).

Abklingdauer *(„transient time“)*

Das Zeitintervall zwischen der Abschaltung des Anregungspulses und dem Start der Messung ist durch den Parameter der Abklingdauer festgelegt. Das Zeitintervall ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt.
Ziel ist es, die Abklingdauer möglichst klein zu halten. Zum einen steigt dadurch die Signalstärke, da die Amplitude des FID-Signals exponentiell abklingt. Zum anderen können bei kurzer Abklingdauer auch noch sehr schnell abklingende Teile des FID-Signals beobachtet werden. Eine zu geringe Abklingdauer hingegen führt dazu, dass die schnellen Abklingvorgänge des Schwingkreises selbst ebenfalls beobachtet werden und die Messung des FID-Signals verfälschen oder unmöglich machen.

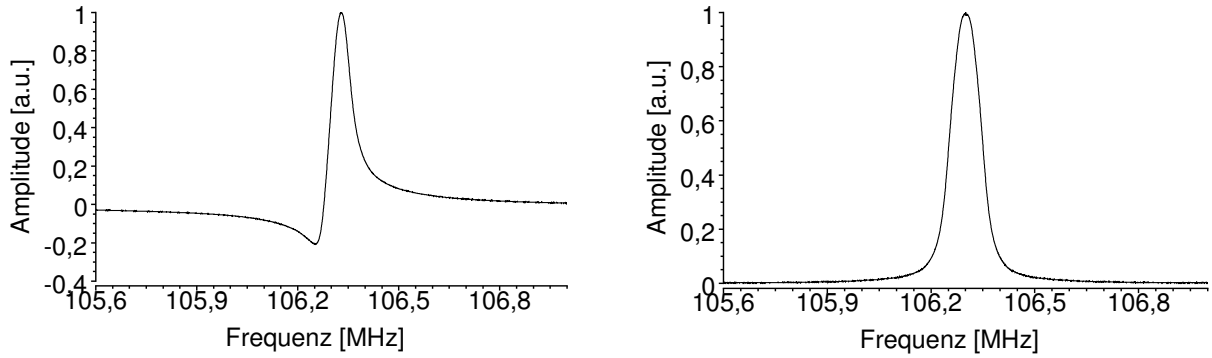
Kapitel 4

Messungen

Die aufgebaute gepulste NMR-Anlage soll künftig zur Bestimmung der Polarisation und zur Bestimmung der Aufbau- und Relaxationszeiten verschiedener Proben verwendet werden. Folglich ist es von höchstem Interesse festzustellen, ob dies generell möglich ist bzw. mit welchen Einschränkungen derartige Messungen verbunden sein könnten. Ein Vergleich der Messergebnisse der gepulsten NMR-Anlage und einer etablierten CW-NMR-Anlage ist also unabdingbar.
Es gilt auch zu klären, ob die Messung der Polarisation mit der gepulsten NMR-Anlage selbst eine signifikante Beeinflussung des Polarisationsgrades herbeiführt. Durch die Einstrahlung der Hochfrequenzpulses kommt es im Rahmen einer Leistungs- bzw. Energieabsorption der Probe zwangsläufig zu einer Verminderung der Polarisation und damit zu einer Verfälschung des Messergebnisses.
Es muss ebenfalls die Frage gestellt werden, inwieweit eine Eichung auch dann noch gültig ist, wenn man etwa den wichtigen Parameter der Pulsdauer variiert.

4.1 Phasenanpassung, Grundlinienabzug und Integration

Wie im Abschnitt „NMR-Karte“ erwähnt, ist die Akquisitionskarte in der Lage, das Signal phasenempfindlich aufzunehmen. Dies ermöglicht eine nachträgliche Phasenanpassung zwischen Real- und Imaginärteil.
Sie geschieht mit Hilfe eines selbstgeschrieben Programms. Die Phase kann in Gradschritten angepasst werden. Der zugehörige Real- und Imaginärteil wird in Echtzeit am Bildschirm ausgegeben.
Ist die Phase zufriedenstellend angepasst, kann im nächsten Schritt der Nachbearbeitung die Grundlinie abgezogen werden. An die Grundlinie wird ein Polynom beliebiger Ordnung angepasst werden. Gute Resultate liefert die Anpassung eines Polynoms mindestens 2. oder 3. Grades. Die Anpassung erfolgt an die Werte innerhalb zweier Intervalle [x1, x2] und [x3, x4]. Diese Intervalle können beliebig festgelegt werden (s. Abb. 4.1 und C.3).
Ist die Anpassung der Grundlinie erfolgt, muss das Integrationsintervall festgelegt werden. Das ist der Bereich, in dem das Absorptionssignal integriert wird.
Die Phase wird so lange variiert, bis das Signal rein absorptiv bzw. dispersiv erscheint. Die



(a) H-Butanol Signal ohne Nachbearbeitung. Das Absorptionsspektrum weist einen dispersiven Charakter auf.

(b) Signal nach Nachbearbeitung. Das Signal ist rein absorptiv.

Abb. 4.1: *Phasenkorrektur durch nachträgliche Abstimmung der Phase. Weitere Informationen über das Programm sind im Anhang zu finden.*

Festlegung aller Intervalle sowie die Phasenanpassung werden nach Augenmaß vorgenommen. Dies ist damit zu rechtfertigen, dass die dadurch entstehenden Fehler klein sind.
Abb. 4.1 zeigt die Signale vor und nach erfolgreicher Nachbearbeitung. S. dazu auch Abschnitt „Programm zur Phasenanpassung und zum Grundlinienabzug“ im Anhang.

4.2 Fehlerquellen

Interne und externe Hochfrequenzfelder können zu artifiziellen Störungen des Messsignals führen. Interne Faktoren können beispielsweise unzureichend abgeschirmte Hochfrequenzleiterbahnen oder Taktgeber etc. sein. Externe Faktoren können Störfelder benachbarter elektronischer Geräte oder auch Funksignale von Radiosendern sein. Insbesondere in der quantitativen Auswertung der Messsignale können sie zu einer deutlichen Verschlechterung der Signalqualität führen und schwer zu extrahieren sein.
Die akquirierten Daten sind stets kritisch zu begutachten. Systematische Fehlerquellen, die ihren Ursprung in internen Faktoren haben, sind nur schwer zu eliminieren; ggf. ist es notwendig, die gewonnenen Messdaten durch geeignete mathematische Hilfsmittel zu korrigieren.
Auch äußere Fehlerquellen, wie beispielsweise ein Radiosignal in Abb. 4.2, sind nur schwer zu vermeiden. Hier kann eine verbesserte Abschirmung Abhilfe schaffen. Bei signifikanten Störungen (s. Abb. 4.2) kann es notwendig sein, den Resonanz-*Dip* des Schwingkreises zu verschmälern oder sogar die *Larmor*-Frequenz der Kerne durch entsprechende Einstellungen der äußeren Magnetfeldstärke zu verändern.

4.3 Polarisationsvergleichsmessung

Um das neu aufgebaute gepulste NMR-System zur Polarisations- und Aufbauzeitmessung einsetzen zu können, ist es erforderlich, Vergleichsmessungen mit dem etablierten CW-NMR System durchzuführen.

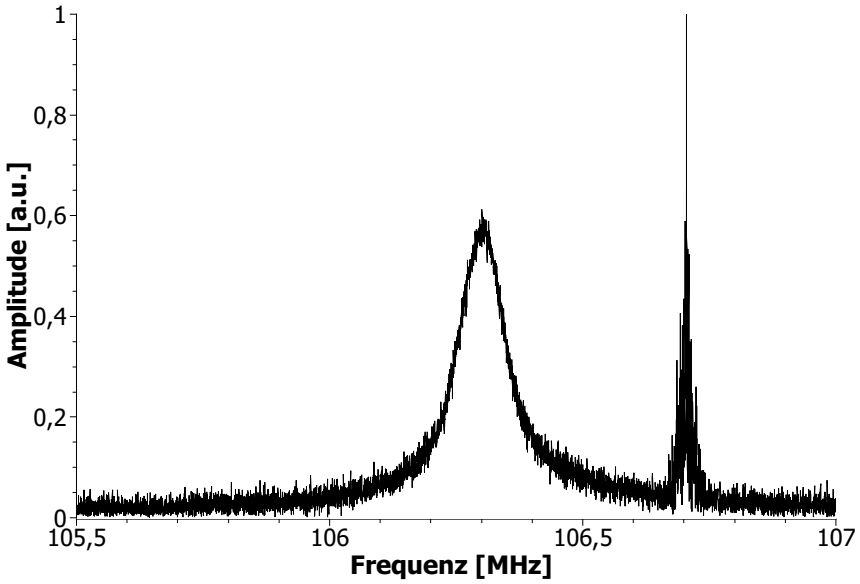
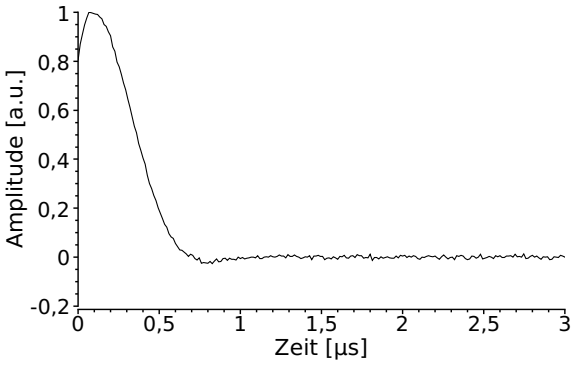
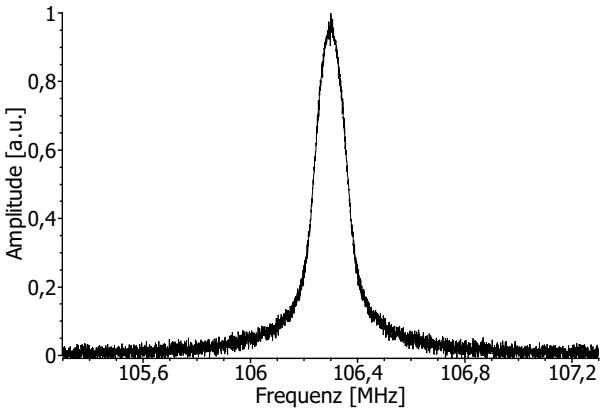


Abb. 4.2: *Artifizieller Spitzenwert im Absorptionssignal durch Einstrahlung von Radiowellen des Radiosenders* 1live *bei einer Frequenz von 106,7 MHz.*

Die folgenden Größen sollen mit beiden System ermittelt und verglichen werden: die Aufbauzeiten τ der natürlichen und der dynamischen Polarisation (diese entsprechen der Relaxationszeit der Longitudinalmagnetisierung T_1 (s. Abschnitt „Relaxationsprozesse“)) und die Höhe der dynamischen Polarisation P_{dyn}.
Es ist hierzu notwendig, mit beiden System eine Aufbaukurve der natürlichen Polarisation zu erfassen. Aus dieser Aufbaukurve lässt sich zum einen die Aufbauzeit τ der Polarisation bestimmen. Zum anderen dient die Kurve der Eichung: Für eine bestimmte Probe ist bei bekannter Temperatur T und Magnetfeldstärke B die Polarisation im thermischen Gleichgewicht P_{TE} bekannt, bzw. berechenbar. Man bestimmt die Fläche A_{TE} unter dem Absorptionssignal, welche proportional zur Polarisation ist (s. Abschnitt „Messung der Polarisation“) und bezieht diese auf die bekannte Polarisation P_{TE}. Aus der gewonnen Proportionalitätskonstante $\frac{P_{TE}}{A_{TE}}$ lässt sich die Polarisation nach Gl. (2.68) auch für eine dynamisch polarisierte Probe bestimmen.
Nach Abschluss der Eichung wird die Probe dynamisch polarisiert und der Aufbau der Polarisation mit beiden System beobachtet. Damit die Ergebnisse vergleichbar sind, werden die Messungen mit beiden System an der Anlage SOPHIE nacheinander durchgeführt, da eine gleichzeitige Messung ist nicht möglich. Der Aufbau der dynamischen Polarisation wurde zunächst für 30 Minuten mit dem CW-NMR-System beobachtet. Danach wurde die Polarisation durch Abschaltung des Magnetfeldes zerstört und nach dem Wiedereinschalten des Magneten sogleich nochmals für 30 Minuten mit dem gepulsten NMR-System beobachtet.
Zwischen den Messungen wird der Kryostat nicht manipuliert, insbesondere wird die Probe nicht ausgetauscht. Eine Inkonsistenz der Ergebnisse, etwa durch eine veränderte Induktivität der Spule o.Ä., kann somit ausgeschlossen werden. Allerdings ist anzumerken, dass der Magnet zwischen den Messungen ausgeschaltet wird, was eine gewisse Fehlerquelle darstellt, da die Magnetsteuerung beim Festlegen eines Stromes ein gewisses Spiel aufweist.
Es wird sichergestellt, dass sich die Temperatur der Probe in dieser Zeit nicht wesentlich verändert ($\Delta T < 0,8\%$), weil hieraus ansonsten unterschiedlich hohe Polarisationen



(a) Schnell abklingendes FID-Signal des H-Butanols ohne erkennbare Schwebungen.



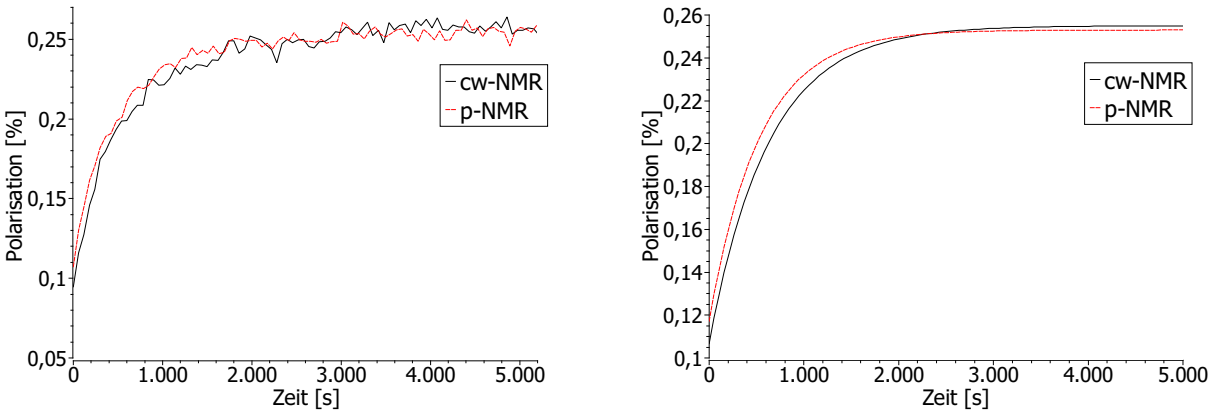
(b) *Lorentz*-förmiges Absorptionssignal des H-Butanols.

Abb. 4.3: *Durch Anwendung der* Fourier-*Transformation lässt sich das FID-Signal des H-Butanols in das Spektrum überführen.*

entstünden.

H-Butanol mit 0,5% TEMPO Dotierung

Verglichen werden sollen die oben genannten Größen anhand einer Probe H-Butanol. Das Butanol ist tiefgefroren und liegt in Form kleiner Kügelchen mit einem Durchmesser von ca. 2 mm vor (s. Abb. 3.8b). Das Butanol ist mit 0,5% TEMPO dotiert. TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl) ist ein chemisches Radikal und dient der Erzeugung paramagnetischer Zentren (s. Abschnitt „Dynamische Kernpolarisation“).
Die NMR-Spule besteht aus einer einzelnen Windung eines 0,4 mm Kupferlackdrahtes. Die Magnetfeldstärke beträgt 2,5 T, die zugehörige Protonenlarmorfrequenz liegt bei 106,3 MHz. Zunächst werden jeweils die Aufbaukurven der natürlichen Polarisation bestimmt. Hierzu wird der Aufbau der natürlichen Polarisation der Probe mit dem CW-NMR System ca. eineinhalb Stunden lang beobachtet. Jede Minute wird eine Messung durchgeführt. Für eine einzelne Messung wird das Frequenzband 200 Mal durchfahren (engl.: *sweep*); dies dauert insgesamt ca. eine halbe Minute. Die Temperatur beträgt 1,000 K, die Anregungsfrequenz f beträgt 106,36 MHz.
Die Messung wird mit dem P-NMR-System wiederholt. Der Aufbau der natürlichen Polarisation wird wiederum ca. eineinhalb Stunden lang beobachtet. Wie zuvor wird jede Minute eine neue Messung gestartet. Jede Einzelmessung dauert ebenfalls ca. eine halbe Minute. Die Temperatur beträgt 1,009 K, die Anregungsfrequenz f 106,3 MHz. Die spektrale Breite beträgt 4 MHz, die Pulsdauer 1 μs. Im Rahmen einer Messung werden 1000 Einzelmessungen durchgeführt, die im Abstand von 10 ms aufeinander folgen. Die Abklingdauer beträgt 1,4 μs. Versuche, die Abklingdauer weiter zu verringern, sind gescheitert, weil das Signal dabei stark verzerrt wird. Die Leistung des Anregungspulses beträgt 20 dBm.
Im Rahmen der Auswertung muss das akquirierte Signal des P-NMR-Systems in einigen Schritten nachbearbeitet werden. Die Akquisitionssoftware des P-NMR-Systems gibt das FID-Signal in Form komplexer Wertepaare aus. Es ist notwendig, die Phase anzupassen. Dies



(a) Aufbaukurven der natürlichen Polarisation gemessen mit dem CW-NMR und dem P-NMR-System.

(b) Anpassungskurven an die links abgebildeten Aufbaukurven

Abb. 4.4: *Vergleichsmessungen der natürlichen Polarisation mit dem CW-NMR und dem P-NMR-System.*

geschieht, indem man die Phase solange variiert, bis der Realteil der *Fourier*-Transformierten rein absorptiv und der Imaginärteil rein dispersiv erscheint. Anschließend ist es notwendig, einen Grundlinienabzug durchzuführen.[1] Erst dann kann das Absorptionssignal integriert und damit die Polarisation nach Gl. (2.68) bestimmt werden.
Der zeitliche Verlauf des Aufbaus der natürlichen Polarisation kann durch eine Exponentialfunktion der folgenden Form angepasst (engl.: *fit*) werden:

$$P(t) = P_1 + P_2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \tag{4.1}$$

Die Anpassungen an die Aufbaukurven sind in Abb. 4.4 dargestellt. Der Parameter P_1 stellt einen Ordinatenabschnitt dar, der in der Regel in jeder Messreihe vorhanden ist und dadurch entsteht, dass die Messung zu spät begonnen wird (noch während der Magnet hochgefahren wird, wird die Probe bereits polarisiert) und dass eine Einzelmessung eine endliche Zeit (hier ca. 30 s) dauert. Der Parameter P_2 stellt die Polarisation im thermischen Gleichgewicht dar. Die tatsächliche Polarisation im thermischen Gleichgewicht ergibt sich zu

$$P_{TE} = \lim_{t\to\infty} \left[P_1 + P_2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)\right] \tag{4.2}$$

$$= P_1 + P_2 \tag{4.3}$$

Die mit den zwei System aufgenommenen Aufbaukurven der natürlichen Polarisation zeigen sehr ähnliche Verläufe. Betrachtet man die Anpassungskurven in Abb. 4.4b, so erkennt man jedoch unterschiedliche Aufbauzeiten τ. Aus der Anpassungskurve des CW-NMR-Systems ergibt sich für τ eine Zeit von (628 ± 22) s, für die Anpassungskurve des P-NMR Systems eine Zeit von (534 ± 15) s; dies entspricht einer Abweichung des Mittelwerte von $(17,6 \pm 0,14)\%$.

[1] Zur Nachbearbeitung wurde ein Programm in C++ mit allen notwendigen Algorithmen geschrieben (s. Abschnitt „Phasenanpassung, Grundlinienabzug und Integration“).

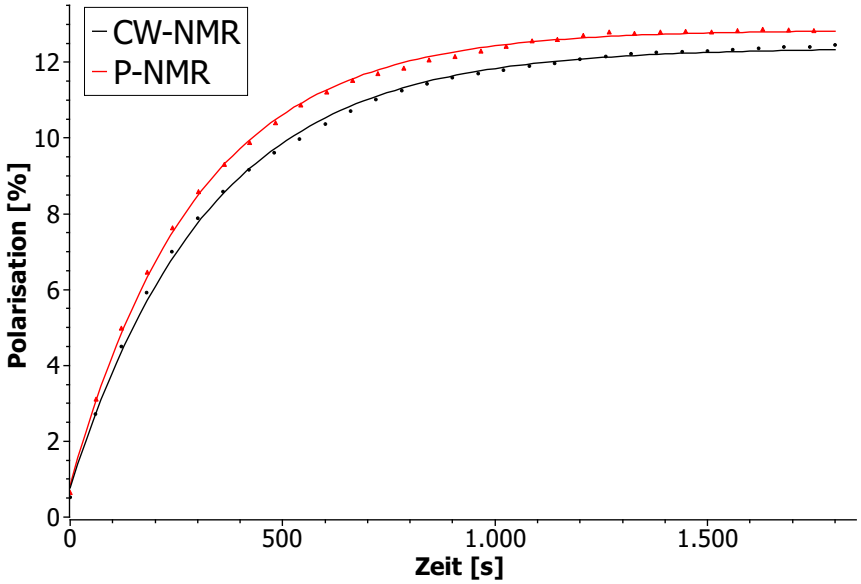
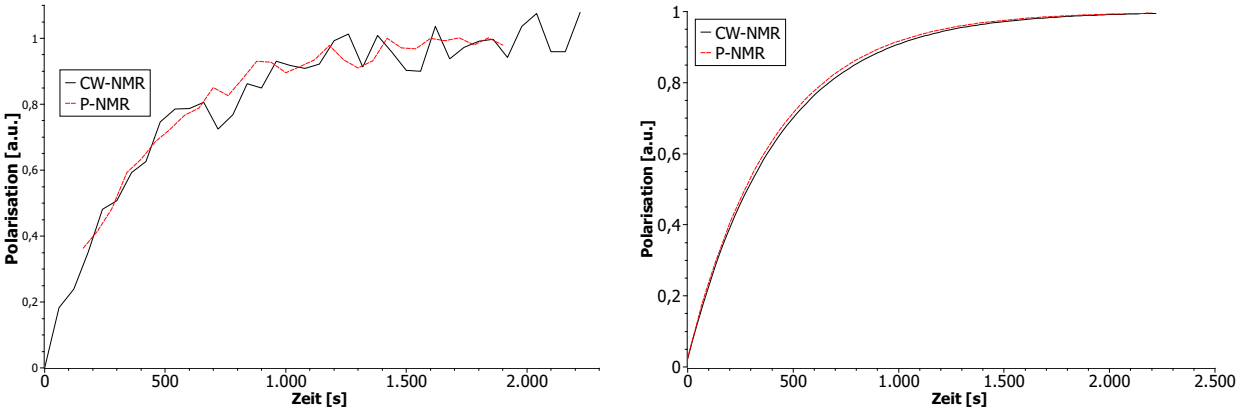


Abb. 4.5: *Vergleichsmessungen der dynamischen Polarisation mit dem CW-NMR und dem P-NMR System.*

Mit der Erfassung der Aufbaukurve und der daraus resultierenden Polarisation im thermischen Gleichgewicht (s. Gl. (4.3)) ist die Eichung abgeschlossen. Einer Fläche unter dem Absorptionssignal kann nun eine Polarisation zugeordnet werden.
Mit beiden NMR-Systemen wird jeweils ca. 30 minutenlang eine Polarisationsaufbaukurve bei dynamischer Polarisation aufgenommen. Es wird kein Messparameter verändert, um auszuschließen, dass dadurch die Eichung beeinflusst wird. Der Abstand zwischen zwei Messungen beträgt bei jedem System wiederum eine Minute. Die Mikrowellen sind zur positiven Polarisation auf eine Frequenz von 69,900 GHz eingestellt. Die optimale Mikrowellenfrequenz wurde im Vorfeld der Messung bestimmt. Dazu wurde die Frequenz in einem Intervall von ca. 100 MHz um die Zentralfrequenz von 69,900 GHz variiert. Es stellte sich heraus, dass bei einer Mikrowellenfrequenz von 69,900 GHz die höchsten Polarisationswerte erzielt werden konnten.
Die Messungen mit beiden Systemen müssen bei der gleichen Temperatur stattfinden, damit die Aufbaukurven vergleichbar sind. Die Temperatur ist nicht bestimmbar, wenn Mikrowellen in den Kryostaten eingestrahlt werden, weil diese die verwendete Widerstandstemperaturmessung beeinflussen. Um dennoch sicherzustellen, dass sich die Temperatur während der Messungen nicht verändert hat, wird die Temperatur vor Beginn und nach Ablauf der Messung beobachtet. Ist sie vor und nach der Messung gleich, ist davon auszugehen, dass sie auch während der Messung mit Ausnahme kleiner statistischer Schwankungen konstant geblieben ist. Außerdem kann der Füllstand des Kryostaten indirekt über den Druck im Kryostaten bestimmt werden. Der Zulauf wurde stets so nachgeregelt, dass der Druck im Kryostaten nur unwesentlich schwankte.
Abb. 4.5 zeigt die ermittelten Aufbaukurven des CW-NMR und des P-NMR-Systems.
Die erreichte dynamische Polarisation errechnet sich analog zu Gl. (4.3). Für die dynamische Polarisation P_{dyn} ergibt sich für die Messung mit dem CW-NMR-System ein Wert von $(12,37 \pm 0,17)\%$ und für das P-NMR-System ein Wert von $(12,85 \pm 0,14)\%$. Dies entspricht einer Differenz von etwa $(3,70 \pm 0,02)\%$. Es ist jedoch zu erkennen, dass auch hier die Aufbauzeiten unterschiedlich sind. Mit dem CW-NMR-System bestimmt sich die Aufbauzeit τ



(a) Aufbaukurven der natürlichen Polarisation gemessen mit dem CW-NMR und dem P-NMR System.

(b) Anpassungskurven an die links abgebildeten Aufbaukurven

Abb. 4.6: *Vergleichsmessungen der natürlichen Polarisation mit dem CW-NMR und dem P-NMR System. Die verwendete NMR-Spule ist lackfrei.*

zu (326 ± 5) s, mit dem P-NMR-System hingegen lediglich zu (297 ± 4) s. Dies entspricht einem Unterschied von etwa $(10,00 \pm 0,02)\%$.
Sowohl im Aufbau der natürlichen Polarisation als auch im Aufbau der dynamischen Polarisation unterscheiden sich die mit den beiden System gemessenen Aufbauzeiten signifikant. Die Ursache für diese Abweichung der Messung ist wahrscheinlich der fälschlicherweise für die NMR-Spule verwendete lackierte Kupferdraht. Der Lack enthält freie Protonen, die die Messergebnisse beeinflussen. Es ist wahrscheinlich, dass die Beeinflussung je nach verwendetem NMR-System unterschiedlich ausfällt, was die Diskrepanzen der Messergebnisse erklären könnte.
Zur Überprüfung dieser Annahme wird das Experiment mit einer NMR-Spule aus unlackiertem Kupferdraht wiederholt. Die übrigen verwendeten Messparameter sind identisch, d.h. es wird die selbe Probe verwendet und alle Messeinstellungen sind gleich. Lediglich die Temperatur der Kavität lässt sich nicht exakt reproduzieren. Sie lag während der Messung bei ca. $(1,074 \pm 0,016)$ K. Die exakte Reproduktion der absoluten Temperatur bzw. des Absolutwertes der natürlichen Polarisation sind aber bei dieser Messung von untergeordneter Bedeutung.
Vordergründig ist vielmehr ein Vergleich der Aufbauzeiten von CW- und P-NMR-System, die im vorausgegangenen Versuch erhebliche Diskrepanzen aufwiesen.
In der Abb. 4.6 sind die Messergebnisse als Graphen dargestellt. Die deutlich bessere Übereinstimmung der Aufbauzeiten der beiden NMR-Systeme wird auf den ersten Blick ersichtlich. Für das CW-NMR-System ergibt sich eine Aufbauzeit von (423 ± 29) s und für das P-NMR-System eine Zeit von (407 ± 23) s. Die Vertrauensintervalle überlappen sich. Die Abweichung des Mittelwertes beträgt $(3,90 \pm 0,34)$ %, was eine deutlich geringere Abweichung als bei der Verwendung des Kupferlackdrahtes ist.
Im Rahmen der Messgenauigkeit schließen sich die Ergebnisse der beiden System nicht aus. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es prinzipiell möglich ist, die Polarisationsuntersuchungen mit dem P-NMR-System durchzuführen.
Eine Vergleich der beiden NMR-Systeme bei dynamischer Polarisation lieferte vermutlich aus technischen Gründen keine verwertbaren Messdaten. Aus zeitlichen Gründen ist es lei-

der nicht möglich, diese Messung zu wiederholen. Zukünftig sollte diese Messung aber auf jeden Fall nochmals durchgeführt werden.

D-Butanol mit 3,6% Finland-D36-Dotierung

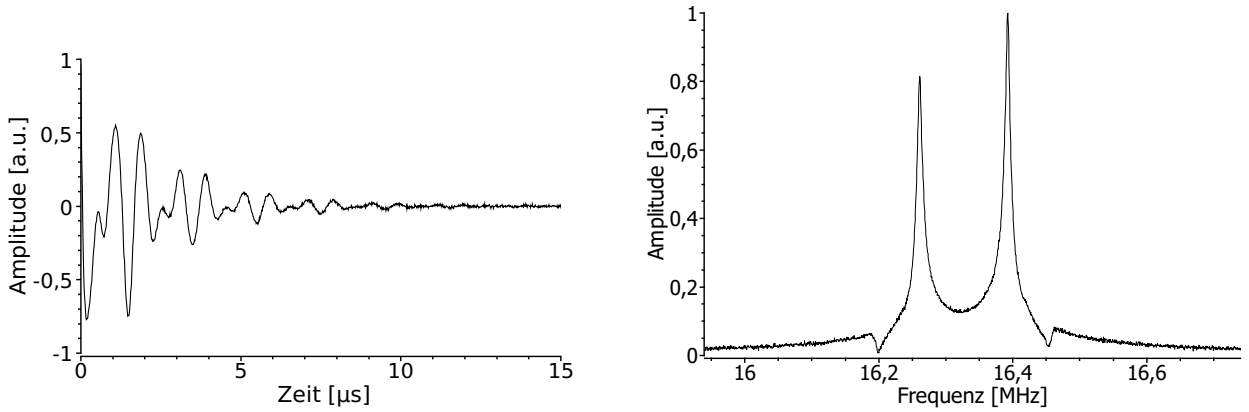
Die Tauglichkeit des P-NMR-Systems hinsichtlich der Polarisationsbestimmung einer D-Butanolprobe soll ebenfalls überprüft werden. Die deuterierte Butanolprobe ist mit 3,6% Finland-D36 dotiert. Finland-D36 ist ein chemisches Triphenylmethylradikal ($C_{40}H_3D_{36}O_6S_{12}$) und dient wie TEMPO der Erzeugung paramagnetischer Zentren.
Die Stärke des Magnetfeldes beträgt 2,5 T, woraus sich eine Deuteronenlarmorfrequenz von 16,3 MHz ergibt. Deshalb ist es möglich, eine NMR-Spule mit einer größeren Anzahl an Windungen als bei Protonenmessungen zu verwenden. Die NMR-Spule besteht aus fünf Windungen und ist aus einem Kupferlackdraht mit einem Durchmesser von 0,4 mm gefertigt. Durch die höhere Anzahl an Windungen gewinnt das Messsignal deutlich an Intensität. Trotzdem ist das Messsignal des D-Butanols sehr schwach.
Die natürliche Polarisation lässt sich aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses mit dem P-NMR-System nur unzureichend beobachten. Mit dem CW-NMR-System ist eine Beobachtung nicht möglich. Aus diesem Grund soll der Aufbau der dynamischen Polarisation mit beiden NMR-Systeme beobachtet und verglichen werden.
Eine Eichung über die natürliche Polarisation wie beim H-Butanol ist nicht möglich. Aus diesem Grund bedient man sich einer anderen Eichmethode. Betrachtet man das D-Butanol Spektrum (s. Abb. 4.7b), so lassen sich die Höhen H_1 und H_2 der beiden Spitzenwerte ermitteln, indem man zwei *Gauß*-Kurven anpasst. Ihr Verhältnis wird als R-Verhältnis bezeichnet:

$$R = \frac{H_1}{H_2} \tag{4.4}$$

Die Polarisation P berechnet sich nach folgender Formel:

$$P = \frac{R^2 - 1}{R^2 + R + 1} \tag{4.5}$$

Für eine genauere Betrachtung und eine Herleitung sei auf [Gre07] und [Rei94] verwiesen.
Trägt man die so gewonnenen Werte der Polarisation jeweils gegen die Fläche unter den entsprechenden Spektren auf, erhält man eine Eichgerade. Deren Steigung ist die Proportionalitätskonstante zwischen der Fläche unter dem Spektrum und der zugehörigen Polarisation, analog zur Eichung über die natürliche Polarisation.
Folgende Messparameter wurden für die P-NMR-Messung verwendet: Als Anregungsfrequenz wurde 16,34 MHz verwendet, für die Pulsdauer 1 μs und für die Abklingdauer 4 μs. Nach Einstrahlungsende des Hochfrequenzpulses benötigt der Schwingkreis eine relativ lange Zeit bis die induzierte Spannung des Hochfrequenzpulses abgeklungen ist. Erst dann kann mit der Beobachtung des FID-Signals begonnen werden. Versuche, das Abklingen des Schwingkreises durch Einlöten eines Widerstandes zu beschleunigen, scheiterten, weshalb eine verhältnismäßig hohe Abklingdauer gewählt werden musste. Die Abklingdauer sollte sich durch die



(a) FID-Signal des D-Butanol mit deutlich erkennbarer Schwebung durch verschiedene Schwingungsanteile.

(b) Spektrum des D-Butanols. Die Asymmetrie der Zacken kommt durch eine positive dynamische Polarisation von etwa 10% zustande.

Abb. 4.7: *Das FID-Signal des D-Butanols wird durch die* Fourier-*Transformation in das Spektrum überführt.*

Wahl eines geeigneten Widerstandes aber noch deutlich verringern lassen. Diese Optimierung konnte aus zeitlichen Gründen nicht in die Arbeit aufgenommen werden. Besonders problematisch gestaltet sich die Beobachtung der „Schultern“ sog. quadrupolverbreiterter Signale, wie das Signal aus (Abb. 4.7b). Sie entstehen durch besonders schnell abklingende Anteile des FID-Signals und können nur mit einer sehr geringen Abklingdauer beobachtet werden.

Jede Einzelmessung besteht aus 100 Einzelpulsen, getrennt durch eine 10 ms dauernde Pause. Die Dauer einer Einzelmessung beträgt etwa 15 s. Die Leistung des eingestrahlten Pulses beträgt 20 dBm. Die Temperatur liegt bei 1,060 K. Die Stärke des Magnetfeldes beträgt 2,5 T.

Zu Beginn der Messung wird die Mikrowelleneinstrahlung aktiviert. Die Mikrowellenfrequenz ist auf 70,085 GHz eingestellt, was zu einer negativen Polarisation der Probe führt. Die optimalen Mikrowellenfrequenzen zur positiven und negativen Polarisation wurden im Vorfeld ermittelt. Für die positive Polarisation beträgt sie 69,990 GHz.

Mit dem Einschalten des Magnetfeldes beginnt die Messung und der Aufbau der negativen Polarisation wird über 20 Minuten beobachtet. Jede Minute wird ein Messwert aufgenommen.

Die Messung wird mit dem CW-NMR-System wiederholt. Im Rahmen einer Einzelmessung wird das Frequenzband 100 Mal durchfahren. Die Aufnahmedauer eines Messwertes beträgt 30 s. Diese Zeit ist deutlich höher als bei beim P-NMR-System, was dazu führt, dass das CW-NMR-System eine vergleichsweise geringe zeitliche Auflösung besitzt. Dies führt gerade zu Beginn des Polarisationsaufbaus, wenn die Polarisation am schnellsten steigt bzw. fällt, zu Messfehlern. Die Anregungsfrequenz beträgt 16,36 MHz. Die Temperatur kann während der Mikrowelleneinstrahlung nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, weshalb es notwendig ist, sie nach Abschluss der Messung und nach Abschaltung der Mikrowelleneinstrahlung zu überprüfen.

In Abb. 4.8 sind die Messergebnisse grafisch dargestellt. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die zugehörigen Anpassungskurven der Form von Gl. (4.1) als Linien. Der durch das CW-NMR-System bestimmte Wert der dynamischen Polarisation beträgt $(-6,87 \pm 0,14)\%$

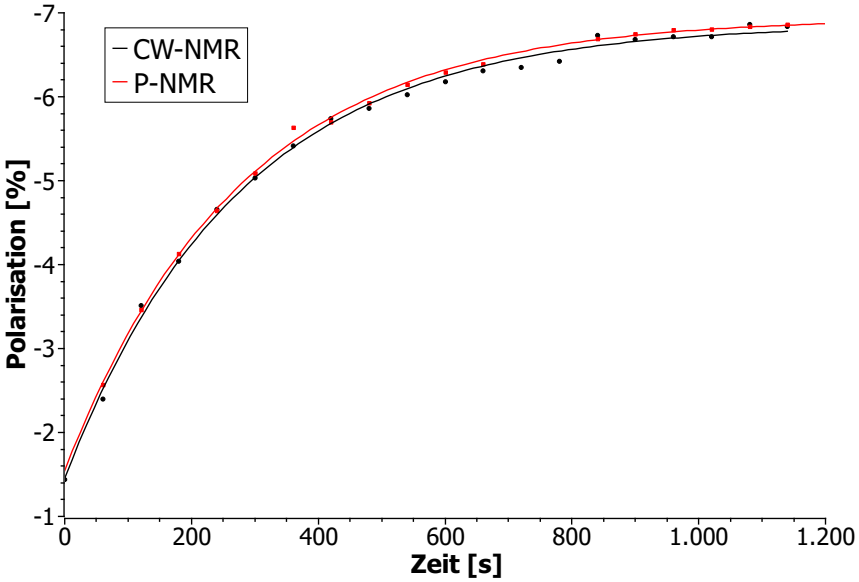


Abb. 4.8: *Vergleichsmessungen der dynamischen Polarisation mit dem CW-NMR und dem gepulsten NMR System. Die Messwerte sind als Punkte mit den zugehörigen Anpassungsfunktionen dargestellt.*

und die Aufbauzeit $(277 \pm 9)s$. Die mit dem P-NMR-System bestimmten Werte liegen bei $(-6,93 \pm 0,14)\%$ für die dynamische Polarisation und $(278 \pm 7)s$ für die Aufbauzeit. Die Vertrauensintervalle der mit beiden Systemen ermittelten Werte überschneiden sich. Die resultierende Abweichung der Polarisation beträgt $(1,00 \pm 0,03)\%$, die der Aufbauzeit $(0,30 \pm 0,05)\%$.
Die mit beiden System ermittelten Messdaten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich das P-NMR-System generell zur Polarisations- und Aufbauzeitmessung an Festkörpertargets eignet.

4.4 Beziehung zwischen Pulsdauer und Signalform

Es ist wichtig zu wissen, inwieweit sich eine Änderung der Pulsdauer auf die Signalform auswirkt. Von besonderem Interesse sind die Auswirkungen auf die Signalbreite (volle Halbwertsbreite, FWHM), die Signalhöhe und die Signalfläche. Sie stehen in direktem Zusammenhang mit der zu bestimmenden Polarisation und Aufbauzeit.
Es stellt sich die Frage, ob es zulässig ist, beispielsweise im Verlauf einer Messreihe die Pulslänge zu variieren, ohne dadurch die Eichung zu zerstören.
Messungen ergaben einen Zusammenhang zwischen der Pulsdauer und der Signalbreite: Erhöht man die Pulsdauer, so vergrößert sich insbesondere die volle Halbwertsbreite des Absorptionssignals.
Im Rahmen der Messung wurde das Absorptionssignal nacheinander für folgende Pulsdauern in μs ermittelt: 200, 300, 400, 500, 750, 1.000, 1.500, 2.000, 2.500, 3.000, 4.000, 5.000, 7.500, 10.000. Zwischen den einzelnen Messungen wurde jeweils 3 Minuten gewartet, um der Polarisation eine Relaxation ins thermische Gleichgewicht zu ermöglichen. Um auszuschließen, dass eine Messung durch die vorhergehende beeinflusst wird, wird die obige Messreihe in

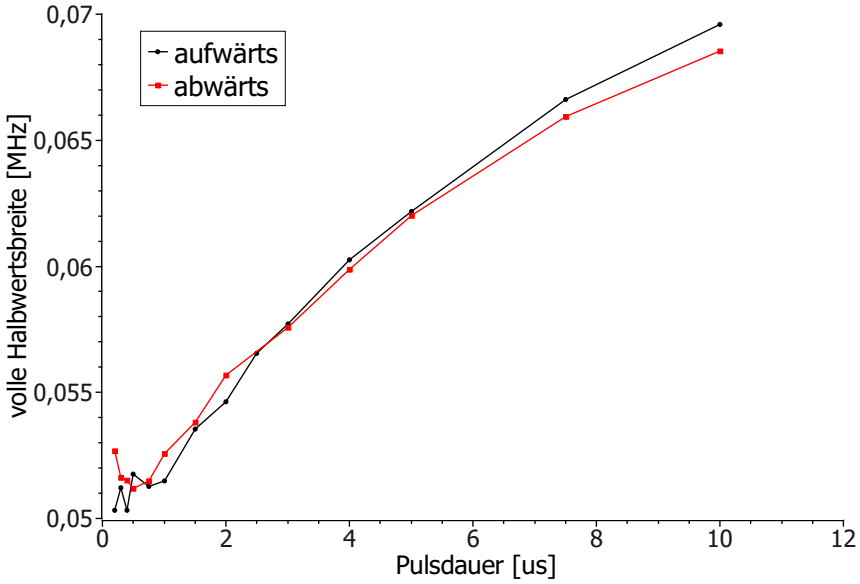
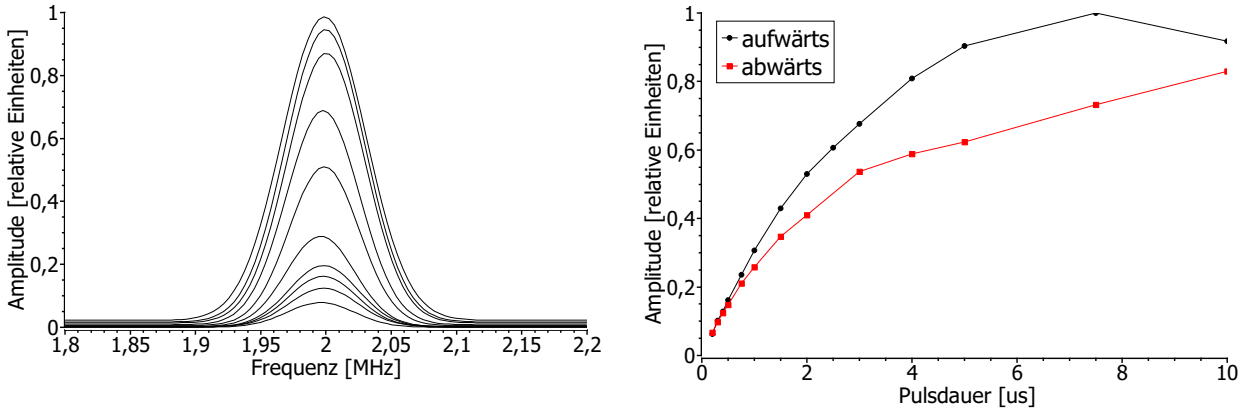


Abb. 4.9: *Zusammenhang zwischen der Pulsdauer und der Signalbreite (volle Halbwertsbreite) beim H-Butanol.*

absteigender Reihenfolge, also beginnend bei 10.000 μs und endend bei 200 μs, wiederholt. Auch hier wurde eine NMR-Spule aus lackiertem Kupferdraht verwendet.
Als Probe wird H-Butanol mit 0,5 % TEMPO-Dotierung verwendet. Die verwendete Spule besitzt eine Windung. Die Beobachtungsfrequenz beträgt 106,3 MHz, die Magnetfeldstärke 2,5 T. Die Abklingdauer ist 1,4 μs. Für jede Messung werden 1.000 Pulse eingestrahlt, zwischen den Einzelpulsen liegt eine Pause von 10 ms. Die Ausgangsleistung der Karte ist auf das Maximum eingestellt. Zusammen mit dem Pulsverstärker ergibt sich eine Leistung von ca. 20 dBm.
Die Abb. 4.9 zeigt die volle Halbwertsbreite des Absorptionssignals in Abhängigkeit der Pulsdauer.
Durch eine größere Pulsdauer wird jedoch nicht nur die volle Halbwertsbreite des Absorptionssignals vergrößert, sondern auch die Höhe und damit die Fläche des Absorptionssignals. Vergrößert sich die eingestrahlte Energie bzw. Leistung, so vergrößert sich auch die Amplitude des FID-Signals und damit letztlich die Fläche des Absorptionssignals. Dem entgegen wirkt ein anderer Prozess: Mit zunehmender Energieabsorption wird auch ein zunehmender Teil der Polarisation zerstört, was zu einer Verringerung der Fläche des Absorptionssignals führt. Dies kann in Abb. 4.10b beobachtet werden: Bei der Aufwärtsmessung ist die Höhe des Signals bei einer Pulslänge von 10.000 μs kleiner als bei 7.500 μs.
Es ist festzustellen, dass eine Veränderung der Parameter im Allgemeinen eine Invalidierung der Eichung nach sich zieht, da sich sowohl die Fläche, als auch die Höhe und Breite des Absorptionssignals ändern.



(a) Absorptionssignale im thermischen Gleichgewicht verschiedener Pulsdauern in μs: 200, 300, 400, 500, 750, 1.500, 2.500, 4.000, 5.000, 7.500. Je länger die Pulsdauer, desto größer die Fläche des Signals.

(b) Höhe des Absorptionssignals bei verschiedenen Pulsdauern. Bei sehr großen Pulsdauern wird die Polarisation signifikant zerstört.

Abb. 4.10: *Einfluss der Pulsdauer auf die Fläche und die Höhe des Absorptionssignals.*

4.5 Zerstörung der Polarisation durch die Messung

Es wurde bereits erwähnt, dass es im Rahmen der Messung durch die Einstrahlung von Hochfrequenzpulsen zu einer Reduktion der Polarisation kommt.
Zur Überprüfung der Zerstörung der Polarisation wird zunächst der Aufbau der natürlichen Polarisation bis zum thermischen Gleichgewicht beobachtet. Als Probe wird wiederum H-Butanol, dotiert mit 0,5 % TEMPO, verwendet. Die NMR-Spule besteht aus einer einzigen Windung. Die Beobachtungsfrequenz beträgt 106,3 MHz und die Magnetfeldstärke 2,5 T. Die Pulsdauer beträgt 1 μs, die Anzahl der Pulse pro Messung 1.000. Zwischen den Einzelpulsen liegt eine Pause von 10 ms. Wie auch in den obigen Messungen beträgt die eingestrahlte Leistung 20 dBm.
Nachdem sich das thermischen Gleichgewicht eingestellt hat, werden Hochfrequenzpulse verhältnismäßig großer Leistung und Energie eingestrahlt. Dies wird durch eine Variation der Pulsdauer und der Pausen zwischen den Einzelpulsen erreicht. Anschließend wird mit den ursprünglichen Parametern, mit denen schon der Aufbau der Polarisation beobachtet wurde, abermals die Polarisation bestimmt. Aus dieser Vorher-Nachher-Messung lässt sich die Zerstörung der Polarisation quantitativ bestimmen. Es ist jedoch zu beachten, dass dieser Wert nur ein Anhaltspunkt für den tatsächlichen Wert liefert, da auch durch die Bestimmung der Polarisation dieselbe wiederum verringert wird. Außerdem kommt es in Folge der Verlängerung des Anregungspulses zu einer Verschmälerung des Anregungsspektrums (s. Abschnitt „Anregungsspektrum“), was eine Quantifizierung der absorbierten Leistung schwierig macht. Die errechneten Leistungswerte müssen daher als eher qualitativ angesehen werden. Insgesamt werden dreimal jeweils 15.000 Einzelpulse gleicher Länger eingestrahlt. Die wichtigen Daten sind in Tab. 4.1 zusammengetragen. Anschließend wird jeweils die Polarisation bestimmt und ca. 12 Minuten auf die Rückkehr ins thermische Gleichgewicht gewartet. Die Länge der Einzelpulse beträgt in der ersten Messung 1 μs, in der zweiten Messung 2 μs und in der dritten Messung 4 μs. Damit ist rechnerisch die eingestrahlte Energie 15, 30 bzw. 60 mal größer als bei einer Messung mit üblichen Parametern. Da für die eingestrahlte Leistung

im Wesentlichen die Pause zwischen den Einzelpulsen maßgeblich ist, ist die eingestrahlte Leistung rechnerisch um das 10, 20 bzw. das 40-fache größer.

Typ	Dauer [μs]	Einzelpulse	Energie [a.u.]	Leistung [a.u.]	rel. Polarisation [a.u.]
Messpuls	1	1.000	1	1	1
Testpuls	1	15.000	15	10	0,84
Testpuls	2	15.000	30	20	0,81
Testpuls	4	15.000	60	40	0,58

Tab. 4.1: *Einstrahlung der Testpulse im Vergleich zum Standardpuls*

Aus diesen Ergebnissen ist abzuleiten, dass die Einstrahlung von Hochfrequenzpulsen der NMR-Anlage in der Lage ist, die Polarisation zu zerstören, bzw. zu verringern. Es ist ebenfalls anzumerken, dass die Effekte erst deutlich hervortreten, wenn man mit Leistungen und Energien einstrahlt, die die üblichen Messeinstellungen um eine Größenordnung übertreffen. In erster Näherung lässt sich qualitativ sagen, dass die üblichen Messeinstellungen die Polarisation nur in geringem Maße zerstören. Zur quantitativen Bestätigung dieser Aussage bedarf es allerdings weiterer Messungen, die im Rahmen dieser Masterarbeit aus zeitlichen Gründen leider keinen Platz mehr gefunden haben.
Zukünftig wäre es wünschenswert, Messungen mit verschiedenen Leistungen und Energien durchzuführen und die reale Aufbauzeit durch Extrapolation zu bestimmen. Durch den Vergleich dieses theoretischen Messwertes mit den experimentellen Befunden ließe sich eine quantitative Aussage über den Energieeintrag infolge der Hochfrequenzpulse treffen.
Besonders aussagekräftig wären Polarisationsmessungen im Mischungskryostaten (engl.: *dilution refrigerator*), der der Bochumer PT-Gruppe zur Verfügung steht. Hier werden besonders tiefe Temperaturen von unter 60 mK erreicht [Har02]. Bei so tiefen Temperaturen „friert der Spin ein“ (engl.: *frozen spin*). Die Relaxationszeiten erhöhen sich auf mehrere Tage. Der Abfall der Polarisation durch die Energieeinstrahlungen der NMR-Messungen lässt sich damit direkt beobachten.

Zusammenfassung

Aufbau

Nachdem die in Kapitel drei vorgestellten Komponenten ausgewählt waren, bestand die Herausforderung darin, die Komponenten zu einem funktionierenden System zusammenzufügen. Vorab mussten alle Komponenten auf die Tauglichkeit im gepulsten NMR-System überprüft werden. Beispielsweise musste eine ausreichend kleine Schaltzeit der Hochfrequenzweiche sichergestellt sein.
Der Zusammenbau der Komponenten zu einem funktionierenden System erwies sich bisweilen als schwierig. Insbesondere sei hier zu nennen, dass ein inadäquater und anschließend ein defekter Pulsverstärker als Fehlerverursacher entdeckt wurde und schließlich ersetzt werden mussten. Auch der Bau und die Einstellung der Impedanzanpassungsbox verliefen nicht problemlos. Besonders zeitaufwendig war es aufgrund der schlechten Dokumentation, die richtigen Parameter der Akquisitionskarte zu ermitteln.

Messungen

Um aussagekräftige Messdaten zu erhalten, war es notwendig, die Phase des FID-Signals und die Grundlinie der bestimmten Spektren zu korrigieren.[2] Hierzu wurde ein Programm in der Programmiersprache *C++* geschrieben. Es wird mit Erläuterungen im Anhang kurz vorgestellt.
Es wurden Vergleichsmessungen mit der etablierten CW-NMR-Methode gemacht. Es zeigte sich, dass das P-NMR-System bei einer D-Butanolprobe bis auf geringe Abweichungen die gleichen Ergebnisse wie das CW-NMR-System lieferte. Vergleichsmessungen mit einer H-Butanolprobe lieferten dagegen signifikant abweichende Ergebnisse, was darauf zurückgeführt werden konnte, dass die NMR-Spule, aus lackisoliertem Kupferdraht gefertigt wurde. Die Vergleichsmessung wurde mit einer NMR-Spule aus unisoliertem Draht wiederholt. Die damit erhaltenen Messergebnisse des P-NMR-System waren konsistent mit den Messergebnissen des CW-NMR-Systems.
Es wurden Messungen zum Energie- bzw. Leistungseintrag des Anregungspulses durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen lassen darauf schließen, dass der Energie- und Leistungseintrag des Anregungspulses die Polarisation nur in geringem Umfang zerstört.

Schlussfolgerungen

Es ist also festzustellen, dass das aufgebaute gepulste NMR-System nach jetzigem Stand der Erkenntnis prinzipiell dazu verwendet werden kann, die Polarisation und Aufbauzeiten

[2] Mittlerweile ist es durch ein verbessertes Akquisitionsprogramm möglich, schon vor der Auswertung die Phase des FID-Signals zu korrigieren und die entsprechende Grundlinie des Spektrums abzuziehen.

tiefkalter Festkörpertargets zu bestimmen. Dies wird aber noch durch weitere Messungen bestätigt werden müssen.

Ausblick

Insbesondere die Bestimmung quadrupolverbreiterter Spektren ließe sich durch eine Verringerung der Abklingdauer verbessern. Die minimale Abklingdauer von derzeit 1,4 μs ließe sich wahrscheinlich durch das Einfügen eines geeigneten Widerstands in den Schwingkreis weiter verbessern. Damit wären schnell abklingende Anteile des FID-Signals beobachtbar.
Im Mischungskryostaten wäre es möglich, den Energie- und Leistungseintrag des Anregungspulses genau zu bestimmen. Dies ist wichtig zu wissen, um den Messeinfluss auf die Polarisation zu quantifizieren.
Das Kontroll- und Akquisitionsprogramm des Herstellers ist sehr rudimentär ausgestattet. Aus diesem Grund wird momentan an einer Neufassung des Programms gearbeitet. Neben der Ausbesserung einiger Programmfehler steht die Implementierung neuer oder erweiterter Funktionen wie beispielsweise einer Echtzeit-Eichung und Beobachtung der Polarisation im Vordergrund.

Das aufgebaute gepulste NMR-System stellt eine Erweiterung der Werkzeuge zur Polarisations- und Aufbauzeitmessung in der Bochumer PT-Gruppe dar. In Zukunft wird es für Messungen ergänzend zur Verfügung stehen.

Anhang

A SOPHIE-Messanlage

Abb. A.1 zeigt eine Aufnahme der Anlage SOPHIE. Neben der eigentlichen Anlage mit dem Kryostaten und dem Magneten rechts im Bild sind ebenfalls ein weiterer Kryostat, der Pumpstand, das Pumpenkontrollsystem und eine 100 l Helium-*Dewar*-Kanne zu erkennen.

Abb. A.1: *Abbildung der Messanlage SOPHIE (rechts im Bild) in Bochum. Ebenfalls zu sehen sind ein weiterer Kryostat, der Pumpstand und eine Helium-*Dewar*-Kanne.*

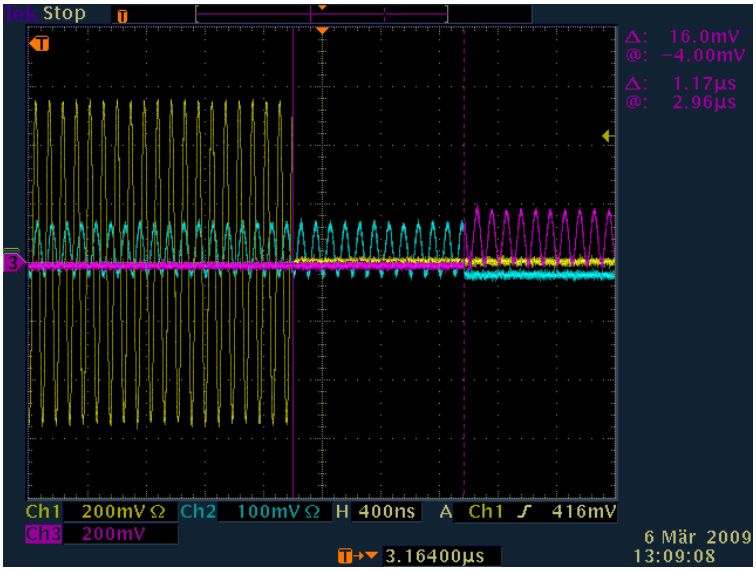


Abb. B.2: *Schaltverhalten der Hochfrequenzweiche.*

B Spannungsverläufe der Hochfrequenzweiche

Abb. B.2 zeigt die Spannungsverläufe des Ausgangs der NMR-Akquisitionskarte (Kanal 1), und die beiden Ausgänge der Hochfrequenzweiche (Kanal 2 und 3). An den Eingang der Hochfrequenzweiche ist ein Frequenzgenerator angeschlossen. Ist der Puls der NMR-Karte beendet, schaltet sie die Hochfrequenzweiche. Am entsprechenden Ausgang der Weiche liegt das Signal des Frequenzgenerators. Deutlich zu erkennen ist das schnelle Schaltverhalten der Hochfrequenzweiche: Das mit dem Oszilloskop gemessene Zeitintervall beträgt 1,17 μs; tatsächlich sollte es 1,2 μs betragen, was eine ausreichend geringe Schaltzeit von etwa 30 ns bedeutet.

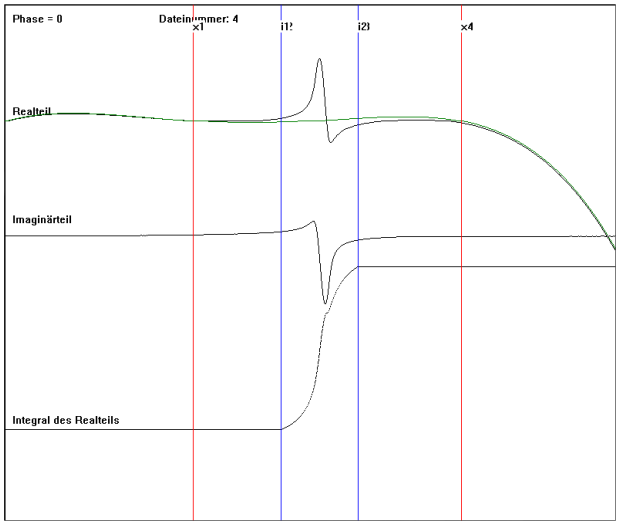
C Programm zur Phasenanpassung und zum Grundlinienabzug

Die Abb. C.3 zeigt die Programmoberfläche. In der linken oberen Ecke wird der Wert der Phasenkorrektur in Grad angezeigt, rechts daneben der aktuelle Dateiname. Jeder Datei entspricht eine Messung. Der Einfluss einer Phasenänderung auf den Real- und Imaginärteil können in Echtzeit beobachtet werden. Darunter wird ebenfalls die Fläche unter dem Absorptionssignal angezeigt. Die drei Intervalle [x1, x2], [x3, x4], [i1, i2] sind mit der Maus verstellbar. Nach erfolgreicher Anpassung werden die Daten in einer neuen Datei gespeichert und können dann mit entsprechenden Programmen ausgewertet werden.
Das Programm zur Phasenanpassung und zum Grundlinienabzug ist komplett in *C++* geschrieben. Es folgt ein Programmausschnitt mit der Kernroutine zur Anpassung der polynomischen Grundlinie beliebigen Grades. Für eine genaue Erklärung des Algorithmus sei beispielsweise auf [Wil02] verwiesen. Er stammt in wesentlichen Teilen aus der Algorithmussammlung von [Hir04].

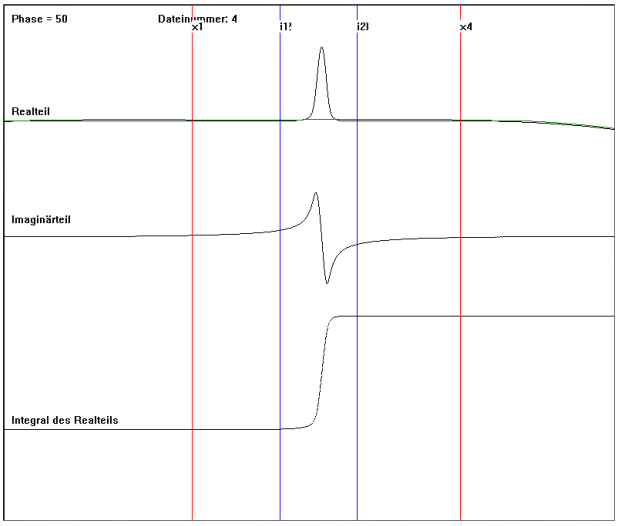
```
#include "gauss.h"

void  polyfit (long n, long Pgrad, double Xv[], double Yv[],
double a[])
{
    long Ggrad;
    double Mat[301][301];
    double Fak;
    double As;

    Ggrad = Pgrad + 1;

    for (long i = 1; i <= Ggrad; i++)
    {
        for (long j = 1; j <= Ggrad + 1; j++)
        {
            Mat[i][j] = 0;
        }
    }

    Mat[1][1] = n; // Werteeingabe + Aufbau der Matrix

    for (long i = 1; i <= n; i++)
    {
        Mat[1][Ggrad + 1] = Mat[1][Ggrad + 1] + Yv[i];

        Fak = 1;

        for (long j = 2; j <= Ggrad; j++)
        {
            Fak *= Xv[i];
            Mat[1][j] += Fak;
            Mat[j][Ggrad + 1] += Fak * Yv[i];
        }

        for (long j = 2; j <= Ggrad; j++)
        {
            Fak *= Xv[i];
            Mat[j][Ggrad] += Fak;
        }
    }

    for (long i = 2; i <= Ggrad; i++)
    {
        for (long j = 1; j <= Ggrad - 1; j++)
        {
            Mat[i][j] = Mat[i - 1][j + 1];
        }
    }

    gauss(Ggrad, Mat, a); // Aufruf der Routine zur Lösung des LGS
}
```

D Vorverstärker Steuerungsprogramm

Der Vorverstärker lässt sich über die parallele Schnittstelle fernsteuern. Zur Fernsteuerung wurde ein kleines *LabVIEW*-Programm erstellt, das die Verstärkungsstufe, die Greqnzfre-



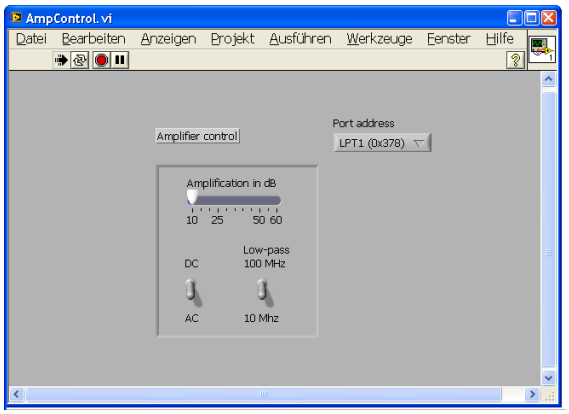
(a) Real- und Imaginärteil sowie das Integral über ein Intervall des Realteils vor der Phasenkorrektur.



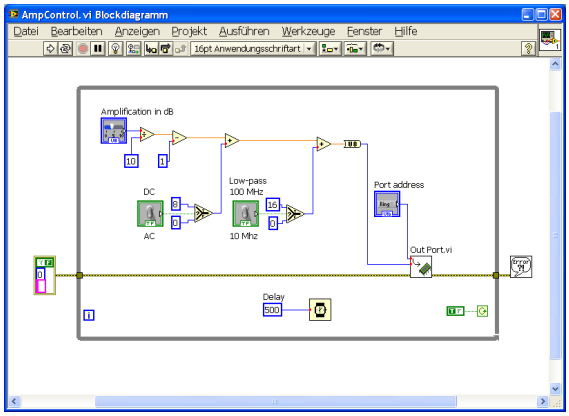
(b) Real- und Imaginärteil und das Integral über ein Intervall des Realteils nach der Phasenkorrektur.

Abb. C.3: *Im Programm zur Nachbearbeitung der Signale werden oben der Real- und Imaginärteil der* Fourier-*Transformation des FID-Signals angezeigt. Darunter ist das Integral über ein Intervall des Realteils zu sehen. Die äußeren beiden Intervalle [x1, x2] und [x3, x4] legen den Bereich für die Grundlinienanpassung fest. Das innere Intervall [i1, i2] gibt den zu integrierenden Bereich des Realteils an.*

quenz des Tiefpasses und die Kupplung steuert. Die Abbildungen (D.4a) und (D.4b) zeigen die Programmoberfläche und das Blockdiagramm des Programms.



(a) Abbildung der Programmoberfläche.



(b) Abbildung des Blockdiagramms zur Vorverstärkersteuerung.

Abb. D.4: *Programm zur Vorverstärkersteuerung.*

Literaturverzeichnis

[Ade09] Adebahr, B.: *Entwicklung und Test einer LabVIEW basierten Steuerung eines Kryopumpstandes für Polarisationsmessungen*, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2009

[BHP46] Bloch, F. ; Hansen, W. ; Packard, M.: In: *Phys. Rev. 70* (1946)

[Boe74] Boer, W. de: *Dynamic orientation of nuclei at low temperatures.* 1974

[Bor] Borghini, M.: *Mechanisms of nuclear dynamic polarization by electron-nucleus dipolar coupling in solids*

[Bus05] Buschert, D.: *X-Band-ESR-Spektroskopie polarisierbarer Targetmaterialien bei tiefen Temperaturen*, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2005

[BWW08] Bethge, K. ; Walter, G. ; Wiedemann, B.: *Kernphysik.* Springer, 2008

[Dem00] Demtröder, W.: *Experimentalphysik 3.* Springer, 2000

[DES00] DESY: *Webseite des DESY.* `http://www.desy.de/expo2000/deutsch/dhtmlbrowser/webthemen/10_spin/hermes.htm`, 2000. – Aufgerufen im August 2009

[Gal88] Galla, H.-J.: *Spektroskopische Methoden in der Biochemie.* Thieme, 1988

[Gre07] Greffrath, F.: *Dynamische Nukleonenpolarisation in deuterierter Brenztraubensäure*, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2007

[Har86] Harris, R. K.: *Nuclear magnetic resonance spectroscopy.* Longman Scientific and Technical, 1986

[Har97] Harmsen, J.: *Ein 4He-Verdampfer Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets*, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 1997

[Har02] Harmsen, J.: *Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Butanol-d10 als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente*, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2002

[Hau98] Hautle, P.: Detection of small NMR signals. (1998). – PSI

[Heß05] Hess, Ch.: *Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets*, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2005

[Hir04] Hirte, R.: *Programmierung mit MS Visual Basic*. http://www.rhirte.de, 2004. – Aufgerufen im August 2009

[Hor08] Hornak, J. P.: *The Basics of NMR*. http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm, 2008. – Aufgerufen im Januar 2009

[Hos08] Hoster, H. E.: *Puls-NMR - Versuchsskript*. http://www.uni-ulm.de/physchem-praktikum/media/fp/v_10.pdf, 2008. – Universität Ulm, Aufgerufen im April 2009

[HW04] Haken, H. ; Wolf, H. C.: *Atom- und Quantenphysik*. Springer, 2004

[Kle03] Kleiner, R.: *Festkörperphysik V Manuskript*. http://www.pit.physik.uni-tuebingen.de/PIT-II/teaching/ExPhys-V_WS03-04/ExP-V(3)-Kap5_5-Magnetismus-Magnetische%20Resonanz.pdf, 2003. – Universität Tübingen, Aufgerufen im Februar 2009

[NR] Nowaczyk, A. ; Rier, C.: *NMR-Spektroskopie*. http://e3.physik.uni-dortmund.de/~suter/Vorlesung/Magnetische_Resonanz_03/NMR_Spektrometer.pdf, . – Aufgerufen im März 2009

[PF72] Poole, C. P. ; Farach, A. H.: *The Theory of Magnetic Resonance*. Wiley-Interscience, 1972

[Phi08] Philipp, J.: *Entwicklung einer CW-NMR Apparatur zur Bestimmung der Polarisation in Festkörpertargets*, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2008

[PTP46] Purcell, E. M. ; Torrey, H. C. ; Pound, R. V.: In: *Phys. Rev. 69* (1946)

[Pyk01] Pyke, S.: *Stage 2 Chemistry Social Relevance Projects*. http://www.chemistry.adelaide.edu.au/external/soc-rel/content/cwnmr.htm, 2001. – University of Adelaide, Aufgerufen im August 2009

[Rei94] Reicherz, G.: *Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets*, Universität Bonn, Diss., 1994

[Sak85] Sakurai, J.: *Modern quantum mechanics*. Addison-Wesley, 1985

[Str03] Street, A.: Superconducting magnets: at the heart of NMR. In: *Spectroscopy Europe* (2003). – Aufgerufen im September 2009

[SW92] Schatz, G. ; Weidinger, A.: *Nukleare Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher, 1992

[Tec08] Technologies, Spincore: *Radioprocessor Owner's Manual*. http://www.spincore.com/CD/RadioProcessor/RadioProcessor_Manual.pdf, 2008. – Aufgerufen im Dezember 2008

[Tec09] Technologies, Spincore: *Radioprocessor Owner's Manual*. http://www.spincore.com/CD/RadioProcessor/RadioProcessor_Manual.pdf, 2009. – Aufgerufen im August 2009

[Tee] Teetz, T.: *NMR Schwingkreis*. http://www.teetz.homepage.t-online.de/NMR_Schwingkreis.pdf, . – Aufgerufen im März 2009

[TL03] Tipler, P. A. ; Llewellyn, R. A.: *Moderne Physik*. Oldenbourg, 2003

[Tsc96] Tschirley, R.: *Bildgebende Verfahren in der Medizin*. http://user.cs.tu-berlin.de/~pooh/uni/car/html/node9.html, 1996. – Aufgerufen im Januar 2009

[Wil02] William, H.: *Numerical recipes in C++*. Cambridge Univ. Pr., 2002

Danksagung

Herzlichst danke ich Herrn Prof. Dr. Werner Meyer dafür, dass er diese Arbeit ermöglicht hat und mir die nötige Unterstützung hat zukommen lassen und Herrn PD Dr. Fritz-Herbert Heinsius, der freundlicherweise das Koreferat übernommen hat.

Für die tatkräftige Unterstützung in Theorie und Praxis danke ich Dr. Gerhard Reicherz und Christian Heß.

Für das Lesen der Manuskripte danke ich Dr. Gerhard Reicherz, Christian Heß und Sebastian Schrauf.

Außerdem danke ich allen Mitgliedern der Bochumer PT-Gruppe, die mir gegenüber stets freundlich und hilfsbereit waren, insbesondere Jonas Herick und Sebastian Schrauf, mit denen ich alle Höhen und Tiefen des Studiums durchlebt habe.

Mein allergrößter Dank gilt meiner Familie, meiner lieben Freundin und meinen Freunden, die mich nicht nur während der Masterarbeit, sondern durch mein ganzes Studium begleitet haben.