# Aufbau eines cw-NMR-Moduls für die Polarisationsmessung in Festkörpertargets

DIPLOMARBEIT

VON

SEBASTIAN SCHRAUF geboren am 4. September 1984 in Hagen (Westf.)



# 17. März 2010

Ruhr-Universität Bochum Fakultät für Physik und Astronomie

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

# Inhaltsverzeichnis

# Einleitung

1	Theoretische Grundlagen	9
	1.1 Drehimpuls und Spin	9
	1.1.1 Spin und magnetisches Moment	10
	1.1.2 Spin und externe Magnetfelder	11
	1.2 Polarisation	14
	1.2.1 Thermisches Gleichgewicht	14
	1.2.2 Dynamische Nukleonenpolarisation	16
	1.2.3 Solid State Effect	16
	1.2.4 Equal Spin Temperature	17
<b>2</b>	Kernmagnetische Resonanz	<b>21</b>
	2.1 Magnetisierung	21
	2.1.1 Resonanzabsorption	22
	2.1.2 Bloch-Gleichungen	22
	2.1.3 Rotierendes Koordinatensystem	23
	2.2 Polarisationsmessung	25
	2.3 Gepulste NMR	28
	2.4 Quadrupolverbreiterung und Asymmetriemethode	28
3	Liverpool NMR-Modul	33
	3.1 Schwingkreis	33
	3.1.1 Anschluss des Schwingkreises	33
	3.1.2 Art des Schwingkreises	33
	3.1.3 Detektionsweise	34
	3.2 Liverpool NMR-Modul	36
	3.2.1 Schwingkreis	36
	3.2.2 HF-Teil	37
	3.2.3 LF-Teil	37
4	Bochum NMB-Modul	39
-	4.1 Elektronische Komponenten des HF-Teils	39
	4.1.1 Leiterkarte	39
	4.1.2 HF-Verstärker	39
	4.1.3 Abschwächer	40
	4.1.4 Leistungsteiler	41
	4.2 Diodenringmischer	41
	4.2.1 Prinzip	41
	4.2.2 Mischertypen	42
	4.3 Elektronische Komponenten des NF-Teils	47
	4.3.1 Diodenkreis	47

 $\mathbf{4}$ 

	4.3.2	BRM-Kreis	47							
5	Experir	mentelle Resultate	49							
5.1 Vorbereitung der NMR-Module										
	5.1.1	Abstimmung des Schwingkreises	49							
	5.1.2	Abstimmung des Mischer-Kreises	50							
	5.1.3	Erster Prototyp	50							
	5.1.4	Zweiter Prototyp	52							
	5.2 Erg	gebnisse	53							
	5.2.1	Abstimmung des Schwingkreises	53							
	5.2.2	Dritter Prototyp	55							
	5.2.3	Zusammenfassung	62							
6	Fazit und Ausblick 6									
Anhang 71										
	A Nac	chbereitung und Datenaufnahme	71							
	A.1	Yale Output Processing Card	71							
	B Sof	tware	74							
	B.1	NI PXI	74							
	B.2	NMR-Programm	74							
	C Leis	stungsdaten	77							
Li	teraturve	erzeichnis	79							

# Einleitung

Das faustische Bemühen um die Erkenntnis, was die "Welt im Innersten zusammenhält" steht sinnbildlich für die ambitioniertesten Forschungen der modernen Physik. Dieser Vers zeigt dabei die immense Bandbreite zwischen der gesamten "Welt", wie wir sie uns auf großen Skalen vorstellen, und dem Kleinsten, dem Innersten. Das physikalische Analogon hierzu sind die vier Grundkräfte: die Starke Wechselwirkung, die Schwache Wechselwirkung, die Elektromagnetische Wechselwirkung und die Gravitation. Die ersten drei Fundamentalkräfte, die historisch im Standardmodell zusammengefasst werden, können feldtheoretisch im Rahmen der jeweiligen Quantentheorie beschrieben werden, während dies für die Gravitation (noch) nicht möglich ist. Die "Abspaltung" der Gravitation von den übrigen drei Kräften wird entsprechend als Schisma der Physik bezeichnet und ist eines der aktuellen Problemfelder, die es zu erforschen gilt.

Ein anderes Problemfeld ist die noch nicht vollständig erklärbare Aufschlüsselung des Nukleonenspins. Nukleonen, im einfachsten Fall Proton bzw. Neutron, haben den Spin  $\frac{1}{2}$  und sind damit Fermionen. Ausgehend von Betrachtungen der SU(3)-Gruppe wurden Mitte der 1960er Jahre erste Überlegungen zur Substruktur der Nukleonen angestoßen, die im Quark-Parton-Modell mündeten. Dieses postuliert die Zusammensetzung der Nukleonen aus drei Teilen, den Partonen, die später Quarks genannt wurden. Die erste naive Annahme für den Spin der Nukleonen sieht eine Auffassung der Quarks ebenfalls als Fermionen vor. Das Pauli-Prinzip allerdings verbietet das Vorhandensein zweier Quarks, die Bestandteile des Nukleons sind, mit dem gleichen Spin.

Abhilfe schaffte die Einführung einer weiteren Quantenzahl im Rahmen einer umfassenderen Theorie zur Starken Kraft. Diese Theorie, die Quantenchromodynamik (QCD), basiert auf den Erkenntnissen der etablierten Quantenelektrodynamik (QED). Ein wesentlicher Unterschied ist die bereits erwähnte und in der QCD verwendete Eichgruppe SU(3) im Vergleich zu U(1) in der QED.

Die neu eingeführte Quantenzahl ist die so genannte Farbladung. Jedes der sechs Quarks (up, down, strange, charm, bottom und top) kann die Farbladung rot, blau oder grün besitzen, die Antiquarks entsprechend antirot, antiblau oder antigrün. Die Farbladung ist nicht nur eine weitere Quantenzahl der Quarks, sondern auch der Austauschquanten der Starken Wechselwirkung, den Gluonen. Eine weitere Forderung der QCD ist die Farbneutralität der aus Quarks zusammengesetzten Nukleonen (drei Quarks) und Mesonen (zwei Quarks).

Die Masse der individuellen Quarks (Valenzquarks) ergibt sich aus ihren Wechselwirkungsfeldern in der QCD. Aus dem Vergleich der theoretisch ermittelten magnetischen Momente von Quarks und Protonen kann eine Abschätzung der Masse der Quarks, die das Proton bilden und daher Konstituentenquarks heißen, gewonnen werden. Es ergibt sich eine wesentlich größere Masse der Konstituentenquarks.

Man hoffte, mit der Theorie der QCD auch eine Erklärung für den Spin der Nukleonen  $(\frac{1}{2})$  gefunden zu haben. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, müssen Streuexperimente an Teilchen mit definiertem Spinzustand durchgeführt werden. Die Experimente können auf zwei Arten durchgeführt werden: als *Fixed Target Experiment* mit einem ruhenden, polarisierten Festkörper- oder Gastarget und polarisiertem Teilchenstrahl oder als *Collider Experiment*, bei dem zwei polarisierte Teilchenstrahlen zur Kollision gebracht werden. Für die Aufklärung der Nukleonenspins bieten sich Festkörpertargets an. Es sind hohe Strahlenergien nötig, um dessen de-Broglie-Wellenlänge kleiner als die aufzulösende Struktur werden zu lassen. Mit dem Ansatz des Yukawa-Potentials als Beschreibung des Nukleonenpotentials muss die de-Broglie-Wellenlänge  $< 10^{-14}$  m sein bei Strahlenergien im GeV-Bereich.

Es ist ersichtlich, dass der Wirkungsgrad eines Experiments mit hochrelativistischem Teilchenstrahl und einem ruhenden Target ungünstig ist. Allerdings ist die für Streuexperimente entscheidende Luminosität (Quotient aus Ereignisrate und Wirkungsquerschnitt der Prozesse) wesentlich höher. Werden die bei den Streuprozessen erzeugten Hadronen zusätzlich zu den gestreuten Elektronen registriert, wie dies im HERMES-Experiment der Fall ist, können die Beiträge der einzelnen Quarksorten recht exakt bestimmt werden. Das Resultat der ersten Experimente ergab, dass sich der Nukleonenspin *nicht* trivial aus den Spins der drei Quarks zusammensetzt, sondern vielmehr der Formel

$$s_N = \frac{1}{2} = \Delta q + L_q + \Delta G + L_G \tag{0.1}$$

mit den Spinbeiträgen der Quarks ( $\Delta q$ ), Gluonen ( $\Delta G$ ) und den jeweiligen Bahndrehimpulsen ( $L_q$ und  $L_G$ ) gehorcht. Es stellte sich heraus, dass neben diesen vier Beiträgen auch die spontane Entstehung und Vernichtung von Quark-Anti-Quark-Paaren und deren kurzzeitige Wechselwirkung über die mit dem Spin 1 behafteten Gluonen ebenfalls zum Gesamtspin beiträgt. Der Anteil am Gesamtspin von  $\Delta q$  liegt schließlich nur bei 25 bis 38 % (vergleiche [BWW08]). Dieser nicht erwartete Wert war der Auslöser für die so genannte Spinkrise der Kernphysik und Motivation für zahlreiche weitere Experimente auf diesem Gebiet.

Ein Parameter dieser Doppelpolarisationsexperimente ist die Zählratenasymmetrie  $A_z$ , nämlich ein Verhältnis der Spinanzahl bei paralleler  $(N_+)$  und antiparalleler  $(N_-)$  Ausrichtung von Strahl- und Targetspins:

$$A_z = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \tag{0.2}$$

Die mehrheitliche Ausrichtung von Kernspins I in einer bevorzugten Richtung, häufig der z-Richtung, nennt man Kernspinpolarisation

$$P_z = \frac{\langle I_z \rangle}{I}.\tag{0.3}$$

Lässt man die weiteren Größen Strahlpolarisation  $P_S$ , Targetpolarisation  $P_T$  und Dilutionfaktor f, das heißt das Verhältnis von polarisierbaren Targetnukleonen zur Gesamtzahl der Targetnukleonen, in die Gleichung der Zählratenasymmetrie einfließen, erhält man

$$A \propto \frac{1}{f P_S P_T} A_z. \tag{0.4}$$

Die für die Genauigkeit der Messung relevante Messdauer setzt sich zusammen als

$$t \propto \left(\frac{1}{fP_S P_T}\right)^2. \tag{0.5}$$

Es ist offenkundig, dass die exakte Messung der Polarisationen zusammen mit einer möglichst großen Sättigung des Targetmaterials mit polarisierbaren Kernen aufgrund der quadratischen Abhängigkeit einen großen Einfluss auf die Genauigkeit der Messung haben.

Als Gütefaktor (*figure of merit*, FOM) für die Polarisierbarkeit beispielsweise eines Targets kann die folgende Gleichung angegeben werden:

$$FOM = P_T^2 f^2 \varrho \kappa \tag{0.6}$$

Hier sind  $\varrho$  die Dichte des Target<br/>materials und  $\kappa$  der Füllfaktor der Targetzelle.

Für die Spinuntersuchung an Nukleonen ist also die Messung von Polarisationen von Wichtigkeit.

Hierfür wird die seit mittlerweile 65 Jahren verfügbare Kernspinspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR) eingesetzt. Die Analyse der Signale wird hardwareseitig in vielen Experimenten von einem so genannten NMR-Modul ausgeführt, das unmittelbar nach dem für die NMR benötigten Schwingkreis im Versuchsaufbau folgt. Seit Jahrzehnten ist dieses NMR-Modul das *Liverpool Q-meter Module*.

Es werden allerdings keine Module mehr gebaut, und in der gleichen Weise wie das Modul sind auch diverse elektronische Ersatzteile nicht mehr verfügbar. Dies zeigt den Bedarf nach einem neuen NMR-Modul auf, das in Lage ist, Leistung und Genauigkeit in der Weise wie das Liverpool *Q*-Meter zu bieten. Ein Neubau bietet auch die Gelegenheit, die Erkenntnisse im Einsatz der Module bei Polarisationsmessungen in sinnvolle Modernisierungen einfließen zu lassen.

Dies wird in der vorliegenden Arbeit dokumentiert.

# Kapitel 1 Theoretische Grundlagen

Im Jahr 1921 entdeckten die Studenten Otto Stern und Walter Gerlach eine Ablenkung von Silberatomen beim Flug durch ein senkrecht zur Trajektorie orientiertes, inhomogenes Magnetfeld. Äquivalente Anzahlen der Silberatome trafen mit einer – vom Betrag her – identischen Abweichung auf eine Glasplatte. Dieses Ergebnis implizierte die Existenz eines intrinsischen magnetischen Moments der Silberatome, das – wie später zu verstehen sein wird – auf den Spin zurückzuführen ist. Der Spin ist eine quantenmechanische Observable, das heißt eine messbare Größe. Im Vergleich zu anderen Observablen (beispielsweise Ort oder Impuls) allerdings besitzt der Spin kein Analogon in der klassischen Mechanik. Dennoch erfüllt er gewisse quantenmechanische Relationen, die einem klassischen Drehimpuls ähnlich sind. Daher soll dieser zunächst betrachtet werden.

# 1.1 Drehimpuls und Spin

In der Quantenmechanik kann jeder Observablen ein Operator zugeordnet werden. Ein dreidimensionaler Operator  $\hat{\vec{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$  wird dann als Drehimpuls bezeichnet, wenn er die Vertauschungsrelation

$$\begin{bmatrix} \hat{J}_i, \hat{J}_j \end{bmatrix} = \hat{J}_i \hat{J}_j - \hat{J}_j \hat{J}_i$$
$$= \imath \hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k \tag{1.1}$$

erfüllt, wobei  $\varepsilon_{ijk}$  der Levi-Civita-Pseudotensor und  $i, j, k \in \{x, y, z\}$  ist.

Aufgrund der Relation  $\left[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z\right] = 0$  mit dem Betragsquadrat  $\hat{\vec{J}}^2$  und der willkürlich ausgewählten z-Komponente  $\hat{J}_z$  des Drehimpulses folgt aus der Quantenmechanik, dass diese beiden Observablen gleichzeitig exakt messbar sind.

Durch Definition der Auf- bzw. Absteigeoperatoren

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y \tag{1.2}$$

und geschicktes Ausnutzen dieser lassen sich für die Eigenfunktionen  $|j, m_j\rangle$  der Drehimpulsoperatoren folgende Eigenwertgleichungen aufstellen:

$$\vec{J}^2 \mid j, m_j \rangle = \hbar^2 j \left( j + 1 \right) \mid j, m_j \rangle \tag{1.3}$$

$$\hat{J}_z \mid j, m_j \rangle = \hbar m_j \mid j, m_j \rangle \tag{1.4}$$

Für die Drehimpulsquantenzahlen j gilt

$$j = -j + N, \ N \in \mathbb{N}. \tag{1.5}$$

Damit nimmt j nur ganz- oder nur halbzahlige Werte an. Dieser Sachverhalt begründet zum Beispiel die Klassifizierung von Teilchen in Spin-1- bzw. Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen. Auch gehorchen diese zwei



Abbildung 1.1: Magnetisches Moment  $\vec{\mu}$  eines Elektrons -e, das sich mit dem Impuls  $\vec{p}$  auf einer Kreisbahn des Radius r bewegt. Das magnetische Moment ist antiparallel zum Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  orientiert.

Teilchensorten verschiedenen Statistiken, wie später zu sehen sein wird. Für die Magnetquantenzahlen  $m_j$  gilt

$$m_j = -j, \ -j+1, \ \dots, \ j-1, \ j,$$
 (1.6)

womit  $m_j$  für jedes j die verschiedenen Werte 2j + 1 annehmen kann. Dieser Sachverhalt ist wichtig für das Zustandekommen von Polarisation.

#### 1.1.1 Spin und magnetisches Moment

#### Magnetisches Moment des Elektrons

Bereits aus der klassischen Elektrodynamik lässt sich eine Abhängigkeit des magnetischen Moments eines geladenen Teilchens von seinem Drehimpuls ableiten.

Jedes sich in einem Bezugssystem bewegende Teilchen besitzt einen Bahndrehimpuls L. In der idealisierten Vorstellung des Bohrschen Atommodells bewegt sich das Elektron mit dem Bahndrehimpuls  $L = |\vec{r} \times \vec{p}| = m_e \omega_0 r^2$  auf einer Kreisbahn der Fläche  $A = \pi r^2 = \frac{\pi L}{m_e \omega_0}$ , wobei  $m_e$  die Masse des Elektrons und  $\omega_0$  die Kreisfrequenz bezeichnet. Der Kreisstrom beträgt  $I = \frac{q}{t} = -\frac{e\omega_0}{2\pi}$ .

Für das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  wird der gerichtete Flächeninhalt  $\vec{A}$  herangezogen, und man erhält (siehe Abbildung 1.1):

$$\vec{\mu}_{\text{Bahn}} = I\vec{A} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}.$$
(1.7)

Dieses bahnmagnetische Moment $\vec{\mu}_{\rm Bahn}$ lässt sich auf das durch den Spin des Elektrons evozierte magnetische Moment

$$\vec{\mu}_{\rm Spin} = -g_e \frac{e}{2m_e} \vec{S} = -g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$
(1.8)

übertragen, wobei  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  das Bohrsche Magneton bezeichnet. Der zusätzliche, korrigierende Faktor  $g_e$  wird als Landé-Faktor oder auch gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet. Die störungstheoretische Behandlung des Zeeman-Effektes (siehe Kapitel 2) zeigt den Wert  $g_e = 2$  für Elektronen

auf. Dies schlägt den Bogen zurück zum Stern-Gerlach-Versuch, der den Zeeman-Effekt experimentell darstellte.

Alternativ kann  $g_e$  auch über den nichtrelativistischen Grenzfall der Dirac-Gleichung im elektromagnetischen Feld hergeleitet werden. Die diese lösende Pauli-Gleichung, die stringent aus der Dirac-Gleichung und dem Hamilton-Operator in der Coulomb-Eichung und einem statischen externen Magnetfeld gefolgert werden kann, fordert die Existenz des Spins (mit den Eigenwerten  $s = \pm \frac{\hbar}{2}$ ) als fundamentale Eigenschaft des Elektrons und aller Fermionen. Weiterhin ist mit dem Spin  $\vec{S}$  das spinmagnetische Moment  $\vec{\mu}_{\text{Spin}}$  (Gleichung 1.8) verknüpft und der Landé-Faktor ist exakt  $g_e = 2$ . Für eine exakte Bestimmung von  $g_e$  sind allerdings quantenelektrodynamische Effekte wie Paarerzeugung und -vernichtung<sup>1</sup> zu berücksichtigen. Der berechnete Wert ist geringfügig größer als  $g_e = 2$ und wurde in Experimenten bestätigt.

#### Magnetisches Moment des Kerns

Im Gegensatz zum Spin des Elektrons lässt sich der Kernspin  $\vec{I}$  (also der Gesamtspin eine Kerns) nicht elegant aus einer einfachen theoretischen Betrachtung herleiten. In diesem Fall tragen sowohl die Bahndrehimpulse als auch die Spins der einzelnen Nukleonen zum Kernspin bei.

Wie im Fall des allgemeinen Drehimpulses J kann auch beim Kernspin I nur die Komponente der gewählten Vorzugsrichtung (die z-Komponente) gemessen werden.

Die magnetischen Kernquantenzahlen  $m_I$  erfüllen die Relation 1.6. Definiert man nun das Kernmagneton

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_P} \tag{1.9}$$

mit der Protonenmasse  $m_P$  und weiter – vollkommen analog zur Betrachtung des Elektrons – das magnetische Kernmoment

$$\vec{\mu_I} = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} \vec{I},\tag{1.10}$$

so erschließt sich unter der Prämisse, dass auch  $\mu_I$  nur in Vorzugsrichtung (z-Achse) beobachtet wird, der Maximalwert des kernmagnetischen Moments in Einheiten von  $\hbar$ 

$$\left|\vec{\mu_I}\right|_{\max} = g_I \mu_K I. \tag{1.11}$$

Allgemein soll das magnetische Moment  $\mu$  als die Maximalkomponente von  $\mu_z$  in Vorzugsrichtung und in Einheiten von  $\mu_K$  definiert werden:

$$\mu = \frac{\max\left(\mu_{z}\right)}{\mu_{K}} = \frac{1}{\mu_{k}} \frac{\left|\vec{\mu}\right| \max\left(j_{z}\right)}{\left|\vec{j}\right|} = \frac{g\mu_{K}}{\hbar} \frac{h\hbar}{\mu_{K}} = gj$$
(1.12)

#### 1.1.2 Spin und externe Magnetfelder

#### Larmorfrequenz

Für die Aufspaltung der Energieniveaus eines quantenmechanischen Ensembles ist die Larmorfrequenz  $\omega_L$  eine entscheidende Größe.

Das durch den Spin erzeugte magnetische Moment  $\mu$  eines Teilchens bedingt ein Verhalten äquivalent

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Paarerzeugung beschreibt die Umwandlung eines Photons mit einer Energie von mindestens E = 1022 keV in ein Elektron-Positron-Paar. Paarvernichtung bezeichnet den umgekehrten Vorgang.



Abbildung 1.2: Auf das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  des Spins  $\vec{s}$  wirkende Drehmoment  $\vec{T}$  bei Existenz eines äußeren magnetischen Feldes  $\vec{B}$ .

einem magnetischen Dipol. Ein äußeres, in z-Richtung orientiertes Magnetfeld  $\vec{B}$  bewirkt wie in Abbildung 1.2 dargestellt ein Drehmoment

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$
  
 $\left| \vec{T} \right| = \left| \vec{\mu} \right| B \sin \theta$  (1.13)

auf den Spin. Der Vorgang ist mit der Präzession eines Kreisels vergleichbar. Daher haben auch hier die Formeln

$$\vec{T} = \left| \vec{J} \right|$$
$$= J \sin \theta \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}$$
$$= J \sin \theta \omega_L \tag{1.14}$$

Berechtigung, und mit den Gleichungen 1.11 und 1.13 folgt

$$\omega_{e/K} = \frac{|\vec{\mu}| B}{J} = \frac{g\mu_{B/K}B}{\hbar}.$$
(1.15)

Hier ist  $\omega_e$  die Elektronen-Larmorfrequenz und  $\omega_K$  die Kernlarmorfrequenz. Man erkennt, dass die Larmorfrequenz einzig von der Stärke des externen Magnetfeldes  $B_z$  abhängt und nicht von  $m_j$ .

#### Zeeman-Effekt

Ein extern angelegtes Magnetfeld bewirkt eine Aufspaltung der Energieeigenwerte des beobachteten Ensembles (zum Beispiel eines Kern) in Unterniveaus. Um dies zu verstehen, betrachtet man den Hamilton-Operator (der Anschaulichkeit halber des Elektrons) im externen magnetischen Feld  $\vec{B}_{\text{ext}}$ . Unter Verwendung der Coulomb-Eichung entwickelt man hieraus einen ungestörten Anteil, der traditionell behandelt wird, und den Zeeman-Störoperator  $\hat{V}_Z$ , definiert als

$$\hat{V}_Z = -\frac{\imath\hbar e}{2m_e} \left(\vec{B}_{\text{ext}} \times \vec{r}\right) \cdot \vec{\nabla}.$$
(1.16)

Aus Lehrbüchern der Quantenmechanik (wie zum Beispiel [Fli05]) übernimmt man den Impulsoperator  $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}$  und den Drehimpulsoperator  $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$  und erhält

$$\hat{V}_Z = \frac{e}{2m_e} \hat{\vec{L}} \cdot \vec{B}_{\text{ext}}$$
$$= -\hat{\vec{\mu}}_L \cdot \vec{B}_{\text{ext}}.$$
(1.17)

Mit dieser letzten Gleichung, die auch im klassischen Fall gilt, ist die Äquivalenz von klassischer Betrachtung und quantenmechanischer Herleitung über Impuls- und Drehimpulsoperatoren gezeigt. Der schwache Zeeman-Effekt – dies ist der Fall für  $\vec{B}_{\text{ext}} \ll \vec{B}_{\text{int}}$  – fordert die Quantenzahlen n, l, j = l + s und  $m_j$ , wobei n die Hauptquantenzahl des nichtentarteten Energieniveaus und l die Drehimpulsquantenzahl ist.

Die Störungsrechnung nach 1. Ordnung sieht folgende Rechnung vor:

$$E_Z^1 = \left\langle n, l, j, m_j \mid \hat{V}_Z \mid n, l, j, m_j \right\rangle$$
(1.18)

Wie man zum Beispiel [Sch04] entnehmen kann, wird dies durch

$$E_Z^1 = \mu B_z m_j G \tag{1.19}$$

gelöst. Dabei wurde der allgemeine Landé-Faktor

$$G = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$
(1.20)

definiert, der – wie bereits in Abschnitt 1.1.1 erläutert – zum Beispiel  $G = g_e = 2$  für das Elektron ist.

Aus den Gleichungen 1.15 und 1.19 folgert man nun die Energie-Eigenwerte des Zeeman-Störoperators für Elektron  $E_e$  und Kern  $E_K$ :

$$E_e = g_e \mu_B m_s B_z = m_s \hbar \omega_e \tag{1.21}$$

$$E_K = -g_I \mu_K m_I B_z = -m_I \hbar \omega_K \tag{1.22}$$

Da der Kern aus positiven Elementarladungen +e zusammengesetzt ist, steht hier natürlich das negative Vorzeichen.

Es wurde also gezeigt, dass bei der Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes eine zusätzliche Abhängigkeit der Energiewerte von der Magnetquantenzahl auftritt. Man bezeichnet dies als Aufhebung der Energieentartung. Die auftretenden Unterniveaus werden als Zeeman-Niveaus bezeichnet. Der Energieabstand dieser ist

$$\Delta E = \hbar \omega_{e/K} = g_{e/I} \mu_{B/K} B_z. \tag{1.23}$$

Im Umkehrschluss kann bei Anwesenheit eines bekannten externen Magnetfeldes und durch Einstrahlung von Photonen bekannter Energie  $\hbar\omega$  auf die Probe der Landé-Faktor experimentell bestimmt werden.

Die klassische Größe der Larmorfrequenz erhält hier ein quantenmechanisches Analogon. Diese Verknüpfung wird in Abschnitt 2.1.3 anschaulicher, wenn die Larmorfrequenz in der Transformation von dem statischen zu dem rotierenden Koordinatensystem der Magnetisierungen auftritt.

#### Abschlussbemerkung

Die Tabelle 1.1 stellt die gemessenen Werte der in den vorigen Abschnitten erläuterten physikalischen Größen dar. Einige dieser Werte werden auch im Folgenden gehäuft auftauchen. Zu ihnen gehören

Teilchen / Isotop	J	$g=\gamma rac{\hbar}{\mu_{\mathrm{B/K}}}$	$\mu = gJ$	$\frac{\omega_L}{B} / \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$	$\omega_{L,2,5\mathrm{T}} \ / \ \mathrm{MHz}$
$e^-$	1/2	2,00232	1,00116	$28,\!2050$	70,0
p	1/2	$5,\!58569$	2,79285	$42,\!5770$	106, 4
d	1	$0,\!85744$	0,85744	$6,\!5359$	16,3
<sup>6</sup> Li	1	0,82205	0,82205	6,2661	15,7
$^{7}\mathrm{Li}$	3/2	$2,\!17096$	$3,\!25644$	$16{,}5482$	41,4
$^{13}\mathrm{C}$	1/2	$1,\!40482$	0,70241	10,7083	26,8
$^{14}N$	1	$0,\!40376$	$0,\!40376$	$3,\!0777$	$^{7,7}$
$^{15}N$	1/2	-0,56638	-0,28319	$4,\!3172$	10,8

Tabelle 1.1: Auflistung des Weges von Spin J und Landé-Faktor g zur Larmorfrequenz  $\omega_L$  für Elektronen  $(e^-)$ , Protonen (p), Deuteronen (d) und verschiedene Isotope.

zum Beispiel die Werte für die Larmorfrequenz bei einem typischen Magnetfeld von 2,5 T. Es sind dies also jene Frequenzen, bei denen Resonanzen in der Aufnahme von Polarisationssignalen zu erwarten sind.

Im Rest der Arbeit wird die Abkürzung

$$\hat{\mu} = g_{e/I} \mu_{B/K} \tag{1.24}$$

verwendet.

# **1.2** Polarisation

#### 1.2.1 Thermisches Gleichgewicht

Bei Präsenz eines externen Magnetfeldes  $\vec{B_0}$  sind die spinevozierten magnetischen Momente teilweise entlang des Magnetfeldes ausgerichtet. Bei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ist diese Ausrichtung entweder parallel oder antiparallel zum Feld. Der parallele Fall entspricht der Zeeman-Energie von  $E_m = +m\hbar\omega_L$ , der antiparallele entsprechend  $E_m = -m\hbar\omega_L$ .

Im thermischen Gleichgewicht, und nur hier, kann die Wahrscheinlichkeit p, das höhere oder tiefere Energieniveau m anzutreffen, durch die Statistik für identische und unterscheidbare (kanonisches oder Gibbs-Ensemble) Teilchen, die Boltzmann-Statistik, nach [Fli07] angegeben werden:

$$p(E_m) \propto \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right).$$
 (1.25)

Hier bezeichnet  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Es stellt sich also eine ungleiche Besetzung der einzelnen Zustände m ein. Daraus resultiert die Polarisation des Kernspins  $\langle P_z \rangle$ , die sich nach [SW85] durch

$$\langle P_z \rangle = \frac{\sum_{m=-I}^{I} m\hbar \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}{\sum_{m=-I}^{I} \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}$$
(1.26)

berechnet.

#### Hochtemperaturnäherung

Gleichung 1.26 bietet den Vorteil der gleichzeitigen Entwicklung der Exponentialfunktionen in Zähler und Nenner in Potenzreihen. Man erhält mit Gleichung 1.22

$$\langle P_{z} \rangle = \frac{\sum_{m=-I}^{I} m\hbar \left( 1 + \frac{\hat{\mu}mB_{0}}{k_{B}T} \right)}{\sum_{m=-I}^{I} 1 + \frac{\hat{\mu}mB_{0}}{k_{B}T}}.$$
(1.27)

Da $\sum_{m=-I}^{I}m=0$ ist, führt die weitere Rechnung auf

$$\langle P_z \rangle = \frac{\hat{\mu}\hbar I \left(I+1\right)}{3k_B T} B_0. \tag{1.28}$$

Dies ist eine Näherung, die gültig ist, wenn die Zeeman-Energie  $\hat{\mu}B_0$  des Systems viel kleiner als die thermische Energie  $k_BT$  ist.

Sie ist eine schnelle Reduzierung der Polarisation auf messbare Größen, die jedoch bei tiefen Temperaturen, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit auftreten, ihre Gültigkeit verliert.

#### Temperaturunabhängige Lösung

Eine Berechnung der natürlichen Polarisation, die auch für tiefe Temperaturen gültig bleibt, bietet die Brillouin-Funktion  $\mathcal{B}_J(x)$ , die die quantenmechanische Beschreibung eines Paramagneten ist. Mit dem Argument (für allgemeine Spins J)  $x = \frac{g\hat{\mu}JB_0}{k_BT}$  ist die Polarisation direkt gleich der Brillouin-Funktion zu setzen:

$$P = \mathcal{B}_J(x) \tag{1.29}$$

Die Brillouin-Funktion selbst ist laut [Kit04] definiert als

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right).$$
(1.30)

Es lassen sich jetzt die Polarisationen für Spin- $\frac{1}{2}$ - und Spin-1-Teilchen konkret angeben:

$$P_{\frac{1}{2}} = \tanh \frac{\mu B_0}{2k_B T} \tag{1.31}$$

$$P_1 = \frac{4 \tanh\left(\frac{\hat{\mu}B_0}{2k_BT}\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{\hat{\mu}B_0}{2k_BT}\right)}$$
(1.32)

Mit Hilfe dieser Gleichungen lässt sich die (natürliche) Polarisation eines Teilchenensembles für verschiedene Temperaturen und Magnetfelder angeben. Abbildung 1.3 kann der Polarisationsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur entnommen werden. Die Abbildung zeigt auch die wesentlich höhere Polarisationen von Elektronen gegenüber Nukleonen schon bei geringen Magnetfeldern und hohen Temperaturen. Selbst bei diesen ungünstigen Bedingungen stellt sich eine fast vollständige Elektronenpolarisation ein.

Es ist zu beachten, dass es sich hierbei um Polarisationen handelt, bei deren Vorliegen sich das System im thermischen Gleichgewicht (*thermal equilibrium*, TE) befindet.

Für Streuexperimente ist es erstrebenswert, hohe Protonen- bzw. Deuteronen-Polarisationen zu erreichen. Dies kann über eine Erhöhung des Magnetfeldes und eine Absenkung der Temperatur



Temperatur / K

Abbildung 1.3: Temperatur- und Magnetfeldverlauf der erreichbaren Polarisationen verschiedener Teilchenarten.

geschehen. Die Methode wird dementsprechend brute force genannt. Für Protonen kann erst bei sehr extremen Werten von T = 10 mK und B = 20 T eine Polarisation von 96,7 % (siehe [Hon67]) erreicht werden.

Für tatsächliche Messungen bei Streuexperimenten an Fixed Targets geeignet ist diese Verfahrensweise nicht, da zu hohe Magnetfeldstärken eine Ablenkung des Teilchenstrahls bewirken. Neben den immensen Aufwendungen für die Apparatetechnik steht die Aufbauzeit der Polarisation mit mehreren Wochen in keinem Verhältnis zum erzielten Erfolg.

#### 1.2.2 Dynamische Nukleonenpolarisation

Um die oben aufgeführten Schwierigkeiten bei Nukleonenpolarisationen zu überwinden, bedient man sich des eleganten Verfahrens der Dynamischen Nukleonenpolarisation (*dynamic nuclear polarisation*, DNP).

Die diamagnetischen Targetmaterialien werden mit paramagnetischen Zentren, nämlich freien Elektronen, dotiert. Da das gyromagnetische Moment von Elektronen wesentlich größer als das von beispielsweise Protonen ist ( $\frac{\gamma_e}{\gamma_p} \approx 657$ ), kann bei technisch leicht zu realisierenden Magnetfeldern von wenigen Tesla und Temperaturen um 1 K eine fast vollständige Elektronenpolarisation erreicht werden. Bei Einstrahlung von Mikrowellen in das vorliegende Teilchenensemble, deren Frequenz in der Nähe der Elektronen-Larmorfrequenz  $\omega_e = \gamma_e B_0$  liegt, kann die magnetische Orientierung und die hohe Polarisation der Elektronen durch Spindiffusion auf die Nukleonen übertragen werden. Zudem sind so auch negative Nukleonenpolarisationen erzielbar, wie später genauer erläutert wird. Die Übertragung der Elektronenpolarisationen auf die Nukleonen lässt sich durch zwei verschiedene Effekte erklären, den Solid State Effect und die Theorie der Equal Spin Temperature.

#### 1.2.3 Solid State Effect

Die Physik hinter dieser Möglichkeit erklärt der aufgelöste *Solid State Effect* (SSE), der in dieser Form zuerst im Jahr 1958 in [Jef60] beschrieben wurde.

Man betrachtet ein Ensemble von gekoppelten Elektron-Nukleon-Paaren. Alle Nukleonen besitzen den Spin  $\frac{1}{2}$ . Bei isolierten Paaren sind aufgrund der quantenmechanischen Auswahlregeln Übergänge zwischen den verschiedenen Niveaus nur für  $\Delta S_z = \pm 1$  und  $\Delta I_z = 0$  möglich (siehe [HW00]). Diese Übergänge werden durch die Einstrahlung von Mikrowellen mit einer Frequenz nahe  $\omega_e$  angeregt. Die ungestörten Zustände aus Elektronen- und Kernspin  $| m_s, m_I \rangle$ , nämlich  $| ++ \rangle$ ,  $| +- \rangle$ ,  $| -+ \rangle$ und  $| -- \rangle$ , müssen allerdings korrigiert werden, da das Elektron im Bezugssystem des Kerns ein magnetisches Feld  $B_S = \hbar \gamma_e \frac{1}{r^3}$  [GMR02] erzeugt. Der Korrekturterm liegt in der Größenordnung von

$$|q| \approx \frac{B_e}{B_0} \approx 10^{-4}.$$
 (1.33)

Durch diese Korrektur entstehen neue Energieniveaus, die in Abbildung 1.4 abgebildet sind. Es liegt nun auch eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit V für den gleichzeitigen Spinflip von Nukleon und Elektron vor, was vor der Korrektur noch ein "verbotener" Übergang war. Gemäß der Abbildung können also Photonen der Frequenzen  $\nu_e \mp \nu_N$  absorbiert werden. Diese so angeregten Niveaus relaxieren nach dem Spinflip eines Elektrons dann auf stabilere Energieniveaus. Durch die Wahl der Frequenzen  $\nu_e - \nu_N$  oder  $\nu_e + \nu_N$ , mit denen Mikrowellen eingestrahlt werden, wird ein stabiles Energieniveau dem anderen bevorzugt. So können positive  $(-\nu_N)$  oder negative  $(+\nu_N)$ Nukleonenpolarisationen erzeugt werden.

Mit den bereits in der Einleitung erwähnten Polarisationen für Elektronen  $(P_e)$  und Kerne  $(P_I)$  kann die Polarisationsrate angegeben werden:

$$\frac{dP_e}{dt} = -V(P_e - P_I) + \frac{1}{T_e}(P_{e,TE} - P_e)$$
(1.34)

$$\frac{\mathrm{d}P_I}{\mathrm{dt}} = \frac{N_e}{N_I} V \left( P_e - P_I \right) - \frac{1}{T_I} \left( P_I - P_{I,TE} \right).$$
(1.35)

Dabei bezeichnet  $T_{e/I}$  die Spin-Gitter-Relaxationszeiten von Elektronen- und Kernspins und das Subskript TE die jeweiligen Werte für TE-Polarisationen.

Um möglichst schnell einen hohen Wert für  $P_I$  einzustellen, muss also  $N_e \gg N_I$  (was nicht erfüllbar ist) und  $T_I \gg T_e$  sein, was zusammengefasst

$$\frac{N_I T_e}{N_e T_I} \ll 1 \tag{1.36}$$

ergibt. Dies ist wegen  $\frac{T_e}{T_I}$  erfüllt. Reduziert man die Gleichung wieder auf die Rate  $N_eV$ , mit der Elektronenspinflips auftreten, so erhält man

$$\frac{N_e}{N_I}T_I V \gg 1. \tag{1.37}$$

Die maximale theoretische Nukleonenpolarisation ist in diesem Fall nur durch die TE-Polarisation der Elektronen begrenzt.

Es ist ersichtlich, dass die Effizienz des SSE von den Austauschmöglichkeiten zwischen Elektronenund Nukleonenspins abhängig ist. Die Reichweite des Effekts ist auf  $|q|^2 \approx r^{-6}$  begrenzt, also extrem kurzreichweitig. Damit hängt die maximal erreichbare Nukleonenpolarisation empfindlich von der Anzahl der paramagnetischen Zentren (der Elektronen ab). Dies kann bei chemisch dotierten Proben über das Radikal, mit dem dotiert wird, und dessen Anteil an der Probe gesteuert werden. Erfahrungsgemäß liegt die beste Anzahldichte der Elektronen bei einigen  $10^{19} \frac{e^{-}}{cm^3}$ .

#### 1.2.4 Equal Spin Temperature

Für einige gebräuchliche Targetmaterialien wie beispielsweise Alkohole und Ammoniak versagt die vorgestellte Theorie des SSE. Für solche Materialien nähern sich beispielsweise die optimalen Frequenzen der eingestrahlten Mikrowellen mit steigender Polarisation immer weiter der Larmorfrequenz  $\nu_e$  an und liegen nicht mehr um  $\nu_N$  von ihr entfernt. Auch zeigen sie eine mit dem SSE nicht



Abbildung 1.4: Durch Mikrowelleneinstrahlung der Frequenz  $\nu_e \mp \nu_N$  induzierbare, "verbotene" Übergänge im SSE. Die gefüllten Pfeile am rechten Rand beschreiben die Orientierung der Elektronenspins, die leeren diejenige der Nukleonenspins. Die Energieabstände der einzelnen Niveaus sind durch  $h\nu_{e,N}$  gegeben.

zu erklärende, nicht-kollektive Relaxation der Kernspins.

Um für diese Materialien eine tragfähige Erklärung des Polarisationsaufbaus zu haben, soll im folgenden kurz die zugrunde liegende Theorie der *equal spin temperature* (EST) erläutert werden. Sie ist erstmals von Provotorov (aufgegriffen in [Gol70]) angeführt worden. Weiterführende Beschreibungen zur Theorie der Spintemperaturen sind bei [AP58] zu finden.

Für diese Theorie definiert man drei Wärmereservoirs, die unterschieden werden durch die Art, in der die Teilchen ihres Ensembles wechselwirken. Dies sind

- die Gitterwechselwirkung. Dem Gitter selbst wird die Temperatur  $\vartheta_G$  zugeordnet.
- die Zeemanwechselwirkung, charakterisiert durch die Temperatur  $\vartheta_Z$ . Sie legt mit der Stärke des externen Magnetfeldes die Boltzmannverteilung des Spinzustände fest. Im Gleichgewicht sind  $\vartheta_G$  und  $\vartheta_Z$  gleich. Eine Abweichung vom Gleichgewichtszustand kann im einfachsten Fall hervorgerufen werden durch eine Änderung des äußeren Feldes, wenn diese Änderung schneller geschieht als die Zeitkonstante für Spin-Gitter-Wechselwirkungen.
- die Spin-Spin-Wechselwirkung (oder Dipolwechselwirkung), beschrieben durch die Temperatur  $\vartheta_{SS}$ . Die Wechselwirkung der paramagnetischen Zentren untereinander bildet ein zusätzliches Energiereservoir. Die schon durch die Zeemanwechselwirkung aufgespalteten Linien werden so zusätzlich verbreitert. Ihre Energiebreite wird Dipolbreite  $\delta$  genannt (vergleiche Abbildung 1.5). Diese Dipolbreite entspricht der Linienbreite D der ESR-Linie. Die Temperatur kann auch negativ werden, was bedeutet, dass energetisch höhere Niveaus stärker besetzt sind als niedrigere. Eine positive Temperatur sagt die Umkehrung aus.

Tritt der oben beschriebene Fall ein, dass durch ein Absenken der äußeren Feldstärke Zeemanund Dipolenergie vergleichbar werden, so kann zwischen Zeeman- und Dipolwärmereservoir ein Energieaustausch stattfinden. Das Absenken der Feldstärke und damit der Magnetisierung geschieht adiabatisch und vermeidet damit einen verfrühten Energieaustausch mit dem System. Hierfür kann nach [GMR02] die Beziehung

$$\vartheta_{SS} = \vartheta_Z \approx \vartheta_G \frac{B_S}{B_0} \ll \vartheta_G \tag{1.38}$$



Abbildung 1.5: Theorie der Wärmereservoirs und der zugehörigen Besetzungszahlfunktionen in der EST-Theorie. System im thermischen Gleichgewicht (links), bei Kühlung des Dipolreservoirs (Mitte, positive Polarisierung) und bei Heizung des Dipolreservoirs (rechts, negative Polarisierung).

hergeleitet werden, in der  $B_0$  der Ausgangswert des äußeren Feldes und  $B_S$  das Feld des Systems ist.

Man kann hier schon festhalten, dass erstens  $\vartheta_Z$  und  $\vartheta_{SS}$  viel kleiner als die Gittertemperatur werden können und zweitens die Kühlung von den vorliegenden Magnetfeldstärken abhängt.

Durch die Einstrahlung eines rf-Feldes (radio frequency, rf) wird der Übergang vom bislang statischen zum dynamischen Fall vollzogen. Durch den Wechsel in ein rotierendes Koordinatensystem kann das linear polarisierte rf-Feld in zwei zirkular polarisierte Felder aufgespaltet werden, von denen eines aus Sicht der Spins verschwindet. Bei unmodulierter Feldstärke  $B_0$  und durch eine ständige Variation der Frequenz  $\omega$  des eingestrahlten rf-Feldes von 0 bis zur Elektronen-Larmorfrequenz  $\omega_e$ und zurück kann hier ebenfalls eine adiabatische Abkühlung erreicht werden, die jedoch allgemein nicht praktikabel ist. Die Abkühlung kann allerdings nicht-adiabatisch auch durch die Einstrahlung eines starken rf-Feldes mit einer Frequenz nahe  $\omega_e$  erreicht werden. Der Ansatz von Redfield (in [Red55]) behandelt die Fortentwicklung dieser Überlegungen für Flüssigkeiten.

In Fall (a) der Abbildung 1.5 liegt thermisches Gleichgewicht vor, während in den Fällen (b) und (c) ein rf-Feld mit einer Frequenz von  $\omega < \omega_e$  bzw.  $\omega > \omega_e$  anliegt.

Übergänge zwischen den Niveaus werden durch das rf-Feld induziert. Die Energieerhaltung wird durch zwei entgegengesetzte Spinflips (*flip-flop*) innerhalb der Zeemanbänder garantiert. Die Übergänge führen zu einer entsprechenden Kühlung oder Heizung des Dipolreservoirs. Ist  $\omega_I \approx D$ , so können das Kern-Zeemanreservoir und das Elektron-Dipolreservoir (da beide Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen sind) über die Hyperfeinwechselwirkung quantenmechanisch koppeln und einen Energieaustausch gewährleisten. Realisiert wird dies über einen simultanen, gegenläufigen Spinflip zweier Elektronen, an den der Spinflip eines Kernspins koppelt. Daher bleibt die Zeemantemperatur der Elektronen konstant, während diejenige der Kerne angehoben oder abgesenkt (das Reservoir geheizt oder gekühlt) werden kann. Effektiv resultiert dieser Prozess, der auch *thermal mixing* genannt wird, in einer Angleichung der Zeemantemperatur der Kerne an die Dipolwechselwirkungs-Temperatur.

Das Kühlen bewirkt eine positive Kernspinpolarisation, das Heizen eine negative.

Wenn die Dipolbreite  $\delta$  in der Nähe der Kernlarmorfrequenz liegt, besteht ein guter Wärmekontakt zwischen Kernzeeman- und Dipolreservoir. Dies fördert das Erreichen hoher Temperaturen. Da  $\delta$  mit der ESR-Linienbreite D übereinstimmt, kann über ESR-Messungen die Eignung von Probenmaterialien für die dynamische Nukleonenpolarisation festgestellt werden.

# Kapitel 2

# Kernmagnetische Resonanz

Nach den einführenden allgemeinen und theoretischen Kapiteln nähert sich dieses Kapitel mit den Grundlagen der NMR dem Kern der Arbeit.

Die kernmagnetische Resonanz (*nuclear magnetic resonance*, NMR) ist eine Methode, die Wechselwirkung einzelner Kerne in einem Probenmaterial zu untersuchen. Durch fortentwickelte Techniken erreicht sie in benachbarten naturwissenschaftlichen Bereichen (Biologie, Chemie) auch strukturauflösenden Charakter. Sie wurde in der allgemeingültigen Fassung 1945 unabhängig voneinander von Bloch und Purcell auf Basis der Arbeit [RZMK38] von Rabi beschrieben (vergleiche hierzu die Originalarbeiten [Blo46] und [PTP46]).

Grundsätzlich beruht sie auf der Ausrichtung magnetischer Dipolmomente des Kerns durch ein äußeres Magnetfeld und die resonanzartige Zerstörung dieser Ausrichtung über ein weiteres, allerdings hochfrequentes Magnetfeld. Sie hat damit denselben Grundgedanken wie die Elektronenspinresonanz (*electron spin resonance*, ESR) für die Atomhülle

Für NMR ist jedes Isotop eines Elements geeignet, dessen Kernspin nicht verschwindet  $(I \neq 0)$ . Die zwei fundamentalen Techniken der NMR sind die gepulste und die *cw*-NMR (*continuous wave*, *cw*). Das Mittel der Wahl in dieser Arbeit ist die *cw*-NMR, welches daher auch vorrangig beschrieben wird.

# 2.1 Magnetisierung

Im Folgenden soll das von außen angelegte magnetische Feld  $\vec{B}_0$  in Richtung der positiven z-Achse zeigen.

Die Magnetisierung eines Ensembles entsteht direkt durch die Polarisation der Kernspins. Ihr makroskopischer Vektor  $\vec{M}$  ist die Summe der magnetischen Einzelmomente  $\vec{\mu}_i$  pro Volumen V

$$\vec{M} = \sum_{i}^{n} \frac{\vec{\mu}_i}{V}.$$
(2.1)

Die z-Komponente  $M_z$  der Magnetisierung kann nun direkt durch die Polarisation im thermischen Gleichgewicht, die in Abschnitt 1.2.1 ausführlich berechnet wurde, ausgedrückt werden durch

$$M_z = \sum_{i}^{n} \frac{\mu_{iz}}{V} = N\gamma \langle P_z \rangle = N\gamma \frac{\gamma \hbar^2 I \left(I+1\right)}{3k_B T} B_0 = M_0.$$
(2.2)

Die Umwandlungen orientieren sich an [SW85]. Die Magnetisierung kann auch geschrieben werden als

$$M_0 = \frac{\chi}{\mu_0} B_0, \tag{2.3}$$

wobei die Suszeptibilität  $\chi$  für die in dieser Arbeit behandelte *Q*-Meter-Technik von essentieller Bedeutung ist, wie gezeigt werden wird.



Abbildung 2.1: Schematischer Versuchsaufbau eines polarisierbaren Targets bei Präsenz des statischen Magnetfeldes  $\vec{B}_0$  und des Wechselfeldes  $\vec{B}_{RF}$ .

#### 2.1.1 Resonanzabsorption

Die mit der NMR-Technik untersuchten Isotope absorbieren Photonen eines rf-Wechselfeldes  $\vec{B}_{\rm RF}$  resonant, das zusätzlich und senkrecht zum Feld  $B_0$  angelegt wird (siehe Abbildung 2.1). Dies bedeutet, dass im thermischen Gleichgewicht aufgrund der ungleichen Besetzung der Unterzustände (siehe Boltzmann-Verteilung 1.25) die Zustände niederer Energie häufiger ein Photon der passenden Energie (das heißt der passenden Larmorfrequenz) absorbieren. Durch das "Abstimmen" von  $\vec{B}_{\rm RF}$ , also das Abtasten um die erwartete Larmorfrequenz herum, wird diese gefunden. Das Ergebnis manifestiert sich entweder als Induktion in einem zweiten Schwingkreis (Bloch-Methode) oder als Absorption im Primärkreis (die hier verwendete Purcell-Methode).

Ein zweidimensionales Hochfrequenzfeld in der x-y-Ebene der Form  $\vec{B}_{\rm RF}$  kann dargestellt werden als

$$\vec{B}_{\rm RF} = 2\vec{B}_1 \cos\left(\omega t\right). \tag{2.4}$$

Dieses Feld wird bei der Transformation in das rotierende Koordinatensystem wieder benötigt. Zusammen mit dem statischen Feld  $B_0$  in z-Richtung erhält man das gesamte äußere Feld

$$\vec{B} = B_1 \cos\left(\omega t\right) \hat{e}_x + B_1 \cos\left(\omega t\right) \hat{e}_y + B_0 \hat{e}_z.$$

$$(2.5)$$

#### 2.1.2 Bloch-Gleichungen

Die Bloch-Gleichungen stellen die klassische Behandlung der Kernspinresonanz dar. Sie bieten eine stringente und notwendige Herleitung der mathematischen Formeln für die konkrete Polarisationsberechnung.

Der Ausgangspunkt ist die Einstellung der Magnetisierung  $\vec{M}$  des Kernspinensembles durch das äußere Magnetfeld  $B_0$ .

#### Bewegungsgleichung

Klassisch erfährt ein magnetisches Moment  $\vec{m} = \vec{M}V$  ein Drehmoment durch ein äußeres Magnetfeld  $\vec{B}$ . Der Gesamtdrehimpuls verändert sich zu

$$\frac{\mathrm{d}\vec{J}}{\mathrm{d}t} = V\vec{M}\times\vec{B}.\tag{2.6}$$

Da  $\vec{M} = \gamma \frac{\vec{J}}{V}$  ist, verändert sich der obige Ausdruck zu

$$\frac{\mathrm{d}\vec{M}}{\mathrm{d}t} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}\right). \tag{2.7}$$

Diese freie Bewegungsgleichung kann interpretiert werden als Präzession der Magnetisierung  $\vec{M}$  um das Magnetfeld  $\vec{B}$  mit der Präzessionsfrequenz  $\omega_L = -\gamma B$ .

#### Relaxationszeiten

Befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht, so ist die Magnetisierung vollständig parallel zum externen Magnetfeld (im vorliegenden Fall also entlang der z-Achse) ausgerichtet:

$$M_x = M_y = 0$$
  

$$M_z = M_0$$
(2.8)

Erfolgt eine kurzzeitige Variation externer Parameter (beispielsweise das Anlegen des rf-Wechselfeldes), so strebt das System nach dem Abbruch der Störung den Rückgang in die Werte des thermischen Gleichgewichts an. Dies ist charakterisiert durch zwei Relaxationszeiten, die von Bloch im folgenden Ansatz eingeführt wurden:

$$\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_x}{T_2} \tag{2.9}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_y}{T_2} \tag{2.10}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$
(2.11)

 ${\cal T}_1$  und  ${\cal T}_2$  sind die erwähnten Relaxationszeiten, wobei

- $T_1$  longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit genannt wird. Sie ist die charakteristische Zeit, in der das Gitter während einer Rückkehr in das thermische Gleichgewicht Energie aus dem Kernspinensemble aufnimmt oder an dieses abgibt.
- $T_2$  als transversale oder Spin-Spin-Relaxationszeit bezeichnet wird.

Wenn bei einer Betrachtung des Kernspinensembles alle Kernmomente in eine bestimmte Richtung (zum Beispiel in x-Richtung) zeigen, so werden diese mit Fortdauer der Betrachtung präzedieren. Da die Kernmomente untereinander unterschiedliche Präzessionsfrequenzen haben, sind sie nach einer gewissen Zeit nicht mehr phasengleich. Diese Zeit, die deswegen auch Phasenrelaxation genannt wird, ist  $T_2$ .

Die Bloch-Gleichungen ergeben sich aus der Kombination der Bewegungsgleichung 2.7 mit dem Ansatz 2.9 - 2.11 zu

$$\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_x - \frac{M_x}{T_2} \tag{2.12}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_y + \frac{M_y}{T_2} \tag{2.13}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}.$$
(2.14)

#### 2.1.3 Rotierendes Koordinatensystem

Um die Lösungen der Bloch-Gleichungen zu finden, wird das System in einem mit der Frequenz  $\omega_L$  des rf-Wechselfeldes um die z-Achse präzedierenden Koordinatensystem betrachtet. Alle Größen in diesem System (x', y' und z') sollen gestrichen sein. Gemäß der Definition ist die Magnetfeldkomponente  $B_1$  fest.



Abbildung 2.2: Orientierung des effektiven Magnetfeldes  $\vec{B}_{\text{eff}}$ , dargestellt durch die Vektorsumme von  $\vec{B}_0$  und  $\vec{B}_1$ .

Der Zeitableitungsoperator transformiert wie folgt vom Labor- in das rotierende Koordinatensystem:

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{lab}} = \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \vec{\omega} \times\right)_{\mathrm{rot}}$$
(2.15)

Hier ist  $\omega$  die Kreisfrequenz der Rotation. Für die Bewegungsgleichung 2.7 erhält man also die Transformation

$$\left(\frac{\mathrm{d}\vec{M}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rot}} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_{\mathrm{lab}} - \left(\vec{\omega} \times \vec{M}\right)_{\mathrm{rot}}$$
(2.16)

$$= \gamma \left( \vec{M} \times \vec{B}_{\text{eff}} \right), \qquad (2.17)$$

wobei  $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$  als effektives Magnetfeld – ein virtuelles Magnetfeld, das die Wirkung des externen Feldes mit dem Effekt des rotierenden Koordinatensystems zusammenfasst – definiert wurde. Der Vorzeichenwechsel tritt in der Kommutation von  $\vec{\omega}$  und  $\vec{M}$  im Vektorprodukt auf. Wird die Amplitude des rf-Wechselfeldes  $B_1$  willkürlich in x'-Richtung gelegt, so kann vektoriell das effektive Feld geschrieben werden als

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right)\hat{e}_z + B_1\hat{e}_{x'}.$$
(2.18)

Durch diese Transformation ist das  $B_1$ -Feld zeitunabhängig geworden. Die Struktur der Bewegungsgleichung ist äquivalent derer der freien Bewegungsgleichung 2.7. Dementsprechend ist die Lösung wiederum eine Präzession – in diesem Fall der Magnetisierung um das effektive Magnetfeld  $B_{\text{eff}}$ (siehe Abbildung 2.2).

Ist die Anregungsfrequenz  $\omega = \omega_{L0} = -\gamma B_0$ , so verschwindet die z-Komponente des Magnetfeldes. Daher präzediert die Magnetisierung in diesem Fall um die x'-Achse.

Nach Berücksichtigung der Relaxationsterme und mit der Definition

$$\omega_0 = \omega_{L0} = -\gamma B_0 \tag{2.19}$$

$$\omega_1 = \omega_{L1} = -\gamma B_1 \tag{2.20}$$



Abbildung 2.3: Transformierte Magnetisierungen  $M_{x,y,z'}$  im rotierenden Koordinatensystem.

ergeben sich die Bloch-Gleichungen im rotierenden Koordinatensystem

$$\frac{\mathrm{d}M_{x}'}{\mathrm{d}t} = (\omega - \omega_{L0}) M_{y}' - \frac{M_{x}'}{T_2}$$
(2.21)

$$\frac{\mathrm{d}M_{y}'}{\mathrm{d}t} = -\left(\omega - \omega_{L0}\right)M_{x}' - \omega_{L1}M_{z}' - \frac{M_{y}'}{T_{2}}$$
(2.22)

$$\frac{\mathrm{d}M_z'}{\mathrm{d}t} = \omega_{L1}M_y' - \frac{M_z' - M_0}{T_1}.$$
(2.23)

Dieses System gekoppelter Differentialgleichungen reduziert sich auf drei algebraische Gleichungen, wenn die Änderungen im System langsam genug ablaufen, dass

$$\frac{\mathrm{d}M_x'}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}M_y'}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}M_z'}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{2.24}$$

angenommen werden kann. Die analytischen Lösungen sind in diesem Fall

$$M_{x}' = \frac{(\omega - \omega_{L0}) \gamma B_1 T_2^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_{L0})^2 T_2^2} M_0$$
(2.25)

$$M_{y}' = \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_{L0})^2 T_2^2} M_0$$
(2.26)

$$M_{z}' = \frac{1 + (\omega - \omega_{L0})^2 T_2^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_{L0})^2 T_2^2} M_0.$$
(2.27)

Mit diesen Gleichungen sind die grundlegenden Voraussetzungen geschaffen, um eine Probe mittels cw-NMR zu untersuchen.

Die Form des Terms für  $M_x'$  ist einem Dispersionssignal äquivalent.  $M_x'$  selbst ist das Signal, das in Phase zum rotierenden  $B_1$ -Feld beobachtet wird.  $M_y'$  ist ein Absorptionssignal und wird um 90° zu  $B_1$  phasenverschoben gemessen (siehe Abbildung 2.4). Die Reduzierung dieser Werte auf messbare Größen ist Inhalt des nächsten Abschnitts.

## 2.2 Polarisationsmessung

Um aus den im vorhergehenden Abschnitt hergeleiteten Größen eine Aussage über die Polarisation zu treffen, wird der Zusammenhang der Magnetisierungen zu den Magnetfeldern hergestellt.



Abbildung 2.4: Absorptives  $(\chi'')$  und dispersives  $(\chi')$  Signal als Lösung der transformierten Bloch-Gleichungen.

Ist man in der Lage, dispersiven und absorptiven Anteil des Schwingkreissignals gleichzeitig aufzunehmen, kann daraus der Betrag der Magnetisierung  $\vec{M}_{\perp}$  senkrecht zum Feld  $\vec{B}_0$  berechnet werden:

$$M_{\perp} = \sqrt{M_x'^2 + M_y'^2} \tag{2.28}$$

Die Phase gegenüber  $\vec{B}_1$  ist

$$\tan \phi = \frac{M_y'}{M_{x'}'} = \frac{1}{T_2 \left(\omega - \omega_{L0}\right)}.$$
(2.29)

Im Folgenden wird ein Übergang in die komplexe Darstellung vollzogen. Man definiert  $\underline{M}$  durch

$$\underline{M} = \left(M_x' + \imath M_y'\right) \exp\left(\imath \omega t\right) \tag{2.30}$$

als komplexe Magnetisierung,  $\underline{B}$  mit

$$\underline{B} = B_1 \exp\left(\imath \omega t\right) \tag{2.31}$$

als komplexes Magnetfeld und die komplexe dynamische Suszeptibilitä<br/>t $\underline{\chi}\left(\omega\right)$ 

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - \imath \chi''(\omega). \qquad (2.32)$$

Hieraus ergibt sich in Analogie zu2.3

$$\underline{M} = \frac{\underline{\chi}(\omega)}{\mu_0} \underline{B}.$$
(2.33)

Die komplexen Werte von Magnetfeld (<u>B</u>) und Magnetisierung (<u>M</u>) sind also einander proportional mit der Proportionalitätskonstanten  $\chi(\omega)$ .

Die Impedanz der im Schwingkreis verwendeten Spule ist

$$Z_L = \imath \omega L_0 + R, \tag{2.34}$$

$$Z(\omega) = \iota\omega L_0 \left( 1 + 4\pi\eta \underline{\chi}(\omega) \right) + R$$
  
=  $\iota\omega L_0 \left( 1 + 4\pi\eta \left( \chi' - \iota\chi'' \right) \right) + R$   
=  $\iota\omega L_0 \left( 1 + 4\pi\eta\chi' \right) + \omega L_0 4\pi\eta\chi'' + R.$  (2.35)

Die Größe $\eta$ ist der so genannte Füllfaktor, der von Spulenvolumen und Targetmaterial beeinflusst wird.

Die Schreibweise der letzten Gleichung hat den Vorteil einer Trennung von reellem (induktivem bzw. absorptivem) und imaginärem (Ohmschem bzw. dispersivem) Anteil. Durch die Verwendung eines elektronischen Bauteils, das *nur* den absorptiven Anteil des Signals ungefiltert passieren lässt, kann  $\chi''$  bzw.  $M_y'$  bestimmt werden. Es genügt dann noch, einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Leistungsabsorption, in der  $\chi''$  vorkommt, und der Polarisation P zu zeigen, um die Polarisation als messbare Größe bestimmen zu können.

Die messbare Größe der durchschnittlichen Leistungsaufnahme bzw. des durchschnittlichen Leistungsverlustes in der Spule lässt sich darstellen als

$$\overline{\dot{E}_{\rm abs}} = \frac{1}{2} I_S^2 \operatorname{Re}\left(Z\left(\omega\right)\right) \tag{2.36}$$

$$= \frac{1}{2} I_S^2 \omega L_0 \cdot 4\pi \eta \chi''(\omega) + \frac{1}{2} I_S^2 R, \qquad (2.37)$$

wobei  $I_S$  der Spulenstrom ist.

Für die Dipolübergänge im Spinsystem gilt die Übergangsenergie  $\Delta E = \hbar \omega$ . Die Übergangswahrscheinlichkeit  $p_{\pm}(\omega)$ , die sich aus dem entsprechenden Matrixelement für dieses Zwei-Niveau-System ablesen lässt, ist für Anregung und Abregung gleich. Definiert man die Besetzungszahldifferenz  $n = N_2 - N_1$ , so gilt für die Leistungsaufnahme des Spinsystems

$$\dot{E}(\omega) = \dot{n}\hbar\omega = 2p_{\pm}\hbar\omega n. \tag{2.38}$$

Integriert man dies über den Bereich der Absorption, das heißt über die Resonanzlinie, und ersetzt  $p_{\pm}$  entsprechend [PF72], so erhält man

$$\dot{E}_{\rm abs} = \frac{\pi}{\mu_0} \hbar \omega \gamma^2 B_1^2 P. \tag{2.39}$$

Dies ist der geforderte Zusammenhang zwischen Leistungsabsorption und Polarisation.

Die gemessene Größe ist die im Schwingkreis herrschende Spannung. Eine Integration über den Bereich der Resonanzlinie liefert von Gleichung 2.37 ausgehend einen messbaren Wert für die Polarisation gemäß

$$P = c \int_{0}^{\infty} \chi'' d\omega \approx c \int_{\Delta\omega} \chi'' \delta\omega.$$
(2.40)

Der Proportionalitätsfaktor c wird gefunden, indem für das vorliegende Target im thermischen Gleichgewicht bei bekannter Temperatur und bekanntem Magnetfeld die Fläche  $A_{\rm TE}$  unter dem Absorptionssignal bestimmt wird. Nach dieser Kalibrierung kann auch im Modus der DNP mit der berechenbaren TE-Polarisation  $P_{\rm TE}$  die dynamische Polarisation  $P_{\rm dyn}$  bestimmt werden nach der Formel

$$P_{\rm dyn} = \frac{A_{\rm dyn}}{A_{\rm TE}} P_{\rm TE}.$$
 (2.41)

Das Frequenzintervall  $\Delta \omega$  beinhaltet die Frequenzen in unmittelbarer Umgebung der Resonanzfrequenz. Ein einzelner dieser Messvorgänge heißt Sweep.

Das Hintergrundssignal wird weit außerhalb der Resonanzfrequenz gemessen und nach erfolgreicher Messung von dieser abgezogen.

Da also die Polarisation mit der hier eingesetzten Technik über eine Änderung der Güte

$$Q = \frac{\omega L}{R} \tag{2.42}$$

des Schwingkreises gemessen wird, nennt man sie auch Q-Meter-Technik (quality factor Q, Güte). Der konkrete Aufbau einer Q-Meter-Apparatur wird im nächsten Kapitel erörtert.

## 2.3 Gepulste NMR

Ein in neuerer Zeit entstandenes Verfahren, das eine Alternative zur cw-NMR darstellt, ist die gepulste NMR. Wie der Name andeutet, wird hier nicht ein Sweep mit geringer Leistung zur Abtastung der Probe verwendet, sondern ein kurzer Puls  $\Delta t$  (im Bereich von Mikrosekunden) mit hoher Leistung (bis zu mehreren Watt) mit der Nukleonenlarmorfrequenz  $\omega_L$  in die Spule eingekoppelt. Die Gegebenheiten bei der gepulsten NMR sind analog zu den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen. Der Puls erzeugt auch hier ein Magnetfeld mit der Komponente  $\vec{B}_1$ , die senkrecht zu  $B_0$  ist. Die Pulsdauer  $\Delta t$  bestimmt den Winkel, den die Magnetisierung  $\vec{M}$  überstreicht, während sie aus der z-Orientierung ausbricht, zu

$$\alpha = \gamma B_1 \Delta t. \tag{2.43}$$

Die Bewegung ist also eine Präzessionsbewegung um  $\vec{B}_{\text{eff}}$ , die den Magnetisierungsvektor aus seiner Orientierung entlang der z-Achse in die x-y-Ebene dreht. Hierdurch entsteht eine zusätzlich Transversalmagnetisierung.

Nachdem der Puls abgeklungen ist, bleibt die Präzession um  $B_0$  zunächst erhalten, bevor sich der Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  wieder langsam als Folge des externen Magnetfeldes  $\vec{B}_0$  entlang der z-Achse orientiert. Die verbleibende Transversalmagnetisierung bewirkt in der NMR-Spule, die nun als Empfangsspule dient, die Induktion einer messbaren Wechselspannung. Dieses Phänomen wird FID (free induction decay) genannt. Die Transversalmagnetisierung zerfällt mit der Relaxationszeit  $T_2$ . Die Form der Wechselspannung ist deswegen diejenige einer gedämpften Schwingung (siehe Abbildung 2.5). Das aufgenommene Signal wird mit einer schnellen Fourier-Transformation (fast Fourier transformation, FFT) analysiert.

Für eine detaillierte Beschreibung der gepulsten NMR sei auf die ausführlicheren Arbeiten zu diesem Thema (wie zum Beispiel [Heß04], [Heß09], [Kam09]) verwiesen.

# 2.4 Quadrupolverbreiterung und Asymmetriemethode

Die beeinflussenden Größen für die Form des NMR-Signals sind die Spinart, die Gitterstruktur und die Polarisation der verwendeten Probe.

Für Isotope mit Kernspin  $I > \frac{1}{2}$  kann das Polarisationssignal durch die Quadrupolwechselwirkung zusätzlich verbreitert werden. Für den einfachsten Fall mit Kernspin I = 1 erwartet man eine Energieaufspaltung gemäß der Zeeman-Theorie in drei äquidistante Energieniveaus für die Unterniveaus m = -1, 0, 1 und damit gleiche Übergangsfrequenzen für  $\Delta m = \pm 1$ . In Festkörperproben, wie zum Beispiel D-Butanol, ND<sub>3</sub> (deuteriertes Ammoniak) oder Brenztraubensäure, beobachtet man einen zusätzlichen Effekt.



Abbildung 2.5: Free Induction Decay: Typische, mit der Zeit abklingende Signal-Amplitude der in der Spule induzierten Wechselspannung.

Kerne mit Spin  $I \ge 1$  können ein Quadrupolmoment besitzen. Liegt zudem ein elektrischer Feldgradient am Kernort vor, so wechselwirkt dieser mit dem Quadrupolmoment. Es entsteht eine Energieverschiebung, die störungstheoretisch in erster Ordnung zu

$$\Delta E_m = -\hbar\omega_0 m + \hbar\omega_q \left(3\cos^2\vartheta - 1\right) \left(3m^2 - I\left(I+1\right)\right) \tag{2.44}$$

berechnet werden kann und in Abbildung 2.7 gezeigt ist. Es bezeichnet hier  $\omega_0$  die Larmorfrequenz des Kerns,  $\vartheta$  den Winkel zwischen dem magnetischen Feld und der Richtung des Feldgradienten und  $\omega_q = \frac{1}{8\hbar} eQeq$  die so genannte Quadrupolfrequenz. Hier ist eQ der Wert des Quadrupolmoments und  $eq = \frac{\partial E}{\partial z}$  die Projektion des elektrischen Feldgradienten auf die Richtung des Feldgradienten. In der Folge sollen Kerne mit I = 1 (Deuteronen) betrachtet werden.

Die Formel für die Energieverschiebung impliziert eine Verschiebung der Unterniveaus in Abhängigkeit von  $\vartheta$  (siehe Abbildung 2.6). Man erhält für einen festen Winkel  $\vartheta$  zwei Resonanzfrequenzen, die die Beziehung

$$\omega_{\pm} = \omega_o \mp 3\omega_q \left(3\cos^2\vartheta - 1\right) \tag{2.45}$$

erfüllen. Da

$$0 \le \cos^2 \vartheta \le 1 \tag{2.46}$$

gilt, kann man Frequenzintervalle für die Übergänge auf

$$\omega_0 - 6\omega_q \le \omega_+ \le \omega_0 + \omega_q \tag{2.47}$$

$$\omega_0 + 6\omega_q \ge \omega_- \ge \omega_0 - \omega_q \tag{2.48}$$

einschränken. Diese maximal möglichen Frequenzen für Winkel $0 \le \vartheta \le \frac{\pi}{2}$ sind in Abbildung 2.7 zu sehen.

Bei isotroper Verteilung der Bindungen N nach

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\Omega} = \mathrm{const.} \tag{2.49}$$



Abbildung 2.6: Beiträge einzelner Molekülbindungen zum gesamten quadrupolverbreiterten Polarisationssignal bei D-Butanol (nach [Har02]).

mit dem Raumwinkele<br/>lement d $\Omega = \sin \vartheta d\vartheta$  folgt für die Dichte der Bindungen pro Winkel<br/>intervall

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\vartheta} \propto \sin\vartheta. \tag{2.50}$$

Aus dieser Proportionalität folgt ein theoretisches Maximum der Linienintensität bei  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$  und ein Minimum bei  $\vartheta = 0$ .

Man erhält also nach 2.48

$$\omega_{+,\max} = \omega_0 + 3\omega_q \tag{2.51}$$

$$\omega_{-, \max} = \omega_0 - 3\omega_q \tag{2.52}$$

und damit die Überlagerung dieser zwei Linien, wie sie in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Der Abstand der Spitzen hat also – bis auf Verbreiterungen der Linien durch dipolare Effekte – einen festen Wert, der daher ein Maß für die Stärke der Quadrupolwechselwirkung ist, das aus dem NMR-Spektrum ermittelt werden kann.

Über das Verhältnis der Intensitäten  $(I_+ \text{ und } I_-)$  der zwei Linien im Spektrum, die bei der Quadrupolverbreiterung an Kernen mit höherzahligem Spin entstehen, kann auch direkt die Polarisation bestimmt werden, ohne den Umweg über die Fläche unter der Linie zu wählen. Das Verhältnis der Spitzen wird als Asymmetrieparameter r gemäß

$$r = \frac{I_+}{I_-}$$
(2.53)

definiert.

Man kann zeigen, dass dann für die Vektorpolarisation

$$P_z = \frac{r^2 - 1}{r^2 + r + 1} \tag{2.54}$$

und für die Tensorpolarisation

$$P_{zz} = \frac{r^2 - 2r + 1}{r^2 + r + 1} \tag{2.55}$$



Abbildung 2.7: Veränderung der Spinniveaus bei Proben mit Quadrupolmoment in Abhängigkeit von  $\vartheta$ .

gilt. Für eine stringente Herleitung dieser Formeln sei auf ausführlichere Arbeiten zu diesem Thema verwiesen, wie etwa [Dul96], [Dul97] oder [Gre07].

Es sei erwähnt, dass die Praktikabilität dieser Methode immer von den am Anfang des Abschnitts erwähnten beeinflussenden Größen abhängt. So hat beispielsweise Lithiumdeuterid (<sup>6</sup>LiD) trotz eines Kernspins von I = 1 aufgrund seiner FCC-Gitterstruktur einen verschwindenden elektrischen Feldgradienten, sodass keine Aufspaltung der Linien zu beobachten ist.

# Kapitel 3 Liverpool NMR-Modul

In diesem Kapitel wird das Liverpool NMR-Modul ([Cou93]) beschrieben. Es bildet die Vorlage für die in dieser Arbeit präsentierte Neuentwicklung. Anhand des Liverpool-Moduls können alle Eigenschaften erörtert werden, die die Elektronik bei der Polarisationsmessung mittels cw-NMR leisten muss. Auch von daher ist es zweckmäßig, ihm ein eigenes Kapitel zu widmen.

# 3.1 Schwingkreis

Die Implementierung des Schwingkreises in den NMR-Aufbau hat spezielle Techniken zum Inhalt. Neben den verschiedenen Montierungen, die zuerst beschrieben werden, spielt auch die Auslegung des Stromkreises auf konstante Ströme oder konstante Spannungen eine Rolle.

# 3.1.1 Anschluss des Schwingkreises

Generell existieren für den Schwingkreis zwei mögliche Montierungen.

# Resonant Cable Circuit

Im konventionellen Aufbau (*resonant cable circuit*) befinden sich alle Komponenten des Schwingkreises außer der tatsächlichen NMR-Spule außerhalb des Kryostaten.

Die NMR-Spule ist mit dem Rest der Schwingkreises über ein  $\frac{\lambda}{2}$ -Kabel verbunden, das dementsprechend zum Schwingkreis gehört und dessen Impedanz deshalb berücksichtigt werden muss. Aus diesem Grund wird, trotz optimaler Anpassung der Kabellänge, die Abbildung der NMR-Spulenimpdanz nie vollkommen sein. Die Folge ist eine Mischung von ungewünschten Dispersionssignalen zu den aufgenommenen Realteilen. Außerdem wird die Leitfähigkeit aufgrund des sehr hohen Temperaturgradienten entlang des Kabels beeinflusst.

### Non-resonant Cable Circuit

Diese Mängel können durch die Montage aller passiven Komponenten  $(R_{\rm CC}, R_D \text{ und } C)$  in unmittelbarer Nähe der NMR-Spule im Kryostateinsatz beseitigt werden (*non-resonant cable circuit*). Die Kabelverbindung gehört in diesem Fall nicht zum Schwingkreis, wodurch auch diese Fehlerquelle eliminiert wird. Es können so vierfach ([Hau98]) bessere Signal-Rausch-Verhältnisse im Vergleich zur konventionellen Montage erzielt werden. Nachteilig wirkt sich allerdings die äußert aufwändige Montage der Komponenten am Kryostateinsatz aus. Zudem müssen sie eine gute Resistenz gegenüber tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern sowie generell kleine Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeiten aufweisen. Diese Anforderungen deuten den Aufwand und die Kosten an, die durch den Einsatz dieser Technik entstehen.

# 3.1.2 Art des Schwingkreises

Es existieren nach [CG80] zwei mögliche Arten, die Schwingkreise aufzubauen.



Abbildung 3.1: Beispiel eines Konstantstrom-Serienschwingkreises. Der zylinderförmige Probenbehälter befindet sich in unmittelbarer Nähe der Schwingkreisspule.

#### Serienschwingkreis

Dieser Schwingkreistyp ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Er definiert sich über die Anforderungen an seine Bauteile. Sie müssen folgende Kriterien erfüllen:

- Der Konstantstromwiderstand  $R_{CC}$  muss sehr viel größer als 50  $\Omega$  sein.
- Die Impedanz des gedämpften Schwingkreises muss sehr viel kleiner als  $R_{CC}$  sein.
- Die Eingangsimpedanz des Verstärkers  $R_i$  muss sehr viel größer als die Impedanz des gedämpften Schwingkreises sein.

### Parallelschwingkreis

Hier sind  $R_D$  und die Kapazität parallel angeordnet (vergleiche Abbildung 3.2). Die Kriterien sind:

- Die Impedanz des gedämpften Schwingkreises muss sehr viel größer als 50 $\Omega$ sein.
- $R_i$  muss sehr viel kleiner als die Impedanz des gedämpften Schwingkreises sein.

Die ersten beiden Kriterien des Konstantstrom-Serienschwingkreises können dergestalt erfüllt werden, dass die durch die Anordnung entstehenden Fehler vernachlässigbar sind.

Auf den Konstantspannung-Parallelschwingkreis sollte nur zurückgegriffen werden, wenn eine so große NMR-Spule verwendet werden muss, dass die Selbstresonanzfrequenz – bedingt durch Streukapazitäten – in der Nähe der Schwingkreis-Resonanzfrequenz liegt.

Das Liverpool NMR-Modul wurde für die Benutzung mit einem Konstantstrom-Serienschwingkreis konstruiert. Der Eingangswiderstand der Verstärker sollte wie bei Koaxialkabeln üblich bei 50  $\Omega$ liegen, was dementsprechend gute Ergebnisse für das Signal-Rausch-Verhältnis liefert.

### 3.1.3 Detektionsweise

#### Phasensensitive Detektion bei fester Abstimmung

Dies ist das Standardverfahren, für das insbesondere auch die Liverpool NMR-Box konstruiert wurde. Die Abstimmung wird durchgeführt, indem der Schwingkreis in Resonanz gebracht wird. Für diese Frequenz  $\omega_0$  wird der Phasenunterschied zwischen der Wechselspannung, die den Schwingkreis versorgt (in der Folge auch Referenzsignal genannt), und der Wechselspannung, die aus dem



Abbildung 3.2: Beispiel eines Konstantspannung-Parallelschwingkreises.

Schwingkreis aufgenommen wird (dem Schwingkreissignal), auf Null gebracht. Dies geschieht mit Hilfe eines außerhalb des NMR-Moduls verlaufenden Phasenkabels, das in seiner Länge variiert werden kann. Ist die Phasendifferenz zwischen den beiden Spannungen Null geworden, kann der rein absorptive Anteil des Signals (aufgenommen als Spannung) gemessen werden. Dieser Phasenanpassung verdankt die Detektionsweise ihren Namen.

Der offensichtliche Vorteil ist die einfache Einrichtung der Komponenten, sodass nach der einmaligen Abstimmung keine weiteren Veränderungen mehr vorgenommen werden müssen, und die Arbeit der Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses gewidmet werden kann.

Die Statik der Methode ist gleichzeitig auch ihr Nachteil. Nur für die exakte Resonanzfrequenz ist die Phasendifferenz genau 0. Dies bedeutet, dass bei einem Sweep über die Umgebung von  $\omega_0$  auch Teile des imaginären Anteils zum Signal hinzugemischt werden.

Die Hintergrundkurve bei der phasensensitiven Detektion hat, einer typischen Resonanzkurve entsprechend, die Form einer sehr steil verlaufenden Parabel (wie in Abbildung 3.3 dargestellt). Das eigentliche Probensignal findet sich bei korrekter Abstimmung am Extremum dieser Parabel. Die Tiefe der Parabel übersteigt also die Höhe des Signals um einige Größenordnungen und begrenzt die mögliche Verstärkung insbesondere für breite und kleine Signale.

#### Synchrone Resonanzabstimmung und synchrone Phasenabstimmung

Diese zwei Verfahren haben das Ziel, Polarisationssignale vor einer flachen Hintergrundkurve zu messen und damit die Nachteile der festen Abstimmung für kleine und breite Signale zu umgehen. Während des Sweeps über die NMR-Linie des Probenmaterials wird der Schwingkreis konstant auf die Resonanz abgestimmt (Resonanzabstimmung), oder die Phase  $\phi$  wird konstant gehalten (Phasenabstimmung). Durch diese Verfahren wird der Imaginärteil und insbesondere dispersive Zumischungen, die durch die Kabelverbindungen entstehen, komplett eliminiert. Einzelne systematische Fehler können nun nur noch durch Nichtlinearitäten im Realteil entstehen.

Die Resonanzabstimmung wird erreicht, indem der variable Kondensator im Schwingkreis durch eine so genannte Varicap-Diode ersetzt wird. Diese kann über eine Versorgungsspannung  $U_V$  auf verschiedene Kapazitäten eingestellt werden. Die Funktion  $U_V(\omega)$ , die die korrekte Spannung für die verlangte Frequenz berechnet, wird experimentell bestimmt.

Das ursprüngliche Liverpool NMR-Modul wurde mit einer derartigen Varicap-Diode nachgerüstet, sodass also nun auch auf diese Weise gemessen werden konnte. Ihr Schaltbild kann Abbildung 3.4 entnommen werden.

Eine Übersicht über die Verbesserungen, die mit der synchronen Resonanzabstimmung erzielt wurden, bietet [Hau98].



Abbildung 3.3: Auswirkungen der Länge des  $\frac{\lambda}{2}$ -Kabels auf die Tiefe der beobachteten Q-Kurven am Beispiel eines Deuteronensignals. Größere Längen bewirken tiefere Resonanzkurven (nach [Hau04]).



Abbildung 3.4: Schaltplan und Verbindungen der im Originalmodul integrierten Varicap-Diode.

# 3.2 Liverpool NMR-Modul

Die Leiterkarten des Liverpool NMR-Moduls sind in einer massiven Messingbox mit den Abmessungen  $270 \cdot 114 \cdot 30 \text{ mm}^3$  untergebracht. Messing wurde als Material gewählt, um eine gute elektromagnetische Abschirmung der Box zu gewährleisten.

## 3.2.1 Schwingkreis

Abbildung A2 im Anhang zeigt das Blockschaltbild des Liverpool NMR-Moduls.

Es ist zu erkennen, dass der Schwingkreis in die Box integriert ist, der Aufbau also ein *resonant* cable circuit ist.

Die Module selbst sind so ausgelegt, dass mehrere sequenziell betrieben werden können. Die momentan nicht ausgelesenen werden über den Schalter RS, der sich zwischen den beiden Konstantstromwiderständen  $R_{cc}$  (*constant current*, cc) befindet, geerdet, sodass keine störenden Induktionen auftreten.
# 3.2.2 HF-Teil

Der HF-Teil der originalen Liverpool-Box besteht aus verschiedenen Verstärkern (Gx) und Abschwächern (Ax), die neben einer absoluten Verstärkung auch eine Pegel- und Impedanzanpassung durchführen. Die Werte für die Bauteile können der Abbildung A2 im Anhang entnommen werden. In den Verlauf des Referenzsignals ist das bereits erwähnte Phasenkabel integriert. Das Referenzsignal verläuft weiter in einen Eingang eines angepassten Ringmischers (BRM, Typ SRA-1 in Abbildung A2).

Der zweite Eingang des BRM nimmt das vom Splitter S ausgehende Teilsignal des Schwingkreises auf. Die Theorie der Ringmischer wird in Kapitel 4 erörtert.

# 3.2.3 LF-Teil

Das andere vom Splitter S ausgehende Teilsignal wird in den niederfrequenten LF-Teil (*low fre-quency*) überführt. Dort wird durch den Diodendetektor DD die gesamte Amplitude detektiert, also sowohl das absorptive wie das dispersive Signal. Es folgen die niederfrequenten Operations-verstärker LFx, bevor Dioden- und BRM-Signal auf die Ausgänge gegeben werden.

Die zur Nachbearbeitung der Signale erforderliche Technik wird in Anhang A erläutert.

# Kapitel 4 Bochum NMR-Modul

Das Liverpool NMR-Modul verkörpert seit seiner Einführung bis heute das Standard-NMR-Spektrometer für die Polarisationsbestimmung in Festkörpertargets. Es wird allerdings nicht mehr produziert, was eine Motivation für die vorliegende Arbeit bietet. Nach wie vor sind Arbeitsgruppen auf funktionierende Module angewiesen, sodass es an der Zeit ist, einen Neubau des Moduls zu entwickeln. Diese Gelegenheit kann genutzt werden, alte elektronische Komponenten durch neue, leistungsfähigere zu ersetzen. Das Prinzip und die Anordnung der zentralen Komponenten sind jedoch erhalten geblieben. Es wurde Wert gelegt auf eine möglichst kleine Bauweise des Moduls, um die Positionierung im gesamten Messaufbau zu vereinfachen.

Nachdem im Jahre 2008 bereits ein Prototyp-Exemplar für den HF-Teil entstand (siehe hierzu [Phi08]), sollen in diesem Kapitel die Grundlagen für ein vollständiges Modul, das HF- und NF-Teil vereinigt, skizziert werden.

Es wird zunächst der Aufbau samt den elektronischen Komponenten im Detail beschrieben.

# 4.1 Elektronische Komponenten des HF-Teils

#### 4.1.1 Leiterkarte

Das Prototyp-Exemplar des HF-Teils verfügte über eine einlagige, nicht durchkontaktierte Leiterkarte. Um eine erhöhte Stabilität im Betrieb und die Möglichkeit der Produktion in Kleinserie zu gewährleisten, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine zweilagige und durchkontaktierte Leiterkarte umgestellt. Dies hat den Vorteil, den Abschwächer, die SMD (*surface mounted devices*) sind, flexibel anzubringen. Im Übrigen bietet eine Durchkontaktierung immer eine verbesserte vertikale Wärmeleitfähigkeit, was dazu beiträgt, die Dissipationswärme der Verstärker abzuführen.

Für die NF-Komponente wurde zunächst eine im Jahre 2006 von der hauseigenen Elektronikwerkstatt nach den Vorgaben der entsprechenden Komponenten des Liverpool-Moduls konstruierte Leiterkarte verwendet. Sie unterscheidet sich in ihrer Konfiguration nicht von der in Abschnitt 4.3. Da diese Karte störungsfrei betrieben werden konnte, wurden hier, außer einer Umgestaltung der Verbindungen nach außen, keine weiteren Modifikationen vorgenommen.

# 4.1.2 HF-Verstärker

Als Hochfrequenzverstärker werden zwei Modelle der Firma MiniCircuits verwendet. Dabei handelt es sich um die rauscharmen Modelle AMP-75+ und AMP-76+ mit einer Verstärkung von mindestens 19 respektive 26 dB. Die Wahl fiel auf diese Verstärker, da sie zum einen kaskadierbar sind und zum anderen eine gute Linearität über einen breiten Frequenzbereich aufweisen. Die Schwankungen in der Verstärkung bewegen sich im relevanten Frequenzbereich von 15 bis 220 MHz im Prozentbereich. Diese beiden Frequenzen liegen deutlich innerhalb der Grenzfrequenzen. Im Frequenzband liegt der Rauschpegel unter 3 dB, was ebenfalls eine Anforderung an die Verstärker war. Weitere re-



Abbildung 4.1: Schaltplan der HF-Karte.

levante Größen wie Richtwirkung und Stehwellenverhältnis<sup>1</sup>, das mit unter 1,4 noch gut ist, können der Tabelle C1 im Anhang entnommen werden.

Die Verstärker können mit Spannungen im Bereich von 12 bis 16 V betrieben werden, ohne Verluste in der Linearität hinnehmen zu müssen. Eine höhere Spannung als 15 V ist weder erforderlich noch empfehlenswert, da die Dissipationswärme bei diesen Spannungen überproportional ansteigt und eine zu hohe Belastung für die Bauteile darstellt, die laut Datenblatt bis maximal 85 °C betrieben werden dürfen.

#### 4.1.3 Abschwächer

Die Abschwächer, gleichfalls von MiniCircuits produziert, bieten ebenfalls eine gute Linearität im geforderten Frequenzband. Ihr Stehwellenverhältnis ist mit unter 1,1 fast optimal. Sie sind die einzigen verwendeten SMD (*surface mounted device*).

Auf der Leiterkarte werden Abschwächer mit einer Abschwächung von 4 dB (PAT-4) und von 5 dB (PAT-5) verwendet. Im Vergleich zum Modell von 2008 wurde der Abschwächer im Phasenteil der Leiterkarte von 10 dB auf eben jene 5 dB geändert, damit bei einem Eingangspegel von -4 dBm am Beginn des Phasenkabels (Anschluss "Phase-out" in Abbildung 4.1) außerhalb der Box ein Pegel von +7 dBm vorherrscht. Dieser in der Folge weiter verringerte Pegel ist für den LO-Eingang des

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Das Stehwellenverhältnis (*standing wave ratio*, SWR) ist ein Maß für die Leistungsanpassung zwischen zwei elektronischen Bauteilen. Es ist definiert durch das Verhältnis SWR =  $\frac{V+R}{V-R}$  aus vorlaufender (V) und rücklaufender (R) Effektivspannung auf dem Leiter. Im Idealfall keiner Reflexion (R = 0) wird SWR = 1. Ein "gutes" SWR ist bis SWR = 1,5 gegeben [MN97].



Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Mischers (nach [Maa92]).

Diodenringmischers vonnöten.

#### 4.1.4 Leistungsteiler

Im Modell von 2008 wurde im Phasenteil der Richtkoppler TDC-10-1+ der Firma MiniCircuits verwendet, um mit einem Verlust von 3 dB das Richtsignal des RF-Generators aufzuteilen. Es hat sich bei den ersten Modulen gezeigt, dass ein Leistungsteiler, obwohl prinzipiell für die Aufgabe geeignet, diese nicht zufrieden stellend löst. Es treten die in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Schwierigkeiten auf. Daher wird im aktuellen Modul wieder der Richtkoppler verwendet.

Als Splitter wird ein Leistungsteiler/Leistungsaddierer TSC-2-1+ von MiniCircuits zum Einsatz. Er weist im relevanten Frequenzbereich bei einem Verlust von unter 3,3 dB und einem guten Stehwellenverhältnis eine hohe Isolation auf.

#### 4.2 Diodenringmischer

#### 4.2.1 Prinzip

Wie bereits mehrfach erwähnt, ist der Diodenringmischer das zentrale Element des HF-Teils und damit des gesamten Moduls. Daher soll er explizit erläutert und seine Relevanz hervorgehoben werden.

Prinzipiell ist ein Mischer ein Multiplizierer (siehe Abbildung 4.2). Die zwei Eingänge werden mit LO (*local oscillator*) und RF (*radio frequency*) bezeichnet. In der einfachsten Form der Erläuterung sind die Signalformen an beiden Eingängen sinusförmig. Das Signal am referenziellen Eingang RF besitzt die Frequenz  $\omega_s$  und die zeitabhängige Amplitude A(t). Am LO-Eingang liegt ein unmodulierter Sinus mit der Frequenz  $\omega_p$  vor.

Aus diesen beiden Funktionen

$$F_s(t) = A(t)\cos(\omega_s t) \tag{4.1}$$

$$F_p(t) = \cos\left(\omega_p t\right) \tag{4.2}$$

resultiert die Multiplikation

$$F_{\text{mix}} = F_s \cdot F_p = A(t) \cos(\omega_s t) \cdot \cos(\omega_p t)$$
(4.3)

$$= \frac{A(t)}{2} \left[ \cos \left[ \left( \omega_s - \omega_p \right) t \right] + \cos \left[ \left( \omega_s + \omega_p \right) t \right] \right].$$
(4.4)

Dies ist die Funktionsweise eines idealen linearen Multiplizierers. Bei realen, nichtlinearen Mischern treten Oberschwingungen des LO-Signals der Frequenz

$$\omega_n = (\omega_s - \omega_p) + n\omega_p \tag{4.5}$$

und damit Beimischungen anderer Frequenzen als der gewünschten auf. Über ein Filter wie in Abbildung 4.2 kann das gewünschte Produkt gewonnen werden, ebenso wie aus dem Resultat 4.4 der Anteil der addierten Frequenzen herausgefiltert werden kann.

Das am Mischerausgang IF erhaltene Signal ist also proportional zum Kosinus der Phasendifferenz zwischen Referenzsignal und Schwingkreissignal. Wird diese über das verwendete Phasenkabel auf Null gebracht, erscheint ein Signal an IF, das proportional zum absorptiven Anteil ( $\chi''$ ) des Schwingkreissignals ist. Hierüber kann die Polarisation bestimmt werden.

# 4.2.2 Mischertypen

Der im Modul verwendet Mischer ist ein angepasster Mischer (*balanced mixer*). Im Gegensatz hierzu erscheinen bei nichtangepassten Mischern immer *beide* zu mischenden Frequenzen  $\omega_s$  und  $\omega_p$  an den Ausgängen des Mischers.

Für angepasste Mischer existiert nur eine geringe Anzahl von Typen: *singly balanced mixers*, die sich noch in 90°- und 180°-Hohlleitergabeln unterteilen lassen, und *doubly balanced mixers* in Sternoder Ringanordnung. Für die vorliegende Arbeit wird ein Doubly Balanced Mixer in Ringanordnung verwendet.

Ein Balanced Mixer hat gegenüber alternativen Mischertypen (wie zum Beispiel Ein-Dioden-Mischer) einige Vorteile. Es werden keine speziellen Bauteile, wie beispielsweise Diplexer, benötigt, um das LO-Signal in den Mischer einzukoppeln. Sie unterdrücken Störsignale und LO-Rauschen und sind auf einen weiten Leistungsbereich ausgelegt. Hier liegt allerdings auch ein Nachteil wie bereits oben erwähnt: Aufgrund eines recht hohen Verlustes muss der Pegel des Signals am LO-Eingang vergleichsweise hoch sein, damit der Mischer arbeiten kann. Der Pegel muss bei etwa +7 dBm liegen.

# Hohlleitergabel

Hohlleitergabeln (microwave hybrids) sind die fundamentalen Bestandteile von Mischern. Sie sind Viertore mit den folgenden Eigenschaften:

- Alle Tore sind angepasst angeglichen.
- Ein RF-Signal, das an einem Tor anliegt, wird leistungsgleich auf die mit diesem Tor verbundenen zwei Tore aufgeteilt (siehe Abbildung 4.3).
- Das übrige vierte Tor ist von diesem Vorgang isoliert.

Aus Abbildung 4.3 (b) wird zudem die namensgebende Phasenänderung des Signals für 90°- und 180°-Hohlleitergabeln deutlich. In einer 90°-Hohlleitergabel liegt immer eine Phasenverschiebung von 90° an den zwei Ausgangstoren vor, unabhängig davon, welches Tor das Eingangssignal aufnimmt. Für 180°-Hohlleitergabeln ist die Phasenverschiebung vom Eingangstor abhängig.

Die Tore 3 und 4 bei 180°-Hohlleitergabeln (4.3 (a)) werden auch  $\Sigma$ - bzw.  $\Delta$ -Tore genannt, da sie die Summe bzw. die Differenz der Signale an den Toren 1 und 2 darstellen. Dies macht man sich für den in dieser Arbeit beschriebenen Aufbau zunutze.

Die kritischen Parameter für Hohlleitergabeln und damit auch für Mischer sind Phasen- und Amplitudenabweichungen an den zwei Ausgangstoren (beeinflussen die Verlässlichkeit des Signals), die Verlustleistung (beträgt für ideale Hohlleitergabeln mindestens 3 dB) und das Stehwellenverhältnis.

# Singly Balanced Mixer

In Abbildung 4.4 sind die auf 90°- und 180°-Basis beruhenden Grundtypen dieser Mischerart dargestellt. Zwei Einzeldiodenmischer sind isoliert voneinander an zwei Tore der Hohlleitergabel angeschlossen. Die anderen Tore sind die Eingangssignale RF und LO.



Abbildung 4.3: Prinzipskizze der Funktionsweise von 180°-Hohlleitergabeln (a) und 90°-Hohlleitergabeln (b). Dargestellt sind die entstehenden Phasendifferenzen bei Stromfluss zwischen einzelnen Toren ([Maa92]).

Bei einem Singly Balanced Mixer wird *eine* der beiden zu mischenden Frequenzen  $\omega_s$  oder  $\omega_p$  unterdrückt. Die jeweils andere kann im Ausgangsspektrum gefunden werden. Balancierte Mischer weisen Eigenschaften auf, die bereits am einfachsten Beispiel des Singly Balanced Mixer erläutert werden sollen. Es sind dies die

• Orientierung der Dioden und der Einfluss auf die RF/LO-Phasen.

Die Phasen von RF und LO an den Dioden und insbesondere ihre Alternierung in den Hohlleitergablen zuvor haben einen wesentlichen Einfluss auf die Unterdrückung von parasitären Resonanzen und LO-Rauschen. Damit ist umgekehrt eine spezifische Orientierung der Dioden notwendig, um die ungewünschten Effekte zu unterdrücken und nicht fälschlicherweise das gewünschte Signal. Oft ist allerdings die erstrebenswerte Orientierung nicht gut zu realisieren, beispielsweise. wenn sie das Auftreten einer Gleichspannungskomponente (eines so genannten *DC offset*) ausschließt.

• Unterdrückung von AM-Rauschen.

Ideale angepasste Mischer unterdrücken durch Amplitudenmodulation des LO-Signals erzeugtes Rauschen (AM-Rauschen). In realen Mischern ist diese Unterdrückung durch Mischverluste begrenzt. Der Effekt gilt nur marginal für die in der NMR auftretenden Wellenlängen, sondern vornehmlich für Millimeterwellen, bei denen das AM-Rauschen dominant gegenüber Mischverlusten oder Diodenrauschen werden kann.

- Unterdrückung anderer Harmonischer. Bei der richtigen Wahl eines Mischers für das entsprechende System können angepasste Mischer andere harmonische Schwingungen als die gewünschte unterdrücken. Dies ist der vorrangige Grund, weswegen angepasste anstelle von Ein-Dioden-Mischern verwendet werden, die diese Qualität nicht aufweisen.
- Isolation von LO und RF.

Die Abschirmung von LO gegen RF ist notwendig, damit sich der LO-Eingang nicht mit sich selbst mischt. In Ausnahmefällen könnte bei einer mangelnden Abschirmung der Tore



Abbildung 4.4: Ausführungen eines Singly Balanced Mixer auf 180°- (a) und 90°-Basis (b). Die Phasendifferenzen orientieren sich an jenen der Hohlleitergabeln ([Maa92]).



Abbildung 4.5: Schaltplan eines Diodenringmischers mit den Dioden D1 bis D4, den Eingängen LO und RF sowie dem Ausgang IF ([Maa92]).

untereinander der Mischer wie eine Antenne wirken. In diesem Fall würde Leistung abgestrahlt, was zu vermeiden ist.

#### **Doubly Balanced Mixer**

In einem Doubly Balanced Mixer werden beide zu mischenden Frequenzen unterdrückt. An ihren Ausgangstoren lassen sich nur die beiden Mischfrequenzen  $\omega_s - \omega_p$  und  $\omega_s + \omega_p$  finden.

Doppelt angepasste Mischer findet man in kommerzieller Nutzung im Frequenzbereich zwischen 1 und 18 GHz ([Hof97]). Aufgrund ihrer sehr guten Breitbandeigenschaften – auch im Frequenzbereich unter 1 GHz – werden sie für die in dieser Arbeit beschriebenen NMR-Module verwendet.

Gegenüber einem Singly Balanced Mixer besitzen sie die Vorteile einer unabhängigen Abschirmung aller Tore gegeneinander, verbesserter Unterdrückung des LO-Rauschens und parasitärer Signale und unterdrücken harmonische Ober- oder Unterschwingungen. Demgegenüber steht nachteilig der Bedarf nach mindestens vier Dioden und zwei Hohlleitergabeln, einem größeren Pegel am LO-Eingang und eine größere Verlustleistung.



Abbildung 4.6: Alternative Darstellung eines Diodenringmischers, worin die Dioden D1 bis D4 als Schalter angesehen werden.  $Z_{\rm IF}$  ist der entstehende Wechselstromwiderstand (nach [Maa92]).

Für eine qualitative Beschreibung ist es legitim, die Dioden aufgrund ihrer Funktion als Schalter anzusehen, die von LO geschaltet werden. Der abgebildete Ringmischer – diese Anordnung gilt auch für den im Bochumer NMR-Modul verwendeten – besteht aus vier Dioden mit möglichst, soweit durch die Fertigung zugelassen, identischer Charakteristik und zwei Transformatoren (siehe Abbildung 4.5).

Das RF-Signal liegt an der Primärseite des ersten Transformators an, das LO-Signal an der Primärseite des zweiten. Der Abgriff in der Mitte der Sekundärseite des ersten RF-Transformators ist für die Zwischenfrequenz IF angelegt, jener der Sekundärseite des zweiten (LO) ist geerdet<sup>2</sup>.

Die Nummerierung der Tore der Transformatoren in Abbildung 4.5 soll sich an Abbildung 4.3 orientieren.

An der Last des Tors 3 herrscht keine Spannung vor. Die Polaritäten der Spannungen entlang 1 und 2 sind einander entgegengesetzt. Der mittlere Anschluss an der Sekundärseite kann als Erde angesehen werden, wenn die unteren Anschlüsse der Tore 1 und 2 ebenfalls geerdet sind. Sind also zwei gleiche Lasten entlang der gesamten Sekundärseite geschaltet, so sind, wie in Abbildung 4.5, A und A' Nullpotentiale für LO und B und B' Nullpotentiale für RF. Aufgrund dieser Verbindung von LO mit den Massen von RF und RF mit den Massen von LO ist die LO-RF-Abschirmung theoretisch unendlich gut.

Wird ein Signal an LO angelegt, so herrscht zwischen den Knoten B und B' eine Wechselspannung. Es seien nun B positiv und B' negativ. Dann sind D3 und D4 offen und D1 und D2 gesperrt. Damit ist A' mit der virtuellen Erde B verbunden und damit auch geerdet. Der Stromkreis am Knoten A ist offen, wie auch die linke Seite der Sekundärspule am Tor RF. Es entsteht ein geschlossener Kreis mit der rechten Seite der Sekundärspule von RF als Signal, das dann am Ausgang IF gefunden werden kann. In der nächsten Halbperiode des Signals an LO wird das umgekehrte Bild gefunden. In gleicher Weise wird also das Signal an RF, moduliert mit dem Signal an LO, auf den Ausgang IF abgebildet. Es entsteht an IF eine Wechselspannung, die das Produkt ist aus der sinusförmigen Spannung an RF und einer Rechtecksfunktion mit der Frequenz von LO (siehe Abbildung 4.7).

Das Prinzip dieser Form des Mischers wird in Abbildung 4.6 veranschaulicht, in der die Diodenpaare entsprechend ihrer Funktion als Schalter dargestellt sind.

Betrachtet man die vorgestellten Sachverhalte unter realistischen Bedingungen, so ändert sich das Bild der Diodenpaare von idealen Schaltern zu nichtlinearen Bauelementen. Hierfür werden Berechnungen für die Lastimpedanzen der einzelnen Tore durchgeführt um zu zeigen, dass der Mischer nicht von störenden harmonischen Überlagerungen – insbesondere der zweiten Harmonischen – des LOs beeinflusst wird. Eine explizite Darlegung findet sich in [Maa92].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Diese Erdung gilt für den im Bochumer NMR-Modul verwendeten Mischer; im Liverpool NMR-Modul wurde dies als zweite Zwischenfrequenz (IF2) weitergeführt (siehe Abbildung A2)



Abbildung 4.7: Einzelsignale  $V_{\rm RF}$  und  $V_{\rm LO}$  so<br/>wie das aus diesen zusammengesetzte Signal  $V_{\rm IF}$  ([Dev]).



Abbildung 4.8: Konfiguration des Mischers SRA-1. Zu beachten ist die doppelte Ausführung des Ausgangs IF an den Toren 3 und 4.

#### Konzepte zur Mischerwahl

Das in den vorhergehenden Abschnitten Vorgestellte gilt explizit für den Mischer TFM-3+, der im Bochumer Modul verwendet wird. In diesem ist der Mittenabgriff der Sekundärseite des Transformators am LO-Tor geerdet. Bei dem im Liverpool Modul benutzten Mischer SRA-1 wurde jener – wie oben erwähnt – als zweiter Ausgang IF2 verwendet.

Laut Herstellerangaben sind die beiden Ausgänge IF und IF2 des Mischers SRA-1 (Abbildung 4.8) extern zu verbinden. Dies wurde im Liverpool Modul erst *nach* der Verstärkung im NF-Teil durch einen Differenzverstärker realisiert. Trotz dieses eher ungewöhnlichen Vorgehens sollten sich nach Verständnis des vorhergehenden Abschnittes keine fundamentalen Unterschiede der Funktion beider Module ergeben. Dies ist der Fall, wie eine Simulation und die Experimente bestätigen.



Abbildung 4.9: Schaltplan der NF-Karte.

# 4.3 Elektronische Komponenten des NF-Teils

# 4.3.1 Diodenkreis

Der Verstärkerkreis für das Diodensignal wurde ohne Änderungen aus dem Liverpool NMR-Modul übernommen. Über den Verstärker G6 (GPD403), der lediglich der Pegelanpassung dient und daher auch wahlweise überbrückt werden kann, werden positive und negative Halbperiode über gekreuzte Dioden getrennt verstärkt. Die Verstärkung wird durch die beiden Anteile des Operationsverstärkers OP2A und OP2B (OP10) gewährleistet, die hier nicht invertieren. Die Verstärkung kann weiterhin über die Wahl der verwendeten Kondensatoren und Widerstände justiert werden. Im Differenzverstärker IC2 (LF356N) werden beide zuvor getrennten Signale kombiniert und das Ausgangssignal auf die Ausgangsbuchse des Moduls geführt.

# 4.3.2 BRM-Kreis

Die Verstärkung im Mischerkreis ist äquivalent zu jener im Diodenkreis gestaltet. Da ein anderer Mischer als im Liverpool Modul eingesetzt wird, der nur einen IF-Ausgang besitzt, besteht der BRM-Verstärkerkreis in der Neuentwicklung nur aus einem Bandpassfilter (R2 und L1) und zwei Operationsverstärkern OP1A und OP1B.

Der Ausgang für BRM- und Diodenkreis wird durch eine 25-polige D-Sub-Buchse realisiert. Über sie ist auch die Spannungsversorgung mit 15 V für die HF-Verstärker und  $\pm 15$  V für die Operationsund Differenzverstärker sowie fakultativ 24 V für den Verstärker GPD403 gegeben. Die Belegung der D-Sub-Buchsen im Bochumer und Liverpooler NMR-Modul sind gleich, sodass die Eingliederung des Bochumer Moduls in bestehende Systeme ohne weitere Modifikation möglich ist.

# Kapitel 5 Experimentelle Resultate

In diesem abschließenden Kapitel sollen die Ergebnisse vorgestellt werden, die mit den neu gefertigten NMR-Modulen bei üblichen Polarisationsmessungen erzielt worden sind. Hierfür wird der Ablauf einer solchen üblichen Messung beschrieben. Auf Besonderheiten und spezielle Eigenschaften, die das NMR-Modul betreffen, wird eingegangen.

# 5.1 Vorbereitung der NMR-Module

#### 5.1.1 Abstimmung des Schwingkreises

Bevor eine konkrete Messung an einem Festkörpertarget durchgeführt werden kann, muss das NMR-Modul auf die entsprechende Larmorfrequenz der Probe abgestimmt werden. Diese Abstimmung bezieht sich zunächst auf den Schwingkreis.

Die veränderbaren Parameter sind die Länge des Kabels von Spule zu Varicap-Diode und die Kapazität der Varicap-Diode selbst. Die Kabellänge setzt sich zusammen aus dem Anteil, der im Kryostateinsatz verläuft (120 cm), und einem aus Kabelstücken und Verbindungen frei zusammensetzbaren Anteil außerhalb des Kryostateinsatzes. Die gesamte Länge der Kabelverbindung beträgt im Idealfall ein ganzzahliges Vielfaches von  $\frac{\lambda}{2}$  (typischerweise  $\frac{3\lambda}{2}$ ). Dieses Maß wird jedoch im nichtidealen Fall von Verbindungsstücken gestört, die den Wert durch Reflexionen und ähnliche Effekte verändern, sodass die Kabellänge manuell auf den für das Experiment korrekten Wert eingestellt werden muss.

Von Bedeutung sind hier Kapazitäts- und Induktivitätsbelag (C' und L', Abbildung 5.1) der Koaxialleitung. Zusammen mit der Spuleninduktivität und Kapazität der Varicap-Diode sind sie Teil der gesamten Induktivität L und Kapazität C, die in die Berechnung der Resonanzfrequenz einfließen:

$$Z_L = Z_C \tag{5.1}$$

$$\omega L = \frac{1}{\omega C} \tag{5.2}$$

$$f_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi LC}} \tag{5.3}$$

Dieses Ergebnis bietet eine Abschätzung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit äußerer Parameter. Eine Verlängerung des Kabels hat eine Vergrößerung der Kapazität C und der Induktivität L zur Folge, wodurch die Resonanzfrequenz  $f_0$  zu niedrigeren Frequenzen verschoben wird.

Ebenfalls Einfluss auf diesen Wert hat die Kapazität der Varicap-Diode. Auch über sie wird der Gesamtwert der Kapazität C verändert. Die Anpassung der Varicap-Spannung wird im Einzelnen im Anhang beschrieben.

Ist der Schwingkreis korrekt abgestimmt, erhält man am Dioden-Ausgang des NMR-Moduls bei einem Frequenz-Sweep um die Resonanzfrequenz eine exakt symmetrische Spannungsparabel mit ihrem Minimum bei der Resonanzfrequenz. Die Symmetrie ist das Merkmal der korrekten Abstimmung.



Abbildung 5.1: Leitungsbeläge einer realen Leitung. Zu den im Text angesprochenen Kapazitätsund Induktivitätsbelägen C' und L' ist der Ohmsche Widerstand der Leitung (Widerstandsbelag R') sowie der Verlust durch unvollständige Isolation (Ableitungsbelag G') zu berücksichtigen.

Die beobachtbare Kurve wird Q-Kurve genannt, da ihre Form Rückschlüsse auf die Güte Q des Schwingkreises zulässt (siehe auch Kapitel 2.2).

Die beschriebene Abstimmung wird vorzugsweise nach einer ausreichenden Anwärmzeit der elektronischen Komponenten im Modul durchgeführt. Treten allerdings im Laufe der Messung Drifts der *Q*-Kurve auf, lassen sich diese durch einen manuelle Veränderung der an der Varicap-Diode angelegten Spannung kompensieren.

# 5.1.2 Abstimmung des Mischer-Kreises

Nach der Abstimmung des Schwingkreises wird die Länge des Phasenkabels angepasst. Auch hier wird man bei einer Messung über einen Frequenzbereich um die Resonanzfrequenz ein parabolisches Signal aufnehmen, das allerdings eine deutlich geringere Amplitude und einen Offset von etwa  $\pm 1,5$  V aufweist. Die Abstimmung dieses Signals erfolgt über die Länge des externen Phasenkabels. Hierzu werden ebenfalls Komponenten des Kabels hinzugefügt oder entfernt, um am Eingang des Mischers das rein absorptive Signal aufzunehmen. Die Abstimmung ist korrekt, wenn die Parabel etwa symmetrisch ist.

Nachdem diese notwendigen Schritte durchgeführt sind, befindet sich das Polarisationssignal am Extremum der aufgenommenen Parabel, das an der Stelle der Resonanzfrequenz liegt.

Um das eigentliche NMR-Signal zu separieren, führt man eine so genannte Abzugsmessung durch. Dazu wird das Magnetfeld verringert, bis die Larmorfrequenz weit genug vom Extremum der *Q*-Kurve entfernt liegt. Dieses Abzugssignal wird aufgenommen und kann später von dem unter Resonanzbedingungen gemessenen NMR-Signal subtrahiert werden.

Um geringe Reste der Parabel zu entfernen, kann an das Signal eine Kurve angepasst werden. Der Grad des Polynoms für diesen Grundlinienfit wird im NMR-Programm festgelegt und ist typischerweise drei.

Nachdem das Absorptionssignal durch diese Prozesse optimiert wurde, kann über die Fläche unter dem Polarisationssignal wie in Kapitel 2 beschrieben die Polarisation bestimmt werden.

# 5.1.3 Erster Prototyp

Die Basis der Entwicklung bildet die elektronische Belegung der bereits bestehenden separaten HFund NF-Teile. Diese Belegung wurde über Jahre an der Ruhr-Universität entworfen und verbessert, insbesondere hinsichtlich der an den Bauteilen anliegenden Pegel, die von großer Bedeutung (zum Beispiel für die Leistungsfähigkeit des Diodenringmischers) sind.

Die HF-Komponenten sind neben der Leiterkartenmontierung auch als Einzelkomponenten mit SMA-Verbindungen bei der Firma MiniCircuits erhältlich. So konnte der HF-Teil modellhaft mit Einzelkomponenten zusammengestellt werden und seine Funktionalität getestet werden. Erprobt



Abbildung 5.2: Fotos des bereits vorhandenen Prototyps mit ((a)) und ohne ((b)) Aluminium-Kühlkörper zur Wärmeabfuhr an den HF-Verstärkern.

wurde hier die Zusammenstellung von Verstärkern und Abschwächern. Der im Wesentlichen unproblematische NF-Teil lag schon früh als eigenständige Leiterkarte vor.

Im Jahre 2008 wurde das vorhandene Wissen über den HF-Teil genutzt, um auch hierfür ein eigenständiges Modell zu entwerfen (siehe Kapitel 4). Es entstand eine Box (siehe Abbildung 5.2), mit der bereits Polarisationsmessungen an Brenztraubensäure durchgeführt werden konnten ([Phi08]). Hinsichtlich des Signal-Rauschverhältnisses wurde diese Box als verbesserungswürdig erachtet. Diese Verbesserung sollte durch die Zusammenfassung von HF- und NF-Teil in einem einzigen massiven Gehäuse erzielt werden, was den Inhalt und das Ziel der vorliegenden Arbeit darstellt.

Um eventuelle Inkompatibilitäten zu vermeiden, wurde die Herstellung der Leiterkarten für HF- und NF-Teil "in einem Stück" beschlossen. Die beiden Teile können über eine Sollbruchstelle getrennt werden. Da gute Lötverbindungen besonders im HF-Teil unabdingbar sind, werden zweilagige Leiterkarten mit Durchkontaktierung verwendet.

Ebenfalls bereits zu Beginn war die Verbindung der Leiterkarten mit den übrigen Elementen der NMR-Apparatur über SMA-Winkeleinbaubuchsen festgelegt. Letztere bieten neben einer belastungsfähigen Verbindung mit der Leiterkarte den Nutzen einer lötfreien Durchführung aus der Box heraus. Im Sinne eines flexiblen und modularisierten Layouts ist dies von Vorteil.

Mit diesem ersten Prototyp-Exemplar konnten noch keine Polarisationsmessungen durchgeführt werden. Ein Gehäuse war noch nicht vorhanden, sodass keine Abschirmung von hochfrequenten elektromagnetischen Feldern der Umgebung gegeben war. Auf diesen Umstand wurde zurückgeführt, mit diesem Prototyp keine Polarisationssignale beobachten zu können.

Bei der Überprüfung der Pegel und Signalformen an Eingangs- und Ausgangstoren der elektronischen Elemente stellte sich heraus, dass das Massetor eines HF-Verstärkers einen schlechten Kontakt mit der Leiterkarte aufwies. Hierauf wird deshalb explizit eingegangen, weil auch bei weiteren Messungen an noch folgenden Modellen Ähnliches zu beobachten war. Daher ist bei dem Bau neuer Exemplare zunächst die Kontaktierung der elektronischen Komponenten zu verifizieren, bevor andere Fehlerquellen in Erwägung gezogen werden.

Neben der Priorität, eine elektromagnetische Abschirmung des Moduls zu erzielen, fällt dem Umgang mit der Leistungsabgabe der Komponenten in Form von thermischer Energie eine wichtige Rolle zu. Dieser war bereits für das Modell aus dem Jahre 2008 nicht befriedigend und musste daher im Rahmen dieser Arbeit neu aufgegriffen werden.

Die hohe Temperatur, die an der Oberfläche der HF-Verstärker vorherrscht, stellt eine Gefahr für die Bauteilintegrität selbst dar. Mit einem IR-Thermometer wurden bereits Temperaturen von 85 °C an der Bauteiloberfläche gemessen. Um Schäden an den Verstärkern zu vermeiden, wurden kupferne



(a) Bestückte Leiterkarte mit Kupfer-Kühlkörpern auf den HF-Verstärkern.



(b) Messing-Gehäuse zur Unterbringung der HF-Leiterkarte.

Abbildung 5.3: Fotos des zweiten Prototyps.

Passiv-Kühlelemente für Grafikkartenspeicher der Firma ZUB Cooltek auf ihre Oberfläche aufgebracht, was die Temperatur auf der Kühlelement-Oberseite unter die maximal zugelassene senken konnte. Die Kühlelemente können über eine thermisch leitende Klebefolie schnell auf die Verstärker gebracht werden. Bei den folgenden Exemplaren des Moduls wurde das Problem der mangelnden Abfuhr der Wärmeenergie umgangen, indem die elektronischen Komponenten bei der Bestückung der Leiterkarte mit ausreichend Kontakt zur Platine fixiert wurden. Damit war, wie erneute Messungen der Temperatur an den HF-Verstärkern ergaben, eine ausreichende Wärmeabfuhr gegeben. Auf den Einsatz von Passiv-Kühlelementen konnte deswegen in der Folge verzichtet werden. Diese Lösung wurde auch im Liverpool Modul verwendet.

Zum anderen ist die Langzeitstabilität der Temperatur an den elektronischen Komponenten entscheidend für deren Eigenschaften. Wie im Allgemeinen bei Verstärkern hochfrequenter Signale bewirkt auch bei den für dieses Modul verwendeten ein Temperaturdrift die Degeneration der verstärkten Signale. Aus diesem Grund sollte das Gehäuse des Moduls so massiv wie möglich sein. Dann liegt eine ausreichend große thermische Zeitkonstante vor, die auch die Kurzzeitstabilität des Moduls entscheidend fördert. Im Übrigen verbessert ein massives Metallgehäuse die interne und externe RF-Abschirmung.

# 5.1.4 Zweiter Prototyp

In den Bau des zweiten Modells flossen die Erkenntnisse ein, die bereits aus den Untersuchungen des ersten Prototyps gewonnen wurden. Es wurden einzelne Veränderungen an der Geometrie der Leiterkarte (Abbildung 5.3) vorgenommen, damit diese besser in das vorgesehene Gehäuse integriert werden konnte.

Das Gehäuse selbst (Abbildung 5.3) wurde zunächst nur für den gegenüber elektromagnetischen Einflüssen wesentlich anfälligeren HF-Teil gebaut. Es wurde dergestalt konstruiert, dass die auf der Leiterkarte angebrachten SMA-Buchsen aus dem Gehäuse herausragten. Die Wand- sowie Bodenund Deckenplatten des Gehäuses lagen einzeln vor und konnten zusammengeschraubt werden, um die Platine zu umgeben und von externen elektromagnetischen Feldern abzuschirmen. Der Vorteil dieser Art der Konstruktion begründet sich in einem einfachen Wechsel der Leiterkarten. Außerdem können die elektronischen Komponenten ohne Abnahme der Seitenwände erreicht werden.

Nachteilig sollte sich die mangelnde Massivität auf die Temperaturstabilität auswirken. Bei den durchgeführten Messungen zeigte sich jedoch nach einer ausreichenden Anwärmzeit im Bereich von



Abbildung 5.4: Zu erwartende Q-Kurve (links) und tatsächlich am zweiten Prototyp beobachtete Q-Kurve (rechts).

10 Minuten ein pegelstabiles Signal, sodass zumindest in dieser Hinsicht zuverlässige Messungen möglich wären. Da die Laborbedingungen hinsichtlich Temperatur und Luftaustausch sehr stabil sind, lassen sich allerdings auf dieser Grundlage keine Aussagen in Bezug auf die Kurzzeitstabilität des Moduls treffen.

# 5.2 Ergebnisse

#### 5.2.1 Abstimmung des Schwingkreises

Mit dem zweiten Prototypen konnten die ersten konkreten Messungen an polarisierten Targets durchgeführt werden.

Die Abstimmung des Schwingkreises konnte im Rahmen der Anforderungen erfolgreich durchgeführt werden. Es offenbarte sich allerdings eine Form der zur Abstimmung der Varicap-Diode aufgenommenen Q-Kurve, die so nicht vorausgesagt worden war.

Im Allgemeinen hat diese Kurve eine Form wie in Abbildung 5.4a, das heißt eine annähernd symmetrische Signalform mit einem einzigen lokalen wie globalen Minimum, das der größten Leistungsabsorption im Schwingkreis an der Stelle der Resonanz entspricht. Diese Form wird üblicherweise im Liverpool NMR-Modul beobachtet.

In diesem Prototyp wird ein Abbildung 5.4b entsprechender Verlauf beobachtet. Der Anteil des Signals bei niedrigeren Spannungen als der Spannung im Resonanzfall scheint unterdrückt zu werden. Um diesen Sachverhalt zu verstehen, wurden die Stromläufe des Liverpool Moduls mit dem neuentwickelten Typus simuliert. Überraschend entsprechen beide Signalformen am Ausgang derjenigen des Prototyps. Der Ansatz, dass der neu eingesetzte Mischer für die Unterdrückung des Signals bei niederen Spannungen verantwortlich wäre, musste also verworfen werden.

Es stellte sich heraus, dass ein zu hoher Pegel am RF-Eingang des Mischers zu dem beschriebenen Phänomen führte. Der Pegel wurde durch den Einbau des Spannungsteilers anstelle des Richtkopplers hervorgerufen. Der Spannungsteiler besitzt eine Abschwächung von nur 3 dB, die den Signalpegel am RF-Eingang des Mischers aus den Linearitätsgrenzen herausführte. Im folgenden Prototyp wurde daher wieder der Richtkoppler eingebaut.

Es sei angemerkt, dass der beschriebene Sachverhalt sich weder qualitativ noch quantitativ auf die letztendliche Polarisationsmessung auswirkt. Das Minimum an der Stelle der Resonanz ist auch

= 0,0000 - 0,0003 - 0,0003 - 0,0003 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006 - 0,0006

Abbildung 5.5: Messung mit dem zweiten Prototyp: TE-Signal mit 0,5 % TEMPO in H-Butanol bei 1 K, 20 Sweeps. Gauß-Anpassung (rot).

weiterhin global. Überdies ist es immer jenes an der Stelle der größten Spannung. Daher konnte es zuverlässig bestimmt werden.

#### Messungen

Die Messung für diesen Prototyp wurde für Protonen an einer mit 0,5 % TEMPO dotierte H-Butanol-Probe durchgeführt. Beispielhaft sei das Ergebnis an Abbildung 5.5 (20 Sweeps) dargestellt. Ohne an dieser Stelle quantitative Beurteilungen anzustellen, lässt sich hier bereits festhalten, mit dem zweiten Prototyp ein klares Absorptionssignal der natürlichen Polarisation (TE-Signal) ermitteln zu können.

Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (*signal to noise ratio*, SNR) zu bestimmen, wurde an das gemessene Signal eine Gaußkurve der Form

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) + y_0 \tag{5.4}$$

mit der Standardabweichung  $\sigma$  und dem *y*-Achsenabschnitt  $y_0$  angepasst. Über die Subtraktion der angepassten Gaußkurve vom Originalsignal kann das Rauschen ermittelt werden. Das SNR berechnet sich nach [OR06] über

$$SNR = 20 \log \frac{S}{R},\tag{5.5}$$

wohinein das Verhältnis  $\frac{S}{R}$  aus Signalhöhe und Höhe des Rauschens fließt. Für die Höhe des Rauschens wurde der Median der oben angeführten Subtraktion herangezogen, um Unverhältnismäßigkeiten, die durch ein nicht symmetrisches Signal entstehen würden, gerecht werden zu können.

Diese Unverhältnismäßigkeiten sind im Signal deutlich an der zu hohen linken Schulter und dem Verlauf des Originalsignals unter dem Fit am Ende der Frequenzskala abzulesen. Sie entstehen durch eine nicht vollkommen symmetrische *Q*-Kurve bei der Abstimmung des Schwingkreises, was gleichbedeutend mit dispersiven Anteilen im Signal ist.



Abbildung 5.6: Dritter Prototyp: HF- und NF Leiterkarte integriert in das massive Messinggehäuse.

Das SNR des zweiten Prototyps beträgt für das in Abbildung 5.5 dargestellte Signal (20 Sweeps)

$$SNR = 32,3 \, dB.$$
 (5.6)

Eine prinzipbedingte Methode, das SNR zu verbessern, ist die signal average methode. Die softwareseitige Aufteilung für das Frequenzband erfolgt ebenso in 512 Einzelkanäle wie dies für die Abstimmung der Varicap-Spannung der Fall war. Das Signal wird für jeden Sweep zu dem vorhergehenden für den exakten Kanal addiert. Damit wächst das Nutzsignal mit der Anzahl der Sweeps n an. Die Rauschamplitude steigt jedoch nur um  $\sqrt{n}$ . So steigt das Verhältnis  $\frac{S}{R}$  ebenfalls mit dem Faktor  $\sqrt{n}$ .

Es wurden keine weiteren Messungen mit diesem Prototyp durchgeführt, weil in einem letzten Schritt das komplette Modul, das heißt HF- und NF-Teil zusammen, in ein massives Messinggehäuse eingebaut werden sollte.

#### 5.2.2 Dritter Prototyp

Da auf die elektronische Leistungsfähigkeit aufgrund der oben beschriebenen Erfahrungen vertraut wurde, stand nun die Implementierung der bestückten Leiterkarten in das hierzu neu entworfene massive Messinggehäuse (Abbildung 5.6) im Vordergrund.

Für das Gehäuse wurden die Abmessungen des alten Liverpooler Moduls veranschlagt, um den Einsatz in bereits bestehenden Laboraufbauten zu ermöglichen. Das Prinzip der SMA-Winkelbuchsen auf der Leiterkarte wurde beibehalten. Von ihnen wurden Kabel zu weiteren Buchsen gelegt, die fest mit dem Gehäuse verankert waren, um unnötige Drehmomente auf die Lötstellen zwischen Leiterkarte und Buchsen durch häufiges An- und Abschrauben von Kabeln zu vermeiden. Hierdurch bleibt der flexible und schnelle Ein- und Ausbau von HF- oder NF-Teil unberührt.

Die Buchsen an der Außenseite des Gehäuses wurden derart angelegt, dass ein einfacher Zugang gegeben ist. Außerdem ist es jetzt möglich, die externe Varicap-Diode und das NMR-Modul direkt über SMA-Schraubverbindungen Platz sparend miteinander kommunizieren zu lassen. Dies bietet Flexibilität vor dem Hintergrund, bei Polarisationsmessungen an Deuteronen aufgrund der Länge



Abbildung 5.7: Messung mit dem dritten Prototyp: TE-Signal mit 0,5 % TEMPO in H-Butanol bei 1 K, 1000 Sweeps. Gauß-Anpassung (rot).

des Phasenkabels die Varicap-Diode möglichst nah am Kryostateinsatz zu platzieren, während sie sich bei Protonen auch direkt am NMR-Modul befinden kann.

Für das Gehäuse wurde eine Vorrichtung angelegt, um die Stromversorgung für die Varicap-Diode, die bislang noch extern verläuft, intern über das NMR-Modul zu ermöglichen.

#### Messungen

Mit dem neuen Prototyp bestand nun die Möglichkeit, konkrete Polarisationsmessungen durchzuführen und Relaxationskurven zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  aufzunehmen. Ein TE-Signal (1000 Sweeps) mit dem entsprechenden Gaußfit, aufgenommen über den Mischerausgang, ist in Abbildung 5.7 zu finden. Das SNR für diese Messung wurde analog zu obigem Verfahren errechnet zu

$$SNR = 45,6 \, dB.$$
 (5.7)

Offensichtlich wird das maximal möglich SNR stark durch die Asymmetrie des Signals begrenzt. Diese Asymmetrien werden durch den Gaußfit nicht berücksichtigt, wie die Residuen des Fits zeigen. Sie treten auf, wenn die aufgenommenen *Q*-Kurven bei der Abstimmung des NMR-Moduls nicht vollständig symmetrisch sind. Trotzdem ist mit dem oben genannten Wert ein gutes SNR erzielt worden.

Der Vollständigkeit halber sei ein mittels DNP aufpolarisiertes Signal in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Abbildung zeigt deutlich die durch Asymmetrie bedingte Abweichung des gemessenen rauscharmen Signals von einer Gaußkurve.

Abschließend wurde versucht, über eine Relaxationskurve die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  zu bestimmen. An die in Abbildung 5.9 dargestellte Kurve wurde die Funktion des exponentiellen Zerfalls

$$y = y_0 + A \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \tag{5.8}$$



Abbildung 5.8: Messung mit dem dritten Prototyp: Negativ aufpolarisierte H-Butanol-Probe mit 0,5 % TEMPO bei 1 K, 300 Sweeps. Gauß-Anpassung (rot).

mit dem y-Achsenabschnitt  $y_0$  und der Streckung A angepasst. Die ermittelte Relaxationszeit liegt bei

$$T_1 = \tau_- = (1803, 6 \pm 110, 2) \text{ s} \approx (30 \pm 2) \text{ min}$$
 (5.9)

An dieser Messung sind zwei Dinge auffällig:

- Zum einen ließ sich unter Nichtbeachtung der abweichenden Ergebnisse für  $T_1$  ein realistischer Wert von etwa 30 min ermitteln. Dieser ist höher als der Erfahrungswert im Bereich von 20 min. Die Relaxationszeit ist allerdings stark von der Konzentration des TEMPO-Radikals in der Probe abhängig. Eine Messung mittels gepulster NMR an derselben Probe bestätigte mit einem Wert von über 25 min eine Abweichung von  $T_1$  nach oben.
- Zum anderen sank kontinuierlich über die gesamte Dauer der Aufnahme der Relaxationszeit der Grundlinien-Pegel am Mischerausgang. Dies wurde zunächst für die gröberen Abweichungen bei der Messung der Relaxationszeit verantwortlich gemacht.
   Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dass dies die richtige Erklärung ist. Mit dem Pegel der Grundlinie sinkt äquidistant auch der Pegel des Signals, weshalb das Verhältnis dieser beiden gleich bleibt. Daher ändern sich die Flächeneinheiten unter dem Polarisationssignal nicht.

#### Stabilitätsmessung

Um dem Phänomen mangelnder Stabilität auf den Grund zu gehen, wurde eine Langzeitmessung an einem einfachen elektromagnetischen Schwingkreis durchgeführt. Über etwa 19 Stunden wurden die Signale des Mischerausgangs aufgezeichnet. Für die Messung wurden bewusst die Nachtstunden hinzugezogen, da eine mangelhafte Temperaturintegrität des Moduls für die Pegelschwankungen verantwortlich sein könnte.

Die Messungen finden sich in Abbildung 5.10. Das jeweilige Maximum der Q-Kurve wurde gegen die Zeit aufgetragen.

An dieser Abbildung wird der Rückgang des Signalpegels am Mischerkanal besonders deutlich. Trotz



Abbildung 5.9: Messung mit dem dritten Prototyp:  $T_1$ -Relaxationszeit von H-Butanol. Exponentialanpassung (rot).

aller Irregularitäten strebt der Pegel des Maximums aber offensichtlich einem Endwert zu. Da ein Startwert für den Pegel gewählt werden kann und weil von einer Kurve mit einer Zeitkonstanten dt ausgegangen worden war, wurde für einen Fit die Boltzmannfunktion

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{t}{dt}\right)} + A_2 \tag{5.10}$$

mit dem Startwert  $A_1$  und dem Endwert  $A_2$  des Pegels ausgewählt. Dies ist allerdings nur eine Approximation, weil von einer Temperaturabhängigkeit der Elektronik und damit des Pegels auszugehen ist. Die Legitimität des Fits ist dadurch nicht gewährleistet.

In der Zeit von 4 bis 11 Uhr, also über einen Zeitraum von sieben Stunden, ist der Pegel bis auf kleine und reguläre Schwankungen annähernd konstant. Aus diesem Erkenntnissen kann geschlossen werden, dass das Modul eine Anwärmzeit von etwa 15 Stunden benötigt, um pegelkonstante Signale zu liefern.

Das Verfahren, eine ausreichende Anwärmzeit zu gewähren, ist auch für das Liverpool NMR-Modul empfohlen. Allerdings zeigt sich dort keine derart drastischen Wanderungen der Grundlinie bei Messungen ohne Anwärmzeit.

#### Messungen von Relaxations- und Aufbauzeiten an einem Dilution-Kryostaten

Um zu überprüfen, ob die Pegelstabilität gewährleistet ist, wurde eine Messung von Relaxations- und Aufbauzeiten an einem <sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He-Mischungskryostaten (Dilution-Kryostat) bei einem Magnetfeld von 2,5 T durchgeführt. Diese Technik ermöglicht Messungen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (hier bis etwa 200 mK). Durch die Apparatur ist eine gute Temperaturkonstanz gegeben. Für Details zu dieser Art von Kryostaten siehe [Har02].

#### Ergebnisse

Die Messungen wurden an einer mit 2,5 Gew.-% Finland-D36 dotierten D-Butanol-Probe durchgeführt. An einer solchen Deuteronenprobe sind Auswertungen nach der Asymmetriemethode mög-



Abbildung 5.10: Langzeitmessung des Mischerausgangs (Frequenzhub: 120 kHz). Boltzmannanpassung (rot).

lich, sofern sich das Target im thermischen Gleichgewicht befindet. Dies bedeutet, dass eine Eichung der Polarisation pro Flächeneinheiten über das r-Verhältnis möglich ist, wenn keine Mikrowellen in das System eingestrahlt werden und es relaxiert.

Es wurden zwei Aufbau- (über 100 und 120 min) und zwei Relaxationskurven (90 und 80 min) aufgenommen. Die Eichgerade zur Umrechnung ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Auffällig ist die große Streuung der Punkte um die durch lineare Regression angepasste Gerade. Dies könnte durch den großen Einfluss statistischer Fehler infolge einer langen Relaxationszeit erklärt werden. Erwartungsgemäß sind hier die Abweichungen nichtsystematischen Ursprungs wesentlich größer als bei kurzen Relaxationszeiten. Die gefundene Eichfunktion lautet

$$P = (-28.8 \pm 0.6) x \% - (5.5 \pm 0.9) \%, \tag{5.11}$$

wobei für x die jeweiligen Flächeneinheiten eingesetzt werden und der y-Achsenabschnitt ignoriert wird.

Diese Gerade schneidet nicht den Koordinatenursprung, ein Verhalten, das bereits in anderen Arbeiten wie [Sch06] festgestellt wurde und akzeptiert werden kann. Trotzdem stellen die großen Abweichungen kein befriedigendes Ergebnis dar.

Die erste Aufbaukurve (Abbildung 5.12) wurde noch über den Diodenkanal aufgenommen. Da über ihn nur das Powerspektrum (siehe hierzu [Heß09]), das heißt eine Addition aus den quadratischen Real- und Imaginärteilen des Signals, beobachtet werden kann, ist es nicht möglich, eine absolute Polarisation zu bestimmen. Trotzdem bleibt der lineare Zusammenhang zwischen Flächeneinheiten und Polarisation bestehen, sodass zumindest die Aufbauzeit berechnet werden kann. Für die Aufbaukurven wurde an die Messpunkte die Exponentialfunktion

$$y = y_0 + A \exp\left(\frac{t-c}{\tau_+}\right) \tag{5.12}$$

angepasst. In den Parameter c fließt die zu Beginn der Aufnahme vorhandene Polarisation ein. Man erhält für die erste Aufbaukurve die Aufbauzeit

$$\tau_{+,1} = (51,5 \pm 2,4) \text{ min.}$$
 (5.13)



Abbildung 5.11: Bestimmung der Eichgerade für die Relation Polarisation zu Flächeneinheiten aus den Relaxationskurven am Mischungskryostaten, 2,5 Gew.-% Finland-D36 in D-Butanol bei 200 mK.

Dies ist im Vergleich mit den Messwerten in anderen Arbeiten an derselben Probe ([Ber10]) oder äquivalenten Proben ([Sch06]) ein realistischer Wert.

Während der Aufnahme der zweiten Aufbaukurve (Abbildung 5.13) wurde versucht, die Mikrowelleneinstrahlung zu optimieren, um höhere Polarisationen zu erzielen. Dadurch erhält man die zwei Aufbauzeiten

$$\tau_{+,2_1} = (36,7 \pm 0,9) \text{ min} \tag{5.14}$$

$$\tau_{+,22} = (45,0 \pm 9,3) \text{ min.}$$
 (5.15)

Die Abbildungen 5.14 und 5.15 zeigen die aufgenommenen Relaxationskurven. Der Fit an die erste Relaxationskurve liefert eine Relaxationszeit von

$$\tau_{-,1} = (4228, 9 \pm 3, 4 \cdot 10^9) \text{ min.}$$
 (5.16)

Dagegen ergab der Fit der zweiten Relaxationskurve eine Zeit von

$$\tau_{-,2} = (2814, 2 \pm 34852, 5) \text{ min.}$$
 (5.17)

Eine Fixierung des Parameters der Zeitkonstanten für die angepassten Kurven bewirkt keine merkliche Veränderung des Verlaufs der Exponentialfunktion.

Diese Tatsache zeigt zusammen mit den unrealistischen Werten für die Relaxationszeiten, dass sich keine verlässlichen Aussagen über die tatsächliche Größe der Relaxationszeit treffen lassen. In Anbetracht der schlechten Eichgeraden war dieses Resultat auch zu erwarten. Ihretwegen ist es fraglich, ob die errechneten Polarisationswerte als auch nur annähernd korrekt angenommen werden können. Die Polarisationssignale zeigten eine deutliche Überlagerung eines 50 Hz-Rauschens. Eine solche Störung ist zwar von untergeordneter Bedeutung für die Analyse der Grundlinie und Schultern des Signals, hat aber großen Einfluss auf die Höhe der schmalen Peaks und damit auf die Bestimmung des Spitzenverhältnisses. Bei den ersten Messungen am Verdampfer-Kryostaten trat das Rauschen nicht auf. Deswegen wurde an diesem Kryostaten eine erneute Messung durchgeführt. Es bot sich zudem die Gelegenheit, eine direkte Vergleichsmessung mit dem Liverpool-Modul anzustellen.



Abbildung 5.12: Erste Aufbaukurve am Mischungskryostaten, beobachtet am Diodenausgang, 2,5 Gew.-% Finland-D36 in D-Butanol bei 200 mK.

#### Vergleichsmessung von Bochumer und Liverpooler NMR-Modul an einem Verdampferkryostaten

Im Vordergrund dieser Messung stand die Aufnahme einer geeigneten Eichgeraden für das Verhältnis aus Polarisation und Flächeneinheiten über die Polarisationssignale der relaxierenden Probe. Es wurde eine neue D-Butanol-Probe mit den gleichen Parametern wie im vorigen Abschnitt verwendet.

Aus den Polarisationssignalen der in den Abbildungen 5.16 und 5.17 dargestellten Relaxationskurven wurde die über das r-Verhältnis ermittelte Polarisation gegen die Flächeneinheiten aufgetragen. Die gefundene Eichgerade ist in Abbildung 5.18 zu erkennen. Für sie ergab sich

$$P = (-399.8 \pm 7.8) x \% + (2.5 \pm 0.1) \%.$$
(5.18)

Erfahrungsgemäß weichen die Datenpunkte bei niederigen Flächeneinheiten, also an den jeweiligen Enden der Relaxationskurven, stärker von einem linearen Zusammenhang ab. Sowohl an den geringen Fehlern als auch an der Abbildung der Eichgeraden selbst ist ein der Theorie wesentlich besser entsprechender Verlauf abzulesen, als dies im vorigen Experiment der Fall war.

Die Aufbaukurven sind in den Abbildungen 5.19 und 5.20 zu finden.

Der im Verhältnis schlechtere Verlauf erklärt sich für die Relaxationskurve in Abbildung 5.17 durch eine zu Beginn nicht vollständige Auslöschung der Mikrowellen. Für die Aufbaukurve in Abbildung 5.20 war die optimale Mikrowellenfrequenz zu Beginn unbekannt. Weil die Aufbauzeiten der Probe nur im Bereich von etwa 12 Minuten liegen, wurde schon während der Frequenzsuche ein Wert in der Nähe der Maximalpolarisation erreicht. Die Schwankungen entstehen dann durch weitere Anpassungen der Mikrowellenfrequenz.

Für das Liverpool NMR-Modul wurde nur eine Relaxationskurve aufgenommen, aus deren Werten die Eichgerade ermittelt wurde. Durch sie wurden die Polarisationswerte für die Relaxationskurve in der Abbildung 5.21 und die Aufbaukurven in den Abbildungen 5.22 und 5.23 ermittelt. Es ergaben sich als Werte für die Maximalpolarisationen 7,5% und -4,8% in guter Übereinstimmung mit den



Abbildung 5.13: Zweite Aufbaukurve am Mischungskry<br/>ostaten, beobachtet am Mischerausgang, 2,5 Gew. -% Finland-D36 in D-Butanol bei 200 mK.

Werten für das Bochumer NMR-Modul (7,4% und -4,2%).

Die Bochum-Box leistet also im Vergleich zur Liverpool-Box reproduzierbare Ergebnisse. Dies war die an sie gestellte Forderung.

Ein noch nicht vollständig geklärtes Phänomen ist die nicht verschwindende Schwankung des Signalpegels. Diese Verschiebung des Offsets, die in Abbildung 5.24 für eine typische Messreihe im Abstand von jeweils 10 min dargestellt ist, bewegt sich nur im Bereich weniger Prozent, könnte aber einen Einfluss auf die Stabilität und damit die Qualität der Signale haben.

Die Schwankungen sind möglicherweise nur durch ein einzelnes elektronisches Bauteil verursacht worden. Um dieses zu identifizieren, könnten die Signalpegel, das heißt die Spannungsamplituden, im Inneren der Box vor und nach jedem Bauteil mit Hilfe eines Vektor-Voltmeters überprüft werden.

#### 5.2.3 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass mit dem entwickelten NMR-Modul reproduzierbare Polarisationsmessungen eines guten SNRs durchgeführt werden können. Außerdem sind Aufnahmen zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit möglich. Die Möglichkeit dieser Messungen sind Anforderungen an ein NMR-Modul, die vom Bochumer Modul erfüllt worden sind.



Abbildung 5.14: Erste Relaxationskurve am Mischungskry<br/>ostaten,  $2,5\,{\rm Gew.}-\%$ Finland-D36 in D-Butanol bei<br/>  $200\,{\rm mK}.$ 



Abbildung 5.15: Zweite Relaxationskurve am Mischungskry<br/>ostaten, 2,5 Gew.-%Finland-D36 in D-Butanol bei<br/>  $200\,{\rm mK}.$ 



Abbildung 5.16: Erste Relaxationskurve am Verdampferkry<br/>ostaten, Bochum-Box,  $2,5\,{\rm Gew.}-\%$ Finland-D<br/>36 in D-Butanol bei 1 K.



Abbildung 5.17: Zweite Relaxationskurve am Verdampferkry<br/>ostaten, Bochum-Box,  $2,5\,{\rm Gew.}-\%$ Finland-D36 in D-But<br/>anol bei $1\,{\rm K}.$ 



Abbildung 5.18: Bestimmung der Eichgerade für die Relation Polarisation zu Flächeneinheiten aus den Relaxationskurven am Verdampferkryostaten, Bochum-Box, 2,5 Gew.-% Finland-D36 in D-Butanol bei 1 K.



Abbildung 5.19: Erste Aufbaukurve am Verdampferkry<br/>ostaten, Bochum-Box, 2,5 Gew.-%Finland-D<br/>36 in D-Butanol bei $1\,{\rm K}.$ 



Abbildung 5.20: Zweite Aufbaukurve am Verdampferkry<br/>ostaten, Bochum-Box,  $2,5\,{\rm Gew.}-\%$ Finland-D36 in D-But<br/>anol bei 1 K.



Abbildung 5.21: Dritte Relaxationskurve am Verdampferkry<br/>ostaten, Liverpool-Box, 2,5 Gew.-%Finland-D<br/>36 in D-Butanol bei 1 K.



Abbildung 5.22: Dritte Aufbaukurve am Verdampferkry<br/>ostaten, Liverpool-Box,  $2,5\,{\rm Gew.}-\%$ Finland-D<br/>36 in D-Butanol bei 1 K.



Abbildung 5.23: Vierte Aufbaukurve am Verdampferkry<br/>ostaten, Liverpool-Box,  $2,5\,{\rm Gew.}-\%$ Finland-D<br/>36 in D-Butanol bei $1\,{\rm K}.$ 



Abbildung 5.24: Schwankung des Ausgangspegels der Bochum-Box im Rahmen einer typischen Messreihe. Aufnahme im Abstand von 10 min, Probe 2,5 Gew.-% Finland-D36 in D-Butanol bei 1 K.

# Kapitel 6 Fazit und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit sind die grundlegenden Theorien zur Polarisation von Nukleonen und Leptonen dargestellt worden. Es wurde auf die Messung von Nukleonenpolarisationen mittels Kernspinspektroskopie in der Technik der *continuous wave* eingegangen. Das über Jahrzehnte für diese Messungen etablierte *Liverpool Q-Meter Module* wurde erläutert und hierbei insbesondere Theorie und Praxis der Diodenringmischer erklärt. Der Werdegang der Bochumer Entwicklung eines *cw*-NMR-Moduls wurde mitsamt der vor Ort verwendeten Software aufgezeigt und die hierfür durchgeführten Testmessung analysiert.

Das in Bochum entwickelte Q-Meter ermöglichte verlässliche Polarisationsmessungen. Der Einsatz aktuell auf dem Markt vorhandener hochwertiger elektronischer Komponenten stellt dabei den Vorteil gegenüber dem älteren Liverpool Modell dar. Die Analyse des S/N-Verhältnisses zeigt Polarisationsmessungen unbeeinflusst durch zu starkes elektronisches Rauschen.

Im Laufe der Entwicklung sind Erkenntnisse gewonnen worden, die ein tieferes Verständnis der Verarbeitungsprozesse innerhalb eines NMR-Moduls – auch des Liverpool Moduls – ermöglichen.

Am Ende der Entwicklung steht nun ein Modul zur Verfügung, das die gestellten Anforderungen erfüllen kann. Dabei ist auch die geforderte Flexibilität für Modifikationen und im Einsatz bei Polarisationsmessungen erzielt worden.

Es ist zu überlegen, ob in Zukunft weiterhin im Fokus stehen soll, einzelne Leiterkarten nur über Schraub- und Steckverbindungen aus dem Gehäuse lösen zu können. Es wird sich zeigen, ob der Nutzen im alltäglichen Gebrauch den nicht unbeträchtlichen Aufwand der Konstruktion rechtfertigt.

In jedem Fall sind die elektronischen Komponenten auch ohne Ausbau der Leiterkarten einfach zu erreichen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ermittelt werden, warum die *Q*-Kurven zur Abstimmung des Schwingkreises im Liverpool Modul von denen aus der Simulation und den ersten Experimenten am Bochumer Modul abweichen. Die Lösung dieses Problems zeigte auch die empfindliche Abhängigkeit des Mischers von den an seinen Eingängen vorherrschenden Pegeln.

Noch nicht abschließend geklärt ist die Schwankung des Signalpegels des Bochumer Moduls. Zur Klärung würde sich eine exakte Bestimmung der Pegel an jedem einzelnen elektronischen Bauteil anbieten.

Ebenfalls nicht evident ist, ob diese Schwankungen überhaupt Einfluss auf die Qualität der Polarisationsmessungen haben.

# Anhang

# A Nachbereitung und Datenaufnahme

Die Nachbearbeitung der Signale aus Dioden- und BRM-Ausgang und die endgültige Datenaufnahme werden im Folgenden kurz beschrieben.

# A.1 Yale Output Processing Card

1994, also einige Zeit nach der Einführung des Liverpool NMR-Moduls im Jahre 1980, erschien die Yale Output Signal Processing Card (siehe [Cou94]). Sie stellt eine rauscharme Schnittstelle zwischen den beiden Ausgängen, insbesondere aber dem BRM-Ausgang, und der weiteren Datenaufnahme und -verarbeitung dar.

Der Realteil des Signals, also der BRM-Ausgang, ist eine modulierte Gleichspannung zwischen -2 und -4 V, typischerweise aber bei -3 V.

Bei ausreichend großen Signalen kann dieser Wert überwacht werden, um Rückschlüsse auf die Stabilität des Systems zu ermöglichen (wie auch in [Rei94]). Bei kleinen Signalen, die eine hohe Verstärkung erfordern, erreichen die verwendeten Verstärker ihre Grenzen, sodass der Offset von etwa 3V kompensiert werden muss. Dies leistet – neben einer generellen Verstärkung – die Yale Card.

Die einzelnen Verarbeitungswege sollen im Folgenden erläutert werden.

# Überwachung des Realteils

Das Realteil- bzw. BRM-Signal wird zuerst von der Erde des NMR-Moduls getrennt. Es wird weiter aufgespaltet zum einen in den Teil, der zur Überwachung des DC-Pegels dient. Dieser wird über zwei Operationsverstärker auf den Monitorausgang gegeben.

Der zweite Operationsverstärker dient als Puffer und kehrt die Polarität des Signals um, sodass am Monitorausgang eine Spannung von etwa +3 V abgelesen werden kann. Ein Tiefpass-Filter mit einer Zeitkonstanten von  $12 \,\mu$ s reduziert in diesem Teil hochfrequentes Rauschen.

# **DC-Subtraktion**

Der andere Teil des aufgespalteten Signals läuft zu einem weiteren Operationsverstärker, der gleichzeitig von einer Gleichspannungsquelle von 3 V versorgt wird, die von einem Präzisions-IC<sup>1</sup> bereitgestellt werden. Daher liegt das Signal am Ausgang des Verstärkers zwischen den Maximalwerten von  $\pm 1$  V.

Ein Tracking- $DAC^2$  stellt im weiteren Verlauf des Teilsignals die nun noch erforderliche Referenz-Spannung zur Verfügung, die an einem weiteren Operationsverstärker zum Signal hinzugemischt wird, um den Signaloffset auszugleichen. Der DAC wird über eine  $TTL^3$  gesteuert, die nur zu Beginn oder Ende einer Frequenzabtastung angesprochen werden sollte. Das Signal des NMR-Moduls und das des DAC werden von einem Komparator verglichen und der DAC über eine interne Uhr angehalten, sobald die zwei Spannungen einander gleich sind.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>*integrated current*, integrierter Schaltkreis

 $<sup>^2 \,</sup> digital \ to \ analog \ converter, Digital-zu-Analog-Wandler$ 

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Transistor-Transistor-Logik





# Verstärkung

Das Signal wird verstärkt, nachdem der Offset ausgeglichen ist. Die Verstärkung ist regelbar und kann über die Stellung der vier Schalter, die dem Schaltplan entnommen werden können, und die An- und Abwahl einzelner Widerstandswege über die Schalter S1 bis S4 festgelegt werden (siehe hierzu Abblidung A1).

# Überwachung des Magnitudenteils

Der Magnituden- bzw. Diodenteil wird über zwei Operationsverstärker analog zum Realteil verstärkt und auf seinen entsprechenden Ausgang gegeben.

#### ${f Spannungsversorgung}$

Für die Yale Card werden die gleichen Spannungen verwendet wie für den Niederfrequenzteil des Liverpool NMR-Moduls  $\pm 15$  V. Diese werden intern in  $\pm 5$  V und  $\pm 12$  V umgewandelt, die für die Yale Card vonnöten sind.


Abbildung A2: Schaltplan des Liverpool NMR-Moduls ([Cou91]).

## **B** Software

Um eine Polarisationsmessung an Festkörpertargets durchzuführen, bedarf es neben der in den vorigen Kapiteln vorgestellten Hardware einer Software, die die verwendeten elektronischen Komponenten steuern und die Polarisationssignale darstellen und auswerten kann.

Hierzu wird das Programm LabVIEW eingesetzt, da über die Fülle der hierfür bestehenden Programmbausteine neben der Aufnahme der Signale und der Steuerung von Yale- und NMR-Modul beispielsweise auch die Temperaturüberwachung der Probe und die Steuerung des NMR-Magneten möglich ist.

Die Basis des am Bochumer Aufbau verwendeten Programms ist ausführlich in [Rei94] beschrieben. Es wurde seitdem kontinuierlich weiterentwickelt und in das Programmiersystem LabVIEW übertragen. Aktuell ist die Polarisationsmessung mit zwei Programmen möglich. In diesem Kapitel soll auf jenes eingegangen werden, das speziell für den Betrieb mit dem NI PXI-System der Firma National Instruments gedacht ist.

## B.1 NI PXI

Das verwendete NI PXI-1024Q ist ein Chassis für Mess- und Analysekomponenten. Die zum Einsatz kommenden Module sind der Controller NI PXI-8105, der Timing I/O-Controller NI PXI-6602, der Frequenzgenerator NI PXI-5650 und das Datenaufnahmemodul (*data acquisiton*, DAQ) NI PXI-6289. Damit sind die Hardwareanforderungen für die Polarisationsmessung abgedeckt.

Da die oben genannten Module ebenso wie LabVIEW von der Firma National Instruments stammen, existiert eine Reihe vorgefertigter Programmroutinen, die die Ansteuerung der Komponenten sowie die Datenaufnahme und -verarbeitung vereinfachen. Es ist also eine gute Kompatibilität von Hardware- und Softwarekomponenten gegeben.

### B.2 NMR-Programm

Im Folgenden werden die wichtigsten virtuellen Instrumente (VIs) des Programms dargestellt.

#### Main-VI

Über das Main-VI lassen sich alle notwendigen Parameter zur Datenaufnahme festlegen. Hierzu gehören in der Reiterkarte NMR-Setup die physikalisch relevanten Einstellungen wie Larmorfrequenz und Einstellungen zum Magnetfeld (inklusive des Abzugsfeldes zur Grundlinienaufnahme). Elektronisch relevante Angaben betreffen den Eingangspegel des RF-Signals und die Verstärkung

des Signals in der DC-Offset-Karte. Ebenso kann die Varicap-Spannung manuell festgelegt werden. In dieser Reiterkarte können auch Einstellungen für die Breite, die Anzahl und die Art der Sweeps um die Larmorfrequenz bestimmt werden.

Die Reiterkarte TE-Parameter beinhaltet Eingabefelder für den Flächeninhalt unter dem Signal nach der Kalibrierung im thermischen Gleichgewicht, die Temperatur, das Magnetfeld und die Art des zu messenden Materials. Dies sind notwendige Größen, um die endgültige Polarisation bestimmen zu können.

Die Darstellung verschiedener Graphen zu Signal, Hintergrund, Grundlinie und die Differenz von Signal und Hintergrund ist in der entsprechenden Reiterkarte Signal zu finden.

In der Reiterkarte P-Path kann der Verlauf der Polarisation über mehrere Messungen verfolgt werden.

#### TuneSweep- und VaricapSweep-VIs

Diese Unter-VIs dienen der automatischen Regelung der Spannung der Varicap-Diode und damit ihrer Kapazität. Über die Veränderung dieser Kapazität wird letztlich der Schwingkreis abgestimmt.

Das TuneSweep-VI initialisiert diese Abstimmung. Im Allgemeinen sind die Parameter für eine gewöhnliche Messung vorgegeben und typisch für die zum Einsatz kommende Hardware und werden daher nicht verändert. Der Input für dieses VI besteht aus den Einstellungen für den RF-Signal-Generator und dem dazugehörigen Leistungspegel. Die Einstellungen für die Abstimmung beschränken sich auf Ausgabekanal für die Varicap-Spannung, Eingangskanal für die aufgenommene Amplitude sowie die Anzahl der Kanäle. Die Anzahl gibt an, in wie viele Schritte die auszugebende Varicap-Spannung aufgeteilt wird. Typisch sind bei einer Breite von 0 bis 10 V 500 Kanäle, sodass diese einen Abstand von 0,02 V haben. Über eine FOR-Schleife, die für die Anzahl der Kanäle diesen Abstand inkrementiert, wird eine Spannungsfolge generiert. Die konkrete Anzahl der Durchläufe (Up- und Down-Sweeps) kann vorgegeben werden. Die so erzeugte Sägezahnspannung bildet zusammen mit dem Varicap-Ausgangskanal und dem Signal-Eingangskanal die Variablen für das zweite Unter-VI, das VaricapSweep-VI.

Im VaricapSweep-VI werden über vorgefertigte VIs ein physikalischer Kanal zur Spannungsausgabe (anlogue out, AO) und einer zur Spannungsmessung (analogue in, AI) erzeugt. Die Ausgabegrenzen sind hierbei 0 und 10V für die Varicap-Diode und die Aufnahmegrenzen  $\pm 10$ V, innerhalb derer sich das aufgenommene Signal immer bewegen muss, da sie den Eingangsspannungsbereich der verwendeten ADC (analog to digital converter) begrenzen.

Das VaricapSweep-VI übergibt ein zweidimensionales Array an das TuneSweep-VI, dessen x-Komponente die Sägezahnspannung ist, und dessen y-Komponente aus den über die Anzahl der Up- und Down-Sweeps akkumulierten und durch diese dividierten Signalwerten besteht. Es wird also eine Mittelung der Funktionswerte durchgeführt, die mit steigender Anzahl der Sweeps den Einfluss von Störungen minimiert.

Im TuneSweep-VI wird in der Folge aus den y-Werten des Arrays das Minimum und dessen zugehöriger x-Wert – also der Kanal – bestimmt. In einem weiteren Durchlauf wird in einer Spanne von 40 Kanälen um den ermittelten Minimumkanal ein erneuter Varicap-Sweep durchgeführt. Für die ermittelten Wertepaare wird ein Polynom-Fit durchgeführt, um ein z.B. aufgrund von Rauschen fälschlich ermitteltes lokales Maximum auszuschließen. Für die gefittete Kurve wird der minimale y-Wert und der zugehörige x-Wert bestimmt und ausgegeben. Die Kurve wird zusätzlich als x-y-Graph dargestellt.

Der gesamte Ablauf kann im Frontpanel des Main-VI über die Schaltfläche Tune Varicap gestartet werden. Nach Durchlauf der geschilderten zwei Sub-VIs wird der ermittelte Wert für die Varicap-Spannung automatisch in die relevanten Parameter im Front-VI übernommen.

Die Schaltfläche "get komp" ermöglicht eine Kalibrierung der Varicap-Spannung für verschiedene Frequenzen. Hierzu wird für eine minimale und eine maximale Frequenz die Varicap-Spannung nach obigem Verfahren ermittelt und an diese zwei Wertepaare eine lineare Funktion angepasst.

Das Front-VI des Programms ist in Abbildung B3 zu sehen. Die wichtigsten Funktionen lassen sich hier erkennen.





## C Leistungsdaten

Тур	Modell	Verstärkung bzw. Abschwächung / dB	Verlust / dB	SWR	Richtwirkung / dB	Rauschpegel / dB
Verstärker	AMP-75+	$20,58$ (bei 98,80 MHz und $15\mathrm{V}$ )	_	1,40	$3,\!30$	2,40
Verstärker	AMP-76+	27,90 (bei 111,80 MHz und $15 V$ )	—	$1,\!20$	$9,\!10$	$3,\!00$
Abschwächer	PAT-5	5,1 (bei 50,00 MHz)	—	$1,\!05$	—	—
Abschwächer	PAT-10	10,2 (bei 50,00 MHz)	—	$1,\!10$	—	—
Richtkoppler	TDC-10-1	_	0.83 (bei 73,00 MHz)	1,50	37,26	_
Leistungsteiler	TSC-2-1+	_	3,00 + 0,26 (bei 90,00 MHz)	1,10	_	_
Ringmischer	TFM-3+	_	4,63 (bei 100,00 MHz, +7 dBm an LO)	1,16 (RF), 2,38 (LO)	_	_

Tabelle C1: Leistungsdaten der im HF-Teil des Bochumer Moduls verwendeten elektronischen Bauteile. Die aufgeführte Frequenz, für die die Werte angegeben sind, gilt jeweils für die ganze Reihe.

# Literaturverzeichnis

- [AP58] ABRAGAM, A. ; PROCTOR, W. G.: Spin temperature. In: *Physical Review* 109 (1958), Nr. 5, S. 1441–1458
- [Ber10] BERLIN, A.: Spindiffusionsmessungen in polarisierten Festkörpermaterialien. 2010
- [Blo46] BLOCH, F.: Nuclear induction. In: *Physical Review* 70 (1946), Nr. 7-8, S. 460–474
- [BWW08] BETHGE, K. ; WALTER, G. ; WIEDEMANN, B.: *Kernphysik.* Berlin : Springer-Verlag, 2008
- [CG80] COURT, G.; GIFFORD, D. W.: Liverpool NMR module. 1980
- [Cou91] COURT, G.: Update of Liverpool Q meter instruction manual. 1991
- [Cou93] COURT, G. R.: A high precision Q-meter for the measurement of proton polarization in polarised targets. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A324 (1993), S. 433 – 440
- [Cou94] The Liverpool polarised target NMR electronics system. The Yale output signal processing card. 1994
- [Dev] DEVLIN, L.: Mixers
- [Dul96] DULYA, C. M.: The polarization of deuterons in butanol and nitrogen nuclei in ammonia, University of California, Los Angeles, Diss., 1996
- [Dul97] DULYA, C. M.: A line-shape analysis for spin-1 NMR signals. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A398 (1997), S. 109 125
- [Fli05] FLIESSBACH, T.: Quantenmechanik. Heidelberg : Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, 2005
- [Fli07] FLIESSBACH, T.: *Statistische Physik*. Heidelberg : Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, 2007
- [GMR02] GOERTZ, S. ; MEYER, W. ; REICHERZ, G.: Polarized H, D and <sup>3</sup>He targets for particle physics experiments. In: Progress in Particle and Nuclear Physics 49 (2002), Nr. 2, S. 403–489
- [Gol70] GOLDMAN, M.: Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids. Oxford : Oxford University Press, 1970
- [Gre07] GREFFRATH, F.: Dynamische Nukleonenpolarisation in deuterierter Brenztraubensäure. 2007
- [Har02] HARMSEN, J.: Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Butanol-d<sub>10</sub> als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2002

[Hau98]	HAUTLE, P.: Detection of small NMR signals. In: Proceedings of the Workshop on NMR in Polarized Targets, 1998
[Hau04]	HAUTLE, P.: A comparison of NMR concepts for polarization experiments. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A526 (2004), S. 76 – 80
[Heß04]	HESS, C.: Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets. 2004
[Heß09]	HESS, C.: Messung elektronischer Relaxationszeiten in dynamisch polarisierten Festkörpertargets mittels gepulster NMR, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2009
[Hof97]	HOFFMANN, M. H. W.: Hochfrequenztechnik – Ein systemtheoretischer Zugang. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1997
[Hon67]	HONIG, A.: Highly spin-polarized proton samples – large, accessible, and simply produced. In: <i>Physical Review Letters</i> 19 (1967), Nr. 18, S. 1009–1010
[HW00]	HAKEN, H. ; WOLF, H. C.: Atom- und Quantenphysik. Heidelberg : Elsevier – Spektrum Akademischer Verlag, 2000
[Jef60]	JEFFRIES, C. D.: Dynamic orientation of nuclei by forbidden transitions in paramagnetic resonance. In: <i>Physical Review</i> 117 (1960), Nr. 4, S. 1056–1069
[Kam09]	KAMMER, D.: Aufbau einer gepulsten NMR-Anlage für die Polarisationsuntersuchung an Festkörpertargets. 2009
[Kit04]	KITTEL, C.: Introduction to Solid State Physics. Hoboken : John Wiley and Sons, 2004
[Maa92]	MAAS, S.: Microwave mixers. Bd. 2. Norwood, MA : Artech House, 1992
[MN97]	MEIER, U. ; NERRETER, W.: Analoge Schaltungen. München : Carl Hanser Verlag, 1997
[OR06]	OOCEGUDA, K. ; RODRIGUEZ, A. O.: A simple method to calculate the signal-to-noise ratio of a circular-shaped coil for MRI. In: <i>Concepts in Magnetic Resonance</i> 28A (2006), Nr. 6
[PF72]	POOLE, C. P. ; FARACH, H.: <i>Theory of Magnetic Resonance</i> . New York : Wiley Interscience, 1972
[Phi08]	PHILIPP, J.: Entwicklung einer CW-NMR Apparatur zur Bestimmung der Polarisation in Festkörpertargets. 2008
[PTP46]	PURCELL, E. M. ; TORREY, H. C. ; POUND, R. V.: Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. In: <i>Physical Review</i> 69 (1946), Nr. 1-2, S. 37–38
[Red55]	REDFIELD, A. G.: Nuclear magnetic resonance, saturation and rotary saturation in solids. In: <i>Physical Review</i> 98 (1955), Nr. 6, S. 1787–1809
[Rei94]	REICHERZ, G.: Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Diss., 1994
[RZMK38]	RABI, I. I.; ZACHARIAS, J. R.; MILLMAN, S.; KUSCH, P.: A new method of measuring nuclear magnetic moment. In: <i>Physical Review</i> 53 (1938), Nr. 4, S. 318
[Sch04]	SCHLICKEISER, R.: Theoretische Physik IV: Quantenmechanik. Bochum, 2004

- [Sch06] SCHIEMANN, M.: Polarisationsmessungen an mit Trityl-Radikalen dotiertem D-Butanol. 2006
- [SW85] SCHATZ, G. ; WEIDINGER, A.: Nukleare Festkörperphysik. Stuttgart : Teubner-Studienbücher, 1985

## Danksagung

Wie es allgemeiner Usus ist, möchte auch ich mich an dieser Stelle bei denjenigen bedanken, die für das Zustandekommen dieser Arbeit ihren Teil beigetragen haben.

Diese sind zuvorderst die Mitglieder der Experimentalphysik I und hier natürlich speziell der Arbeitsgruppe Polarisiertes Target, namentlich Gerhard Reicherz, Eric Radtke, Christian Heß und Alexander Berlin. Ohne das geduldige Erklären, die Anregungen, die kritischen Fragen, im Allgemeinen das Interesse an meiner Arbeit, das Korrekturlesen und schließlich die Motivation und Atmosphäre, die sie für mich ausmachten, wäre die Arbeit wohl ein ganzes Stück schwerer geworden.

Der Dank für ebendiese Dinge und noch einiges mehr, nämlich die Begleitung und Freundschaft durch das gesamte Studium hindurch, gebührt Daniel Kammer und Jonas Herick.

Bei Prof. Werner Meyer möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, die Arbeit schreiben zu dürfen. Den Vertrauensvorschuss, der mir für weitgehend freies Arbeiten und die Präsentation der Ergebnisse bei zwei Fachkonferenzen gewährt wurde, habe ich nicht als selbstverständlich erachtet. Ich danke meiner Familie, und hier meinen Eltern für die Unterstützung und den sanften Druck während des Studiums und meinem Bruder für den Rat bei einigen elektrotechnischen Fragestellungen.

Allen, die hier keine Erwähnung gefunden haben, aber dennoch an der Entstehung der Diplomarbeit beteiligt waren, sei an dieser Stelle ebenfalls gedankt.