Institut für Experimentalphysik 1

Polarisationsuntersuchungen an ^{13}C-markierter Brenztraubensäure

Diplomarbeit

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

von
Lars Triebwasser
aus Bochum

Bochum, Februar 2009

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **5**

2 Spin und Polarisation **9**
2.1 Drehimpuls und magnetisches Moment 9
2.2 Natürliche Polarisation 11
2.3 Dynamische Nukleonenpolarisation 13
2.3.1 Der Solid State Effect 13
2.3.2 'Equal-Spin-Temperature'-Theorie 16
2.4 Apparative Umsetzung 18

3 Eigenschaften des Probenmaterials **23**
3.1 Brenztraubensäure 23
3.2 Anwendungsmöglichkeiten 24
3.3 Die Proben 27

4 Bestrahlte Brenztraubensäure **29**

5 Polarisationsmessungen **33**
5.1 Messungen bei 5 Tesla 34
5.1.1 Probe A 34
5.1.2 Probe B 36
5.2 Messungen bei 3,5 Tesla 38
5.2.1 Probe A 38
5.2.2 Probe B 39
5.3 Messungen bei 2,5 Tesla 40
5.3.1 Probe A 40
5.3.2 Probe B 42
5.4 Diskussion der Ergebnisse 43

6 Zusammenfassung und Ausblick **47**

A Zusammenfassung der Messwerte **49**

Kapitel 1

Einleitung

Die Arbeit der Kern- und Teilchenphysiker besteht in der Suche und der Beschreibung der fundamentalen Bausteine der Materie sowie der Wechselwirkungen denen sie unterliegen. In den letzten rund 100 Jahren sind in diesem Bereich beträchtliche Fortschritte erzielt worden.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts war bekannt, dass alle Materie aus Atomen[1] besteht. Die Tatsache, dass die etwa 100 bekannten Elemente periodisch wiederkehrende Eigenschaften hatten, wies jedoch darauf hin, dass Atome eine innere Struktur besitzen und nicht, wie zuvor angenommen, unteilbar sind.
Der heute gültigen Vorstellung vom Aufbau des Atoms kam man durch die Experimente von Ernest Rutherford zu Beginn des 20. Jahrhunderts ein großes Stück näher. In Streuexperimenten fand er heraus, dass sich die gesamte positive Ladung sowie ein Großteil der Masse eines Atoms auf einen sehr kleinen Bereich (den Kern) konzentriert. Darüber hinaus war er der Erste, dem der experimentelle Nachweis gelang, dass ein Atomkern durch Bestrahlung mit Alphastrahlung in einen schwereren Atomkern umgewandelt werden kann. Im Rahmen dieser Untersuchungen entdeckte er das Proton, und einige Jahre später wies James Chadwick das Neutron experimentell nach, welches Rutherford zuvor als zweiten Kernbaustein theoretisch postuliert hatte.
Nachfolgende Streuexperimente an Protonen und Neutronen brachten deren anomale magnetische Momente zum Vorschein und entlarvten auch sie dadurch als nichtpunktförmige Teilchen. Auch die Bestimmung des Ladungsradius des nach außen elektrisch neutralen Neutrons auf einen von Null abweichenden Wert ($r_N = 0,09\,fm$) deutete an, dass es sich bei diesen Teilchen nicht um wirklich elementare Bausteine sondern um Objekte mit Substruktur handelt.

Die Möglichkeit, diese Substruktur zu untersuchen, ergab sich durch die Fortschritte im Bereich der Teilchenbeschleuniger, da die Erzeugung von immer energiereicheren Teilchenstrahlen immer tiefere Einblicke in die Materie erlaubt. Denn nach der deBrogli-Beziehung $\lambda = \frac{h}{p}$, welche Impuls und Wellenlänge eines Teilchens miteinander verknüpft, hängt die Größe der auflösbaren Strukturen vom Impuls der verwendeten

[1] von griechisch *atomos* = ‘unteilbar‘

Sonden ab.
Die dadurch ermöglichten Experimente lieferten viele neue Einsichten und führten schließlich zum sogenannten Standardmodell der Teilchenphysik.

Demzufolge handelt es sich bei den elementaren Bausteinen der Materie um *Fermionen*, also Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$, die sich in die Familie der *Quarks* und die Familie der *Leptonen* einteilen lassen. Innerhalb der Familien kann wiederum eine Einteilung in 3 Generationen (von links nach rechts) vorgenommen werden, die sich durch stark ansteigende Massen voneinander abgrenzen:

$$\begin{pmatrix} u \\ d \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} c \\ s \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} t \\ b \end{pmatrix}$$

Die Abkürzungen stehen für die verschiedenen Quark-*flavour* up, down, charm, strange, top und bottom. Dabei tragen die Teilchen der oberen Zeile die Ladung $+\frac{2}{3}e$, die der unteren $-\frac{1}{3}e$. Die Familie der Leptonen besteht aus dem Elektron, dem Myon und dem Tau sowie jeweils einem zugehörigen Neutrino:

$$\begin{pmatrix} \nu_e \\ e \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \nu_\mu \\ \mu \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \nu_\tau \\ \tau \end{pmatrix}$$

Hier tragen die Teilchen der oberen Zeile gar keine elektrische Ladung und sind dementsprechend schwierig nachzuweisen, während die Teilchen der unteren Zeile die Ladung $-e$ tragen.

Der große Unterschied zwischen beiden Familien besteht darin, dass die Quarks der *starken Wechselwirkung* unterliegen, während die Leptonen diese Kraft nicht 'spüren' und nur der *elektroschwachen Wechselwirkung*[2] unterliegen. Die Wechselwirkungen werden von einer weiteren Kategorie von Teilchen vermittelt, den Kraftteilchen. Bei ihnen handelt es sich um Bosonen, also Teilchen mit ganzzahligem Spin. Für die elektroschwache Wechselwirkung sind es das Photon, sowie das $W^{\pm}$- und das $Z-$ Boson. Die Austauschteilchen der starken Wechselwirkung werden *Gluonen* genannt. Sie koppeln an eine Eigenschaft der Quarks, die *Farbladung* genannt wird. Diese tritt in drei verschieden Varianten (rot, grün, blau) und den zugehörigen Anti-Farben auf. In Systemen, die sich aus mehreren Quarks aufbauen, wie z.B. Hadronen (qqq) und Mesonen ($q\bar{q}$), addieren sich die Farbladungen immer so, dass ein nach außen farbneutrales ('weißes') Teilchen entsteht.

In diesem Bild setzt sich das Proton aus zwei up-Quarks und einem down-Quark zusammen (uud), das Neutron aus einem up-Quark und zwei down-Quarks (udd). Neben diesen *Valenzquarks* enthalten Nukleonen noch eine Fülle an Gluonen und virtuellen Quark-Antiquark-Paaren, deren Einfluss auf die Quantenzahlen der Nukleonen sich jedoch wegmittelt.

[2] Vereinheitlichung der Theorie von elektromagnetischer- und schwacher Wechselwirkung

Die Möglichkeit, die Spinstruktur der Nukleonen untersuchen zu können, ergab sich mit dem Aufkommen von *Doppelpolarisationsexperimenten*, bei denen sowohl Strahl- als auch Targetspins in ausgewählte Richtungen orientiert werden. Am CERN[3] wurde dazu in den 80er Jahren das EMC[4]-Experiment gestartet, welches die sog. *Spinkrise* auslöste als sich herausstellte, dass der Spin der Nukleonen nicht wie angenommen in erster Linie von den Quarks getragen wird. Die darauf folgenden Experimente SMC[5] am CERN, E142 und E143 am SLAC[6] und HERMES[7] am DESY[8] bestimmten den Quarkanteil am Nukleonenspin auf etwa 30%. Der Rest muss aus Gluonenbeiträgen (ΔG) und den Bahndrehimpulsen der Valenzquarks $\langle L_z \rangle$ stammen:

$$S_z = \frac{1}{2}(\Delta u + \Delta d + \Delta s) + \Delta G + \langle L_z \rangle = \frac{1}{2} \tag{1.1}$$

Die Bestimmung von ΔG ist unter Anderem Ziel des COMPASS[9]-Experiments am CERN und des HERMES-Experiments.

Um spinabhängige Größen in Experimenten mit polarisierten Targets untersuchen zu können, misst man die *Zählratenasymmetrie*. Diese ist definiert als die Differenz aus der Zählrate bei paralleler Ausrichtung von Strahl- und Target-Spin und der Zählrate bei antiparalleler Orientierung, geteilt durch die Gesammtzahl:

$$A_z = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \tag{1.2}$$

Da im Normalfall weder Strahl noch Target vollständig polarisiert sind und auch nicht alle Nukleonen im Targetmaterial polarisierbar sind, muss die Zählratenasymmetrie noch mit Korrekturfaktoren versehen werden, um die physikalische Asymmetrie zu erhalten:

$$A \sim \frac{1}{f \cdot P_S \cdot P_T} \cdot A_z \tag{1.3}$$

Dabei stehen P_S und P_T für die Polarisationen von Strahl und Target und der *Dilutionfaktor* f bezeichnet das Verhältnis von polarisierbaren Targetnukleonen zur Gesamtzahl der Targetnukleonen.

Der statistische Fehler ΔA_z der Zählratenasymmetrie ist antiproportional zur Wurzel aus der Gesamtzahl der Ereignisse $N_+ + N_-$, während $N_+ + N_-$ proportional zur Messzeit t ist. Nimmt man an, dass der Fehler der physikalischen Asymmetrie im

[3]Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire
[4]European Muon Collaboration
[5]Spin Muon Collaboration
[6]Stanford Linear Accelerator Center
[7]HERA Measurement of Spin
[8]Deutsches Elektronen Synchrotron
[9]Common Muon Proton Apparatus for Structure and Spectroscopy

wesentlichen durch den statistischen Fehler der Zählratenasymmetrie gegeben ist, so ergibt sich:

$$\Delta A \simeq \frac{1}{f \cdot P_S \cdot P_T} \cdot A_z \sim \frac{1}{f \cdot P_S \cdot P_T} \cdot \frac{1}{\sqrt{N_+ + N_-}} \sim \frac{1}{f \cdot P_S \cdot P_T} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \tag{1.4}$$

Damit resultiert aus der angestrebten Genauigkeit eines Experiments die benötigte Messzeit:

$$t \sim \left(\frac{1}{f \cdot P_S \cdot P_T}\right)^2 \tag{1.5}$$

Der quadratische Zusammenhang zu Polarisation und Dilutionfaktor verdeutlichen die Wichtigkeit dieser Größen. Um die Güte eines polarisierten Festkörpertargets zu beschreiben, bildet man die sogenannte *figure of merit*, in die noch die Dichte ρ des Targetmaterials und der Füllfaktor κ der Targetzelle einfließen:

$$FOM := P_T^2 \cdot f^2 \cdot \rho \cdot \kappa \tag{1.6}$$

Je nach Anwendung können für ein Targetmaterial aber nicht nur Dilutionfaktor und Maximalpolarisation eine Rolle spielen, sondern auch Aufbau- und Relaxationszeiten sowie die Strahlenresistenz. Daher erfordert jedes Experiment ein speziell angepasstes Target.

Das Ziel der hier vorliegenden Arbeit besteht jedoch nicht in der Entwicklung bzw. Optimierung von Targetmaterialien für teilchenphysikalische Experimente. Angeregt durch die Forschungen der Firma *GE Healthcare* (Malmö, Schweden)[10] im Bereich der DNP von ^{13}C-Kernen in organischen Substanzen, wurde 2006 in Bochum mit der systematischen Untersuchung von ^{13}C-markierter Brenztraubensäure begonnen. Diese soll als Markersubstanz in der Magnetresonanztomographie (MRT) Verwendung finden. Um die zu Grunde liegenden Polarisationsmechanismen zu studieren, wurden zunächst Untersuchungen an deuterierter Brenztraubensäure durchgeführt [Gre07]. Im Sommer 2007 wurde damit begonnen, die im Hinblick auf die Anwendung beim Menschen interessante protonierte und ^{13}C-markierte Brenztraubensäure zu erforschen. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf den Einfluss verschiedener Feldstärken und Temperaturen auf die erreichbaren Polarisationen der ^{13}C-Kerne und die Relaxationszeiten gelegt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen in dieser Arbeit vorgestellt werden. Zuvor wird in Kapitel 2 ein Überblick über die Grundlagen der Polarisation und Polarisationsmechanismen gegeben. In Kapitel 3 wird die Brenztraubensäure mit ihrer Rolle im Stoffwechsel und ihren medizinischen Anwendungsmöglichkeiten vorgestellt. Kapitel 4 widmet sich einer Voruntersuchung an bestrahlter Brenztraubensäure, bevor in Kapitel 5 die Messungen an der ^{13}C-markierten Brenztraubensäure dargestellt werden.

[10] jetzt: Amersham, England

Kapitel 2

Spin und Polarisation

2.1 Drehimpuls und magnetisches Moment

Ein quantenmechanischer Drehimpuls zeichnet sich dadurch aus, dass er folgende Eigenwertgleichung erfüllt:

$$\hat{J}^2 \mid j, m_j\rangle = j(j+1)\hbar^2 \mid j, m_j\rangle \tag{2.1}$$

$$\Rightarrow \mid \vec{j} \mid = \hbar\sqrt{j(j+1)} \tag{2.2}$$

wobei die Quantenzahl j entweder nur ganzzahlige $(0, 1, 2...)$ oder nur halbzahlige Werte $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, ...)$ annehmen kann und ein Maß für die Größe des Drehimpulses darstellt. Die magnetische Quantenzahl m_j gibt die Orientierung des Drehimpulses in Bezug auf eine ausgezeichnete Richtung (z.B. externes Magnetfeld) an. Üblicherweise wählt man sein Koordinatensystem so, dass diese Richtung mit der z-Achse zusammenfällt. Die zugehörige Eigenwertgleichung für die z-Komponente des Drehimpulses lautet dann:

$$\hat{J}_z \mid j, m_j\rangle = m_j\hbar \mid j, m_j\rangle \tag{2.3}$$

$$\Rightarrow j_z = m_j\hbar \tag{2.4}$$

Dabei gilt:

$$-j \leq m_j \leq j, \quad \text{mit} \quad \Delta m_j = 1 \qquad \Rightarrow (2j+1)\text{Zustände}$$

Wenn ein geladenes Teilchen einen Drehimpuls aufweist, so geht damit stets ein magnetisches Dipolmoment einher. Für den Bahndrehimpuls lässt sich dies mit Hilfe eines klassischen Kreisstroms veranschaulichen:
Ein Elektron bewege sich auf einer Kreisbahn mit Radius r. Dann gilt:

$$I = \dot{q} = \frac{-e}{T} = \frac{-e\omega}{2\pi} \tag{2.5}$$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e \cdot \vec{r} \times \vec{v} = m_e \vec{\omega} r^2 \tag{2.6}$$

$$\vec{A} = \pi r^2 \vec{n} = \frac{\pi \vec{L}}{m_e \vec{\omega}} \tag{2.7}$$

$$\Rightarrow \vec{\mu} = I \cdot \vec{A} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} \tag{2.8}$$

Das aus dem Bahndrehimpuls L resultierende magnetische Moment μ ist also proportional zum Drehimpuls und zeigt für den Fall des Elektrons wegen der negativen Ladung in die entgegengesetzte Richtung.

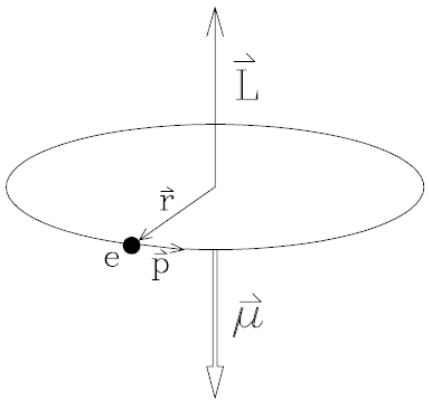


Abbildung 2.1: Elektron auf Kreisbahn

Der Beitrag des Eigendrehimpulses des Elektrons zum magnetischen Moment lässt sich leider nicht in ähnlicher Weise klassisch herleiten. Analog zum Bahndrehimpuls möchte man $\vec{\mu}_s$ als einen zu $\vec{S}$ proportionalen Vektor schreiben:

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{e\hbar}{2m_e}\vec{S} = -g_e \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} \tag{2.9}$$

mit dem *Bohrschen Magneton* $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$.
Der *Landé-Faktor* g_e (auch g-Faktor genannt) wurde erstmals 1915 unter Ausnutzung des *Einstein-de-Haas-Effekts* bestimmt zu $g_e \simeq 2$ und zählt heute zu den am genauesten bekannten Naturkonstanten.

Wird ein magnetischer Dipol einem externen Magnetfeld ausgesetzt, so erfährt er ein Drehmoment welches versucht, ihn in Richtung des Feldes zu drehen. Daher ist seine potentielle Energie in diesem Feld von seiner Ausrichtung abhängig und lässt sich berechnen als:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{2.10}$$

Zeigt das Magnetfeld in z-Richtung, so lässt sich das Skalarprodukt vereinfachen und es ergibt sich für das Elektron:

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{g_e \mu_B}{\hbar}\vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} S_z B_z = g_s \mu_B m B_z = m\hbar\omega_e \tag{2.11}$$

mit der Elektron-Larmorfrequenz ω_e. Da m für Spin-$\frac{1}{2}$-Teilchen die Werte $\pm\frac{1}{2}$ annehmen kann, entstehen also zwei Energieniveaus. Diese Aufhebung der m-Entartung und Aufspaltung in mehrere Energieniveaus wird als *Zeeman-Effekt* bezeichnet, und die Energiedifferenz zwischen den Zeemanniveaus beträgt:

$$\Delta E = \hbar\omega_L = g\mu_B B \tag{2.12}$$

Betrachtet man statt eines Elektrons einen spinbehafteten Kern, so ist der g-Faktor des entsprechenden Kerns einzusetzen, und statt des Bohr´schen Magnetons das Kernmagneton zu verwenden:

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} \tag{2.13}$$

Aufgrund der im Vergleich zum Elektron deutlich größeren Protonenmasse m_p ist es um einen Faktor 1836 kleiner als das Bohrsche Magneton. Durch Einstrahlung von Photonen der entsprechenden Energie lassen sich Übergänge zwischen den Zeemanniveaus induzieren. Bei Magnetfeldstärken von einigen Tesla liegen die hierzu nötigen Frequenzen im Mikrowellen- bzw. Radiobereich:

$$\Delta E = \hbar\omega_L = g\mu_{B/K}B \tag{2.14}$$

$$\Rightarrow \nu = \frac{g\mu_{B/K}B}{2\pi\hbar} \tag{2.15}$$

2.2 Natürliche Polarisation

Wird ein Ensemble gleichartiger Teilchen mit Spin-$\frac{1}{2}$ in ein äußeres Magnetfeld B gebracht, so findet nach dem oben gesagten eine Aufspaltung in die Zustände mit $m = +\frac{1}{2}$ und $m = -\frac{1}{2}$ mit den zugehörigen Besetzungszahlen N_+ und N_- statt. Befindet sich das Ensemble im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter des Festkörpers, so folgen die Besetzungszahlen der Maxwell-Boltzmann-Statistik[1]:

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{\hat{\mu}B}{kT}}, \qquad \hat{\mu} = g\mu_{B/K} \tag{2.16}$$

Die unterschiedliche Besetzung der beiden Zustände in Abhängigkeit von der Temperatur entspricht einer TE[2]-Polarsation, anschaulich vorstellbar als Orientierung des Spins bzgl. der Richtung des äußeren Magnetfeldes. Für Spin-$\frac{1}{2}$-Teilchen wie z.B. e^-, p oder ^{13}C-Kerne definiert man die Polarisation als Differenz der Besetzungszahlen der beiden Zustände dividiert durch die Gesamtzahl der Zustände:

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \tag{2.17}$$

Einsetzen von Zusammenhang (2.16) und Vereinfachen führt auf:

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{e^{\frac{\hat{\mu}B}{2kT}} - e^{-\frac{\hat{\mu}B}{2kT}}}{e^{\frac{\hat{\mu}B}{2kT}} + e^{-\frac{\hat{\mu}B}{2kT}}} = tanh\Big(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\Big) \tag{2.18}$$

[1] Aufgrund der Lokalisierbarkeit im Gitter sind die Teilchen unterscheidbar

[2] TE=*thermal equilibrium*, thermisches Gleichgewicht

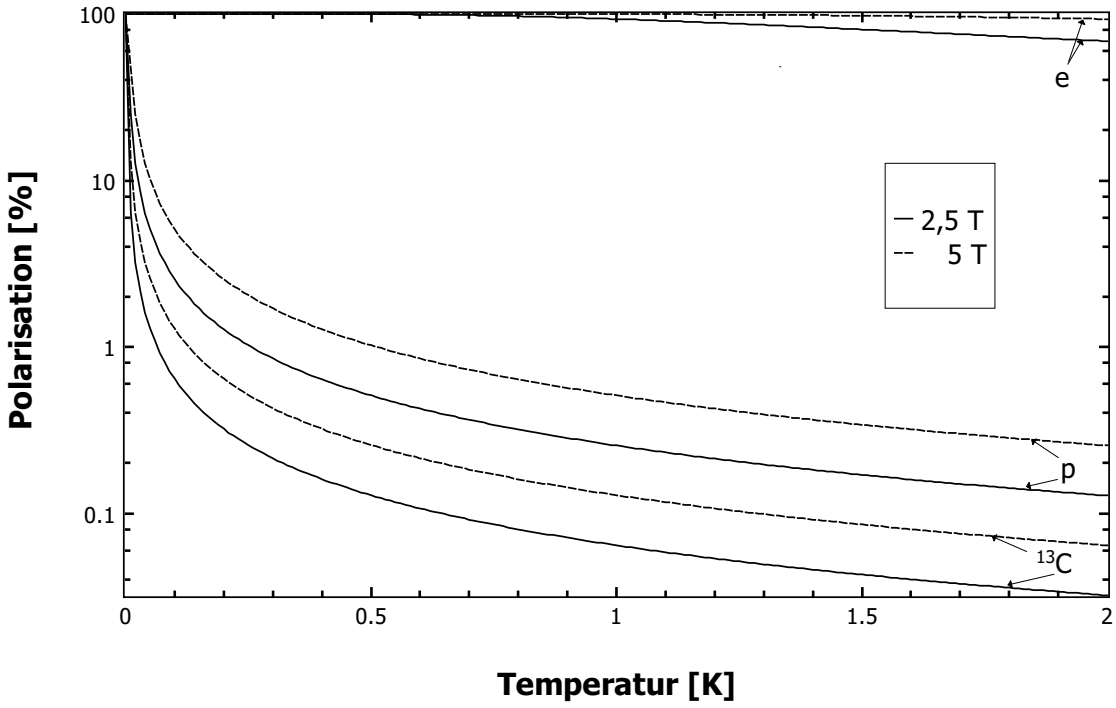


Abbildung 2.2: Natürliche Polarisation verschiedener Teilchen

Allgemein definiert man die Vektorpolarisation für ein Ensemble von Spin-J-Teilchen als

$$P_J = \frac{\frac{1}{J}\sum_{m=-J}^{J} m e^{\frac{m\hat{\mu}B}{kT}}}{\sum_{m=-J}^{J} e^{\frac{m\hat{\mu}B}{kT}}} = \mathcal{B}_J\Big(\frac{J\hat{\mu}B}{kT}\Big) \tag{2.19}$$

mit der Brillouin-Funktion:

$$\mathcal{B}_J(x) := \Big(1+\frac{1}{2J}\Big)coth\Big[\Big(1+\frac{1}{2J}\Big)x\Big] - \frac{1}{2J}coth\Big(\frac{x}{2J}\Big) \tag{2.20}$$

Die natürliche Polarisation einer Teilchen-Spezies ist also nach Gleichung (2.18) durch die Wahl der Temperatur und des Magnetfeldes festgelegt. Abbildung 2.2 zeigt die natürliche Polarisation von Elektronen, Protonen und ^{13}C-Kernen bei einer Feldstärke von 2,5 bzw. 5 Tesla in Abhängigkeit von der Temperatur. Wie man sieht, liegt die Polarisation der Elektronen bei vergleichsweise moderaten Bedingungen von $T = 1\,K$ und $B = 2,5\,T$ schon bei 93 %, während Protonen und ^{13}C-Kerne bei diesen Bedingungen erst zu 0,26 % bzw. 0,06 % polarisiert sind.

Um die Nukleonenpolarisation darüber hinaus zu erhöhen besteht natürlich die Möglichkeit, tiefere Temperaturen in Kombination mit stärkeren Feldern zu verwenden. Diese

so genannte *Brute-Force*-Methode hat allerdings zum einen den Nachteil, dass Sie mit einem immensen apparativen Aufwand verbunden ist. Zum anderen resultieren daraus Aufbauzeiten in der Größenordnung von Tagen bis Wochen, welche die zur Minimierung systematischer Fehler in Streuexperimenten wichtigen Wechsel der Polarisationsrichtung unmöglich machen. Desweiteren liefern Kryosysteme, die Basistemperaturen von 10 mK und weniger bereitstellen, nur sehr geringe Kühlleistungen. Dadurch unterliegt man starken Einschränkungen der verwendbaren Strahlintensitäten, was wiederum zu einer Erhöhung der Messzeit führt. Daher bedient man sich geschickterer (dynamischer) Polarisationsverfahren.

2.3 Dynamische Nukleonenpolarisation

Auf Grund der deutlich kleineren Masse des Elektrons gegenüber Nukleonen und des daraus resultierenden größeren magnetischen Moments, sind Elektronen 'einfacher' zu polarisieren und weisen schon bei gut realisierbaren Bedingungen sehr hohe Polarisationen auf (93% bei 1 K und 2,5 T). Die Grundidee der dynamischen Nukleonenpolarisation besteht darin, diese hohe natürliche Polarisation der Elektronen zu nutzen und auf die zu polarisierenden Teilchen zu übertragen. Da die Elektronenspins in einem Festkörper alle paarweise zu Null koppeln, müssen zunächst ungepaarte und somit polarisierbare Elektronen, sog. paramagnetische Zentren, in das Material eingebracht werden. Hierzu bedient man sich zweier verschiedener Ansätze. Falls das Material bei Raumtemperatur in der flüssigen Phase vorliegt, besteht die Möglichkeit der chemischen Dotierung, also Beimengung einer zweiten Substanz. Befindet sich das Material dagegen bei Raumtemperatur im festen oder gasförmigen Zustand, so muss auf ionisierende Strahlung zurückgegriffen werden um im Material selbst freie Radikale zu erzeugen. Liegt ein derart präpariertes Material vor, so kann die dynamische Polarisation vorgenommen werden.
Eine einfache Beschreibung des Übertragungsmechanismus ist der *Solid State Effect* (SSE).

2.3.1 Der Solid State Effect

Betrachtet man ein Elektron und einen Kern mit Spin-$\frac{1}{2}$ in einem starken äußeren Magnetfeld B_0, so ist die Gesamtheit der Zeemanniveaus durch ein 4-Niveau-Bild darstellbar (Abb. 2.3). Sich im energetisch niedrigeren Zustand zu befinden, bedeutet dabei für das Elektron antiparallel und für den Kern parallel zum äußeren Feld orientiert zu sein. Solange diese Spins voneinander isoliert sind, lassen sich durch HF-Einstrahlung mit der Elektron-Larmorfrequenz nur Übergänge mit $\Delta S_z = \pm 1$ und $\Delta I_z = \pm 0$ anregen. Allerdings ist es so, dass benachbarte Elektronen und Kerne wegen ihrer gegenseitigen lokalen Felder einer Dipol-Wechselwirkung unterliegen. Diesem Umstand wird mit einem Zusatzterm $\mathcal{H}_D$ im Hamiltonoperator Rechnung getragen, welcher die Kopplung der beiden Spinspezies bewirkt und zu einer kleinen Energieverschiebung führt. Der

Hamiltonoperator dieses Systems, dessen Energieeigenzuständen die Zustände in Abb. 2.3 entsprechen, hat folgende Gestalt:

$$\mathcal{H} \simeq \hbar\omega_s S_z - \hbar\omega_I I_z + cS_z I_+ + c^* S_z I_- \qquad mit \qquad c \sim \frac{\mu_B \mu_K}{r^3} \tag{2.21}$$

Dabei beschreiben die ersten beiden Terme die Zeemanaufspaltung und die letzten beiden die Dipol-Dipol-Wechselwirkung; r ist der Abstand von Kern und Elektron. Die Terme mit dem Auf- bzw. Absteigeoperator $I_\pm$ verursachen eine Beimischung der Zustände mit entgegengesetztem Kernspin:

$$\mid m_S, m_I\rangle_g = p \mid m_S, m_I\rangle_0 \pm q^* \mid m_S, m_I \pm 1\rangle \tag{2.22}$$

Dabei gilt $p^2 + q^2 = 1$ und $|q|$ liegt in der Größenordnung von $\frac{B_S}{B_0} \simeq 10^{-4}$ mit B_S als vom Elektron am Ort des Kernspins erzeugten Feld. Der Grad der Beimischung ist also sehr gering, führt aber zu einer nicht verschwindenden Wahrscheinlichkeit für die 'verbotenen' Übergänge[3], so dass simultane Spinflips von jeweils einem Elektron und einem Nukleon angeregt werden können. Durch Einstrahlen von Mikrowellen nahe der Elektronen-Larmorfrequenz ist es nun möglich, die verbotenen Übergänge selektiv zu pumpen und einen bevorzugten Spinzustand zu erzeugen. So führen Mikrowellen der Frequenz $\omega = \omega_e + \omega_N$ zu einer Überbesetzung des Nukleonen-Zustands mit 'Spin down' auf Kosten des Zustands mit 'Spin up', was einer negativen Polarisation der Probe entspricht. Abbildung 2.3 soll dies veranschaulichen.

Die Effektivität dieses Prozesses bei der Erzeugung hoher Polarisationen hängt stark von den Relaxationszeiten der Elektronen und Nukleonen ab. Bei Bedingungen von $B = 2,5\,T$ und $T = 1\,K$ betragen diese für die Nukleonen einige Minuten, während die Elektronen deutlich schneller relaxieren. Hierfür liegen die Zeiten im Millisekundenbereich, was zur Folge hat, dass die Elektronen schnell wieder für Umklappprozesse zur Verfügung stehen und so zur Polarisation weiterer Kerne beitragen können.

Wegen der um den Faktor $\mid q \mid^2 \propto r^{-6}$ untersetzten Wahrscheinlichkeit für die verbotenen Übergänge funktioniert die Polarisationsübertragung nach dem beschriebenen Mechanismus nur in unmittelbarer Umgebung der paramagnetischen Zentren. Die homogene Verteilung der Polarisation über die gesamte Ausdehnung der Probe erfolgt mittels eines random-walk-ähnlichen Prozesses, der als *Spindiffusion* bezeichnet wird. Hierbei ermöglicht die Dipolwechselwirkung zweier benachbarter Kernspins einen simultanen Spinflip der beiden beteiligten Spins. Dies geschieht mit einer im Vergleich zu den verbotenen Übergängen hohen Rate. Außerdem führt die Anzahl benachbarter Kernspins zu einer hohen Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein soeben übertragener Spin nicht direkt zum übermittelnden Kern zurückgegeben, sondern an einen anderen Kern weitergegeben und somit der Transport durch das Material gewährleistet wird.

[3] Übergänge, welche die Auswahlregel für Dipolstrahlung $\Delta m = \pm 1$ verletzen, werden als 'verboten' bezeichnet

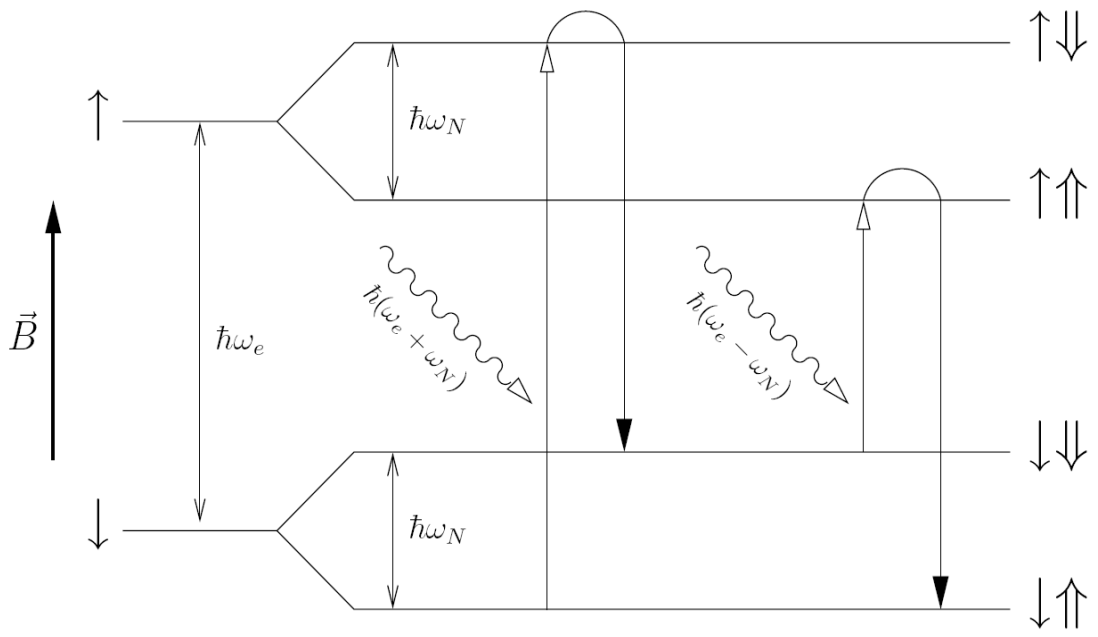


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Solid-State-Effekts: Durch Mikrowelleneinstrahlung knapp neben der elektronischen Larmorfrequenz kann ein Spinzustand selektiv gepumpt werden.

Theoretisch könnte man mit den zuvor beschriebenen Mechanismen eine Polarisation der Kernspins in Höhe der Elektronenpolarisation erreichen. Es gibt jedoch verschiedene Effekte, die dem entgegenwirken. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Relaxationswahrscheinlichkeit der Nukleonen und der Anzahl der paramagnetischen Zentren, da die Relaxationen fast ausschließlich über Wechselwirkungen mit den paramagnetischen Zentren erfolgen [ArG78]. Dabei kommen als paramagnetische Zentren neben den Elektronen auch Verunreinigungen wie etwa molekularer Sauerstoff in Frage. Dieser trägt zwar nicht zur dynamischen Polarisation bei, öffnet den Kernspins aber zusätzliche Relaxationskanäle. Somit begünstigen niedrige Radikalkonzentrationen hohe Polarisationen. Da aber andererseits eine ausreichende Anzahl der Zentren benötigt wird um den Pumpprozess effektiv zu halten, gilt es hier ein Optimum zu finden. Dieses liegt für die gängigen Targetmaterialien in der Größenordnung von $10^{19}\ \frac{Spins}{g}$.

Ein anderes Problem ergibt sich, wenn die ESR[4]-Linie des Radikals so breit ist, dass ein Überlapp der Übergangswahrscheinlichkeiten für $(\omega_e - \omega_N)$ und $(\omega_e + \omega_N)$ entsteht. Dann wird neben dem gewünschten auch der entgegengesetzte Spinzustand mitgepumpt. Näheres zu diesem als *Differential Solid State Effect (DSSE)* bekannten Effekt und einen Überblick über die verschiedenen Polarisationsmechanismen liefert [BOR71].

[4]Elektronen-Spin-Resonanz

Der Solid-State-Effekt vermag zwar einen ersten anschaulichen Einblick in die DNP zu vermitteln, beschreibt die Vorgänge aber letztlich unzureichend. Zum Beispiel wird die dipolare Wechselwirkung der paramagnetischen Elektronen untereinander vernachlässigt, welche ein Verschmieren der Zeemanniveaus in quasikontinuierliche Bänder zur Folge hat. Insbesondere viele der Standardmaterialien wie die Alkohole und Lithiumdeuteride, aber auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Brenztraubensäure, polarisieren nicht nach dem Solid-State-Effekt, sondern nach der *Equal-Spin-Temperature-Theory (EST)*. Ein anschaulicher Überblick über diese Theorie soll im nächsten Abschnitt gegeben werden. Eine detaillierte Beschreibung findet man z.B. in [Goe02, Abr61].

2.3.2 'Equal-Spin-Temperature'-Theorie

Mit der *Equal-Spin-Temperature*-Theorie liegt eine detailliertere theoretische Beschreibung der DNP vor, welche in den 60er und 70er Jahren von A. Abragam und M. Goldmann entwickelt wurde und auch die Spin-Spin-Wechselwirkung der paramagnetischen Elektronen untereinander berücksichtigt [Abr61, Gol70]. Sie verfolgt einen thermodynamischen Ansatz der auf B.N.Provotorovs Theorie der magnetischen Resonanz von Spinsystemen in Festkörpern beruht. Darin werden den einzelnen Spinsystemen bzw. deren Wechselwirkungsenergien Wärmereservoirs zugeordnet, welche jeweils durch eine Temperatur charakterisiert werden und untereinander in Kontakt stehen. Neben der Temperatur des Gitters T_L sind drei weitere Temperaturen von Interesse:
Die Temperatur T_{Ze} steht für die Verteilung der Elektronen auf die zwei Zeemanniveaus, und analog dazu die Temperatur T_{ZN} für das nukleonische Zeemanreservoir. Hinzu kommt noch eine physikalisch wenig anschauliche Temperatur T_{SS}. Sie wird benötigt, da die räumliche Verteilung der Spins wegen der Spin-Spin-Wechselwirkung der paramagnetischen Zentren untereinander ein zusätzliches Energiereservoir darstellt. Diese Wechselwirkung hat zur Folge, dass die elektronischen Zeemanniveaus in quasikontinuierliche Bänder der Energiebreite Δ, genannt *Dipolbreite*, aufspalten. Die zugehörige Temperatur T_{SS} kann auch negative Werte annehmen. Anschaulich heißt dies, dass energetisch höhere Niveaus stärker besetzt sind als niedrigere. Ein verändertes T_{SS} bei konstantem T_{Ze} bedeutet: Die Anzahl der Spins in Feldrichtung ist im Mittel konstant, während sich die räumliche Verteilung ändert.
Befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht, so stimmen die Temperaturen der drei Energiereservoirs mit der des Gitters überein: $T_L = T_{Ze} = T_{ZN} = T_{SS}$.

Der Polarisationsprozess verläuft im Rahmen der Theorie in zwei Schritten:
Durch die Einstrahlung von Mikrowellen knapp neben der Elektronenlarmorfrequenz $\omega_e \pm \Delta$ werden Übergänge zwischen den entsprechenden Bereichen der Zeemanbänder induziert. Im Einklang mit der Energieerhaltung wird dabei der fehlende/überschüssige Energiebetrag $\hbar\Delta$ durch zwei entgegengesetzte Spinflips innerhalb des Zeemanbandes bereitgestellt/aufgenommen. Es findet somit eine Umsortierung statt, die einem Kühlen/Heizen des Dipolreservoirs entspricht.

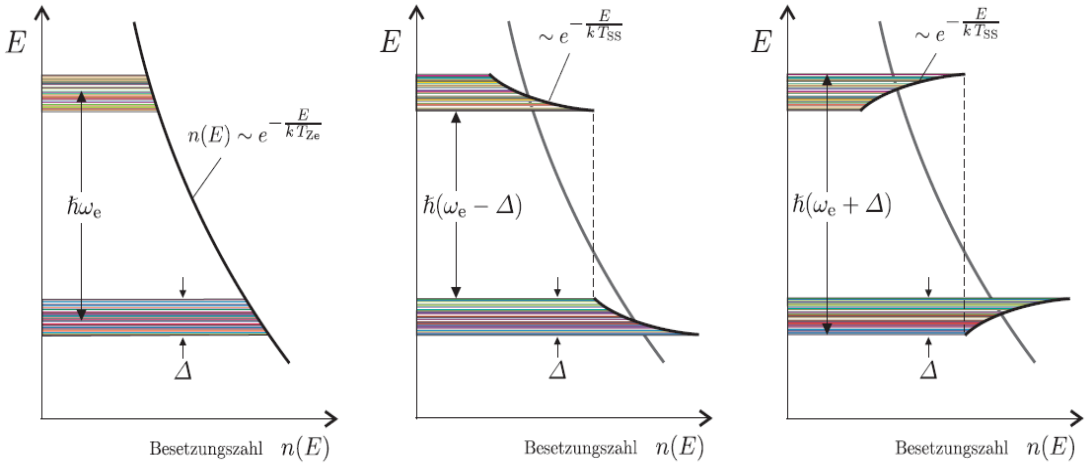


Abbildung 2.4: Besetzungszahlverteilung der elektronischen Zeeman-Niveaus: Links im thermischen Gleichgewicht, in der Mitte bei Kühlung des elektronischen Dipol-Reservoirs (positive Polarisation) und rechts bei geheiztem Dipol-Reservoir (negativ polarisiert).

Der zweite Schritt des Polarisationsprozesses wird in der Literatur als *Thermal Mixing* bezeichnet:
Liegen die Energien im Dipol- sowie Kern-Zeeman-Reservoir in der gleichen Größenordnung, so stehen beide durch Hyperfeinwechselwirkung in 'thermischem Kontakt' und die beiden Temperaturen gleichen sich an. Dabei wird der Wärmeaustausch durch simultane Flip-Flops zweier Elektronen gekoppelt mit einem Kern-Spinflip realisiert. Dabei bleibt T_{Ze} und somit also auch die Elektronenpolarisation gleich, während dem nukleonischen Zeemanniveau mit jedem Flip der Energiebetrag $\hbar\omega_N$ entzogen/zugeführt wird. Da der Vorgang als vom Gitter isoliert betrachtet werden kann, stammt diese Energie aus dem Spin-Spin-Wechselwirkungsreservoir und T_{ZN} wird an T_{SS} angeglichen. Ein Kühlen/Heizen des Kernzeemanniveaus entspricht dabei einem positiven/negativen Polarisieren.

Die Effektivität des Thermal Mixing ist entscheidend für das Erreichen hoher Polarisationen. Der beste Wärmekontakt zwischen Dipol- und Kernzeemanreservoir besteht dann, wenn die Dipolbreite Δ der Zeemanbänder in der Größenordnung der Kernlarmorfrequenz liegt. Im Rahmen der EST-Theorie kann Δ mit der ESR-Linienbreite D identifiziert werden. Daher kann durch ESR-Messungen die Eignung von Radikalen zur DNP untersucht und eine Vorauswahl getroffen werden. Da die Linienformen eine B-Feldabhängigkeit aufweisen, sind besonders Messungen unter DNP-Bedingungen wie hohe Felder und tiefe Temperaturen von Interesse. Näheres hierzu findet sich in [Hec04].

Als wichtige Folgerung der EST-Theorie sollte noch festgehalten werden, dass die erreichbare Maximalpolarisation nur durch das Kühlen/Heizen des Spin-Spin-Wechselwirkungsreservoirs bestimmt ist. Daher ist diese unabhängig von der Larmorfrequenz der Nukleonen, also auch von der betrachteten Kernsorte. Unterschiedliche Kernsorten sollten also ihr Maximum der Polarisation bei gleichen Mikrowellenfrequenzen erreichen. Dass dies auch im Fall der Brenztraubensäure zutrifft, wurde in [Gre07] bereits bestätigt.

2.4 Apparative Umsetzung

Die in dieser Arbeit beschriebenen Polarisationsuntersuchungen wurden in einem ^4He-Verdampferkryostaten durchgeführt, welcher nach dem Vorbild des *Sophie*-Kryostaten ([Har97]) konstruiert wurde. Das als Kühlmittel verwendete Helium gelangt aus dem Transportgefäß zunächst über einen vakuumisolierten Heber in den äußeren Bereich des Kryostaten, wo es den integrierten supraleitenden Magneten kühlt. Dieser ist in der Lage, Feldstärken von bis zu 7,5 T zu erzeugen. Von dort gelangt das Helium über einen zweiten Heber in den Separator. Hier wird durch Abpumpen die gasförmige Phase des Heliums von der flüssigen getrennt und diese dadurch vorgekühlt. Verschiedene Wärmetauscherstufen durchlaufend wird das Helium hinab in die Cavity geleitet.

Um die Temperatur weiter abzukühlen wird mittels eines Vakuumpumpstands der Dampfdruck über der flüssigen Phase des Heliums erniedrigt. Die Saugleistung des Pumpstands beträgt $4000\,\frac{m^3}{h}$ und mit Hilfe eines Frequenzumrichters ist es möglich, den Druck und somit auch die Temperatur im Inneren des Kryostaten konstant zu halten. Im stationären Betrieb lassen sich mit diesem Kryostaten Temperaturen von etwa 0,9 K erreichen. Näheres findet sich in [Hes09].

Die zur DNP benötigten Mikrowellen werden durch IMPATT[5]-Dioden erzeugt. Diese auf Halbleitertechnik beruhenden Mikrowellenquellen nutzen den Effekt des Lawinendurchbruchs bei Betrieb einer Diode in Sperrrichtung. Der Bochumer PT-Gruppe stehen Ausführungen für 70, 98 und 140 GHz zur Verfügung, was den Elektronen-Larmorfrequenzen bei 2,5 T, 3,5 T und 5 T entspricht und somit Polarisationsmessungen bei diesen Feldstärken ermöglicht.

Durch Variation der Versorgungsspannung kann die Frequenz der von den Dioden erzeugten Mikrowellen verändert werden. Die 98 GHz Diode wurde zusätzlich mit einem Peltierelement zur Temperaturregulierung versehen, um den insgesamt einstellbaren Frequenzbereich zu erhöhen. Hier muss also eine den angestrebten Frequenzen entsprechende Temperatur gewählt werden (siehe Abb. 2.5). Als optimaler Arbeitsbereich haben sich Temperaturen um 37 °C erwiesen, hier ist der realisierbare Frequenzhub mit etwa 300 MHz am größten. Leistungsmessungen ergaben für die 140 GHz Diode eine Ausgangsleistung von lediglich 15 mW, für die 98 GHz Diode von 220 mW, und

[5] Impact Ionization Avalanche and Transit Time

für die 70 GHz Diode 340 mW. Die schwache Ausgangsleistung der 140 GHz Diode hat verlängerte Aufbauzeiten bei den 5 T Messungen zur Folge.

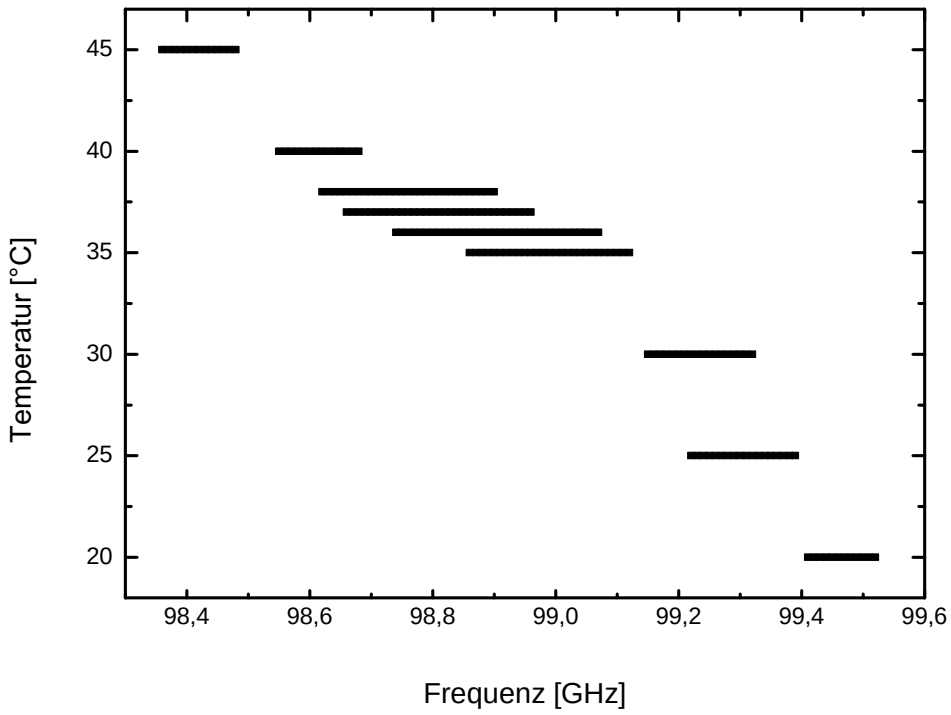


Abbildung 2.5: Frequenzbereich der 98 GHz Diode

Um die Temperatur im Inneren des Kryostaten zu überwachen, werden Kohleschicht-Widerstände verwendet, deren Temperaturabhängigkeit bekannt ist. Diese werden über eine Widerstandsmessbrücke ausgelesen und am PC mit Hilfe eines speziell dafür entwickelten LabVIEW-Programms überwacht. Magnetfeld und Mikrowellenfrequenz sind ebenfalls mittels LabVIEW-Anwendungen vom PC aus steuerbar.

Zur Bestimmung der Nukleonenpolarisation wird das Messprinzip der Kernspinresonanz verwendet. Die Grundlagen dieses Verfahrens sollen im nächsten Abschnitt erläutert werden, für eine detaillierte Beschreibung sei auf [Rei94] verwiesen.

Kernmagnetische Resonanz

Um die Polarisation einer Probe mit dem Verfahren der Kernmagnetischen Resonanz messen zu können, muss diese von einer Spule umschlossen werden, deren Magnet-

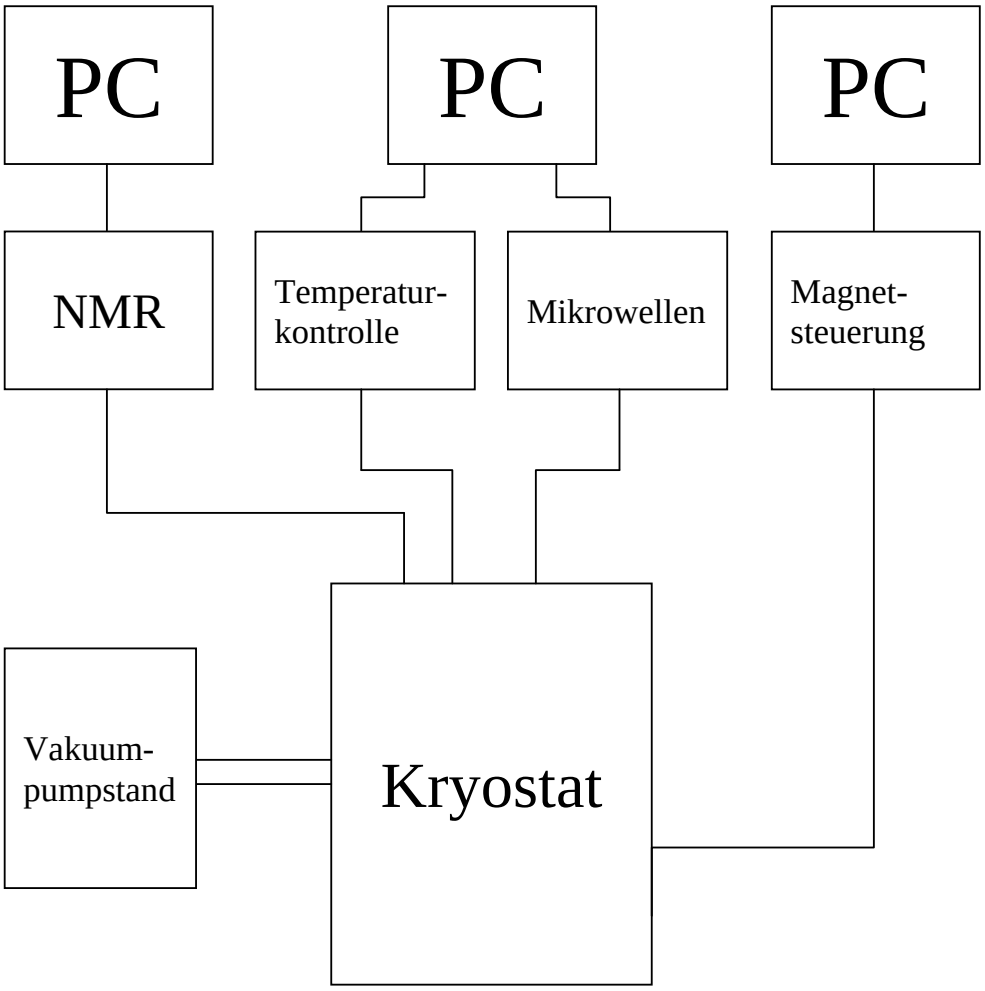


Abbildung 2.6: Schematische Versuchsanordnung

feld senkrecht zum äußeren Feld B_0 steht. Die Spule wird mit einem Kondensator in Reihe geschaltet, um einen RCL-Schwingkreis zu bilden. Die Resonanzfrequenz dieses Schwingkreises wird auf die Larmorfrequenz der zu untersuchenden Kerne abgestimmt. Ein kleiner Teil der vorhandenen Polarisation wird nun zerstört, indem durch Einstrahlung von Radiowellen nahe der Kernlarmorfrequenz der Spin einiger Kerne umgeklappt wird. Dies entspricht einer Änderung der Magnetisierung der Probe, was eine Änderung der Induktivität der Spule mit sich bringt. Für diese gilt:

$$L(\omega) = L_0(1 + 4\pi\eta\chi(\omega)) \tag{2.23}$$

mit der Induktivität der leeren Spule L_0 und dem Füllfaktor η. Mit der komplexen Suszeptibilität $\chi(\omega) = \chi`(\omega) - i\chi``(\omega)$ ergibt sich die Impedanz der Spule als:

$$Z(\omega) = R + i\omega L_0(1 + 4\pi\eta\chi(\omega)) \tag{2.24}$$

$$\Rightarrow Z(\omega) = R + \omega L_0 4\pi\eta\chi``(\omega) + i\omega L_0(1 + 4\pi\eta\chi`(\omega)) \tag{2.25}$$

R bezeichnet den ohmschen Widerstand des Spulendrahts, $\chi`(\omega)$ den dispersiven und $\chi``(\omega)$ den absorptiven Anteil der magnetischen Suszeptibilität. $\chi``(\omega)$ hat Einfluss auf die Impedanz der Spule, während $\chi`(\omega)$ lediglich zum Blindwiderstand beiträgt.

Da sich mit der Induktivität der Spule auch die Güte des Schwingkreises ändert, ergibt sich ein Leistungsverlust:

$$\Delta\bar{P} = \frac{I_0}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\Delta U}{\sqrt{2}} \tag{2.26}$$

$$= \frac{1}{2} I_0^2 \Delta R \tag{2.27}$$

$$= \frac{1}{2} I_0^2 \omega L_0 4\pi\eta\chi``(\omega) \tag{2.28}$$

I_0 bezeichnet den Spulenstrom. Dieser Leistungsverlust kann als Spannungsänderung detektiert werden.
Der Leistungsverlust im Schwingkreis ist nach (2.28) proportional zum Imaginärteil $\chi``$ der Suszeptibilität der Spule, also auch zur Änderung der Magnetisierung der Probe, welche durch Übergänge zwischen den Kernzeemanniveaus hervorgerufen wird. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen den Niveaus ist wiederum proportional zur Besetzungszahldifferenz, über welche die Polarisation definiert ist. Daher ist die Fläche A unter der Resonanzkurve ein direktes Maß für die Polarisation P der Probe:

$$P = c \cdot \int_{\Delta\omega} \chi``(\omega) d\omega \propto A \tag{2.29}$$

In den Faktor c fließen apparative sowie materialabhängige Korrekturen ein, daher muss er nach jedem Probenwechsel und jeder Neuabstimmung des Schwingkreises neu ermittelt werden.
Die Größe des Frequenzintervalls $\Delta\omega$, über welches integriert wird, hängt von der Breite des erwarteten Resonanzsignals ab. Für ^{13}C wählt man $\Delta\omega = 100\,kHz$, während für Messungen an Protonen und Deuteronen $\Delta\omega = 500\,kHz$ ein übliches Maß ist.

Eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erzielt man mit Hilfe der ‘Signal-Average‘-Methode: Der in 512 Kanäle eingeteilte Messbereich wird n-mal durchfahren (n ‘sweeps‘) und die gemessenen Signale in den entsprechenden Kanälen werden aufaddiert. Dabei wächst das Signal mit einem Faktor n, während das statistische Rauschen nur mit einem Faktor $\sqrt{n}$ wächst. Um systematische Fehler zu minimieren wird ein Abzug der Grundlinie vorgenommen. Hierzu fährt man das Feld einmalig aus dem

Resonanzbereich und macht dann eine Messung mit der selben Frequenz wie zur Polarisationsbestimmung. Die hierdurch bestimmte apparative Grundlinie wird dann von allen weiteren Messsignalen abgezogen.

Aus Gleichung (2.29) ist bekannt, dass die Fläche unter dem NMR-Signal proportional zur Polarisation ist. Die Polarisation wiederum lässt sich im thermischen Gleichgewicht über den Zusammenhang (2.18) berechnen. Somit kann man im thermischen Gleichgewicht den Proportionalitätsfaktor c bestimmen:

$$P_{TE} = tanh\Big(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\Big) = c \cdot \int\limits_{\Delta\omega} \chi``(\omega)d\omega \propto A_{TE} \tag{2.30}$$

Mit Hilfe dieser TE-Kalibrierung lässt sich dann während der DNP die Polarisation aus den Flächeneinheiten unter dem NMR-Signal bestimmen:

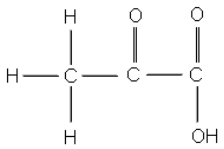
$$P_{dyn} = P_{TE} \cdot \frac{A_{dyn}}{A_{TE}} \tag{2.31}$$

Kapitel 3

Eigenschaften des Probenmaterials

3.1 Brenztraubensäure

Brenztraubensäure ($C_3H_4O_3$) ist eine Carbonsäure bestehend aus einer Methylgruppe (CH_3), einer Carbonylgruppe (CO) und einer Carboxylgruppe ($COOH$). Ihre molare Masse liegt bei $88,06\,\frac{g}{mol}$ und die Massendichte beträgt $1,265\,\frac{g}{cm^3}$. Sie schmilzt bei $12\,°C$, siedet bei $165\,°C$ und liegt bei Raumtemperatur als gelbliche, zähe Flüssigkeit vor. In Form ihres Anions (*Pyruvat*) tritt sie im menschlichen Stoffwechsel in Erscheinung.



Die Energie, die der Mensch zum Leben braucht, bezieht er durch Stoffwechselvorgänge aus seiner Nahrung. Einer dieser fundamentalen Prozesse ist die *Glykolyse*, welche die aus den Kohlenhydraten der Nahrung gewonnene *Glucose* (Traubenzucker) weiter umsetzt. Aus 1 Mol Glucose werden hierbei 2 Mol *Adenosintriphosphat* (ATP) und 2 Mol Pyruvat. Durch Hydrolyse[1] kann ATP in Adenosindiphosphat oder Adenosinmonophosphat umgewandelt werden. Die dabei entstehende freie Enthalpie ($\Delta G^0 = -30,5\,\frac{kJ}{mol}$ bzw.$\Delta G^0 = -45,6\,\frac{kJ}{mol}$) wird genutzt, um thermodynamisch ungünstige Reaktionsfolgen zu ermöglichen. Es nimmt somit die Rolle einer 'Energiewährung' ein.

Für das während der Glykolyse entstandene Pyruvat stehen verschiedene Abbauwege zur Verfügung. Falls kein Sauerstoff vorhanden ist, also unter *anaeroben* Bedingungen, wird das Pyruvat durch Milchsäuregärung (Fermentation) zu Lactat verarbeitet bzw. zu Ethanol vergoren (z.B. in Hefe, 'alkoholische Gärung'). Milchsäuregärung tritt ein, wenn der Muskulatur Leistungen abverlangt werden, deren Sauerstoffbedarf nicht durch die Blutzufuhr aufgebracht werden kann.

Weit mehr Energie entsteht jedoch unter 'aeroben' Bedingungen über den *Citratzyklus* und die *Atmungskette*. Den Zugang zu diesem oxidativen Abbau eröffnet das Acetyl-Coenzym A, welches in den *Mitochondrien* durch oxidative Decarboxylierung

[1] Bindungsspaltung durch Addition von Wasser

aus dem Pyruvat entsteht: CO_2 wird abgespalten und anschließend das Pyruvat oxidiert [BTS03].
Im Citratzyklus wird das Acetyl-Coenzym A in Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt. Dies geschieht in den Mitochondrien einer Zelle, ca. $1\,\mu m$ große, von einer Doppelmembran umschlossene Organellen, die auch als 'Energiekraftwerke' der Zellen bezeichnet werden. Darüber hinaus findet in ihnen die Atmungskette statt, in der viel ATP produziert wird.

In Krebszellen hingegen findet diese Art der Energieversorgung nicht statt. Auf charakteristische Weise ist hier die Funktion der Mitochondrien gestört: Wenn sie selbst nicht richtig funktionieren oder etwas anderes in der Zelle außer Kontrolle gerät (z.B. das Wachstum), setzen die Organellen bei gesunden Zellen Signale frei, die schließlich zu deren Tod führen. Die inaktiven Mitochondrien in Krebszellen dagegen können diese Funktion nicht mehr erfüllen. Ebenso wenig sind sie dazu in der Lage, Energie aus dem Citratzyklus zu beziehen. Daher sind Krebszellen besonders auf die anaerobe Energieversorgung angewiesen und man beobachtet eine erhöhte Glykolyse mit anschließender anaerober Fermentation des Pyruvats [Joh00].

Auch bei der Neubildung von Blutgefäßen (*Angiogenese*) spielt Pyruvat eine Rolle. Wie sich gezeigt hat, wird dieser Vorgang durch das Vorhandensein von Pyruvat beschleunigt [LML01]. Daher produzieren an Sauerstoffmangel leidende Zellen große Mengen Pyruvat, um die Angiogenese zu fördern. Zu diesen Zellen zählen insbesondere Krebszellen, da diese schneller wachsen als die versorgenden Blutgefäße.

3.2 Anwendungsmöglichkeiten

Vor dem Hintergrund der Verwendbarkeit als Targetmaterial für Teilchenphysikalische Experimente ist die Brenztraubensäure nicht von Interesse. Der Dilutionfaktor liegt mit $f_{C_3H_4O_3} = \frac{4}{88} = 0,045$ deutlich niedriger als bei bereits etablierten Substanzen wie z.B. Butanol $f_{C_4H_9OH} = \frac{10}{74} = 0,135$ oder Ammoniak $f_{^{14}NH_3} = \frac{3}{17} = 0,176$. Daher lassen sich mit Targets aus diesen Materialien deutlich höhere *figures of merit* erreichen.

Die Motivation zum Studium des Polarisationsverhaltens der Brenztraubensäure ist anderen Ursprungs: Die Substanz soll als ^{13}C-markiertes Kontrastmittel in der medizinischen Bildgebung (MRI) zum Einsatz kommen. Ein großer Vorteil dabei liegt in ihrer großen Verträglichkeit als körpereigener Stoff, im Gegensatz zu den meisten herkömmlichen Kontrastmitteln. Das häufig verwendete Gadolinium beispielsweise muss wegen seiner hohen Toxizität extra in einen chemisch stabilen, wasserlöslichen Chelat-Komplex eingebunden werden [Doe00]. Darüber hinaus hat man bei ^{13}C-markierten Kontrastmitteln den Vorteil, dass man auf Grund des geringen natürlichen Vorkommens dieses Kohlenstoffisotops (ca.1,1 %) keine Probleme mit störenden Hintergrundsignalen hat.

Ein Problem, welches dieser nicht-Protonen-MRI lange Zeit im Weg stand, ist die geringe Sensitivität. Aus der schwachen natürlichen Polarisation von ^{13}C-Kernen bei Raumtemperatur und einer üblichen MRT-Feldstärke von 3 T (P=0,00026 %) resultiert ein geringes Signalrauschverhältnis, weshalb zur Erzeugung kontrastreicher Bilder Signalaufnahmen über mehrere Tage vonnöten wären.

Dies ist auf die niedrige magnetische Energie der Kernspins verglichen mit der thermischen Energie zurückzuführen, und kann auch mit den stärksten für die Spektroskopie kleiner Proben heute erreichbaren Feldstärken (ca.21 T) nicht nennenswert verbessert werden. Diese Schwierigkeiten der geringen Signalintensitäten konnten nur durch die Verwendung hyperpolarisierter[2] Substanzen überwunden werden. Eine hohe Polarisation erlaubt es, in kürzerer Zeit Signale mit deutlich höherem Signal-Rausch-Verhältnis aufzunehmen.

Eine Möglichkeit besteht darin, Edelgase wie ^{3}He oder ^{129}Xe durch optisches Pumpen zu polarisieren und dann per Inhalation in den Patienten zu bringen [Goo02],[Ebe96]. Dadurch können die niedrigen Spindichten in den Lufträumen der Lunge überwunden und die Atemwege mit hohen Signalintensitäten sichtbar gemacht werden. Obwohl die Gase nur zu einigen Prozent polarisiert sind, entspricht dies wegen der geringen natürlichen Polarisation bei Raumtemperatur einer deutlichen Signalverstärkung, und ermöglicht im Zusammenhang mit dem Wegfall von Hintergrundsignalen die Herstellung kontrastreicher Bilder.

Um auch andere Bereiche des Körpers mit Hilfe von hyperpolarisierten Substanzen sichtbar machen zu können, haben Forscher von Amersham Health ein Verfahren entwickelt, um polarisierte Flüssigkeiten bereit zu stellen. Hierzu werden diese zunächst als Festkörper in einem Kryostaten bei 1,2 K und 3,35 T mit Hilfe der DNP polarisiert. Anschließend werden die Mikrowellen abgeschaltet, der Einsatz mit der Probe angehoben, damit sich diese oberhalb der flüssigen Phase des Heliums befindet, und mit Heliumgas geflutet. Mit Hilfe einer Spritze werden in weniger als einer Sekunde 7ml kochendes Wasser durch eine Teflonröhre in den Probenbehälter gedrückt, wodurch die Probe gelöst und durch eine zweite Teflonröhre aus dem Kryostaten heraus gedrückt wird. Nach dem anschließenden Entfernen des für die DNP hinzugefügten Radikals durch Filtration kann die polarisierte Flüssigkeit in den Körper injiziert werden. Obwohl durch Auftauen, Transfer und Infusion etwa die Hälfte der Polarisation verloren geht, liegt die verbleibende Signalverstärkung wegen sehr kleiner TE-Polarisationen bei Raumtemperatur in der Größenordnung 10^4 [Ard03]. Ermöglicht wird dadurch die Erzeugung hochauflösender Bilder bei sehr kurzen Messzeiten, was auch die Anfälligkeit für Bewegungsartefakte reduziert. Mit Hilfe ^{13}C-markierter Harnsäure (CH_4N_2O) gelang es der Gruppe, auf diese Weise kontrastreiche Bilder der Blutgefäße einer Ratte anzufertigen (siehe Abb. 3.1) [Gol03].
Aufnahme *a*) entstand 1 s nach der Injektion des Kontrastmittels und zeigt Hohlvene, Herz und das Gefäßsystem der Lunge. Aufnahme *b*) entstand 3 s nach der Injektion

[2] über das thermische Gleichgewicht hinaus polarisiert

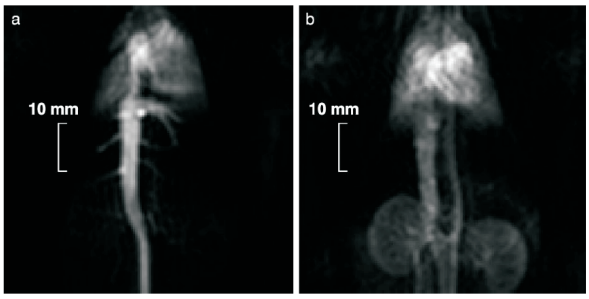


Abbildung 3.1: ^{13}C-MRI Aufnahme einer Ratte aus [Gol03]

und zeigt zusätzlich die Aorta sowie das Gefäßsystem der Nieren. Die Messzeit betrug bei beiden Aufnahmen 0,24 s.

Mit Hilfe hyperpolarisierter ^{13}C-markierter Brenztraubensäure ist es auf Grund ihrer in Abschnitt 3.1 beschriebenen Funktionen im Körper möglich, Stoffwechselvorgänge zu visualisieren. Eine Anwendungsmöglichkeit besteht in der Beobachtung der frühen Reaktion von Tumoren auf Behandlungen wie z.B. einer Chemotherapie, welche Auskünfte über die Aussichten auf Behandlungserfolge liefert [Day07]. Hierzu wird tumorbefalle-

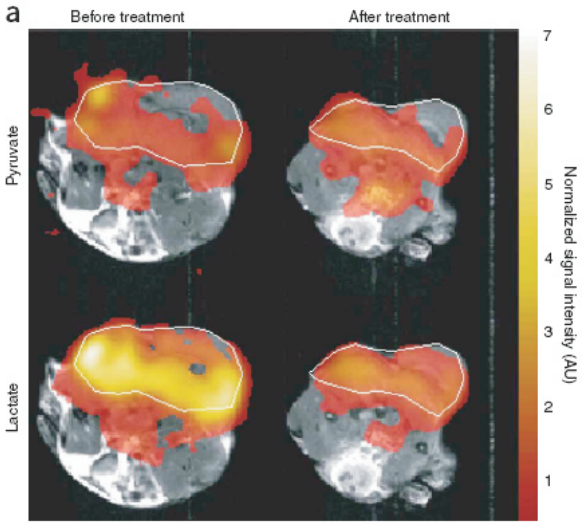


Abbildung 3.2: Lactatproduktion im Tumorgewebe aus [Day07]

nen Mäusen Brenztraubensäure mit ^{13}C Markierung in der Carboxylgruppe injiziert. Der Fluss dieses Atoms in die Carboxylgruppe des im Tumor entstehenden Lactats kann durch Messungen der chemischen Verschiebung sichtbar gemacht werden. Schlägt die Chemotherapie an, so lässt sich bereits in den ersten 24 Stunden eine Abnahme der Lactatproduktion im Tumor feststellen, welche auf das Sterben der Tumorzellen und somit auf Behandlungserfolge hinweist. Bislang konnten diesbezügliche Aussagen erst nach Wochen gemacht werden, wenn eine Abnahme des Tumorvolumens sichtbar wurde.

Durch eine Erhöhung der Polarisation im Kontrastmittel kann eine weitere Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erzielt werden. Dies ermöglicht die Aufnahme von Bildern höherer Qualität, da jeder Faktor $\sqrt{2}$ im Signal-Rausch-Verhältnis eine Verdopplung der Ortsauflösung in einer Dimension zulässt [Haa99]. Aus den Experimenten der Amersham Health Gruppe ist bekannt, dass in Brenztraubensäure bei 3,35 T und 1,2 K ^{13}C-Polarisationen von 35 % erreicht werden können. Mit dem Ziel die Maximalpolarisation zu steigern, wurden daher in dieser Arbeit temperatur- und feldabhängige Polarisationsuntersuchungen an dieser Substanz durchgeführt.

3.3 Die Proben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 2 Proben untersucht, welche der Bochumer PT-Gruppe von der Firma Amersham Health zur Verfügung gestellt wurden. Dabei handelt es sich um [1-^{13}C]-Brenztraubensäure, es wurde also das Kohlenstoffatom in der Carboxylgruppe durch das Isotop ^{13}C ersetzt. Die für die DNP erforderlichen paramagnetischen Zentren wurden durch chemische Dotierung mit dem Radikal AH 111501 hinzugefügt. Die Konzentration ist für Probe A mit $6,0 \cdot 10^{18}\,\frac{Spins}{g}$ und für Probe B mit $9,5 \cdot 10^{18}\,\frac{Spins}{g}$ angegeben. Das Radikal AH111501 ist ein *Triphenylmethylradikal* (‘Tritylradikal‘). Darin ist ein zentrales Kohlenstoffatom von drei identischen Phenylgruppen umgeben, während das vierte Elektron ungepaart bleibt und zur Polarisation zur Verfügung steht (siehe Abb 3.3). Die spinlosen Kerne der Phenylgruppen schirmen das Elektron von den Wasserstoffkernen der außengelegenen Methylgruppen ab, wodurch eine Hyperfeinwechselwirkung verhindert wird. Hinzu kommt eine durch die Symmetrie bedingte kleine Anisotropie des g-Faktors, was zu einer schmalen ESR-Linienbreite führt [Hec04].

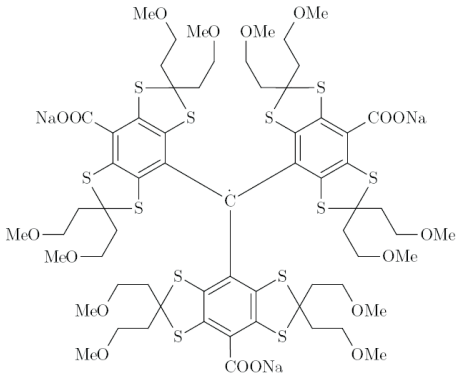


Abbildung 3.3: Strukturformel des Radikals AH 111501

Die an diesen Proben durchgeführten Messungen werden in Kapitel 5 beschrieben.

Kapitel 4

Bestrahlte Brenztraubensäure

Als Alternative zur chemischen Dotierung mit Radikalen wurde untersucht, ob sich in Brenztraubensäure auch unter dem Einfluss von ionisierender Strahlung DNP-fähige freie Elektronen erzeugen lassen. Hierzu wurden drei Proben hergestellt. Probe 1 und 2 bestehend aus reiner Brenztraubensäure ($C_3H_4O_3$), sowie Probe 3 bestehend aus Brenztraubensäure in ihrer vollständig deuterierten Form ($C_3D_4O_3$), deren Isotopenreinheit vom Hersteller *Deutero GmbH* mit 90 % angegeben ist.

Die Substanzen wurden mit Hilfe einer Glasspritze und einer Injektionsnadel (Durchmesser 0,5 mm) in flüssigen Stickstoff ($T = 77\,K$) getropft. Durch die schnelle Abkühlung froren die Proben zu kleinen amorphen Kugeln mit einem Durchmesser von weniger als 2,5 mm ein. Die Kleinheit des Kugeldurchmessers ist wichtig, um während der DNP eine ausreichende Kühlung durch das umspülende Helium zu gewährleisten, da hierfür das Verhältnis von Kugeloberfläche zu Kugelvolumen entscheidend ist. Da dieses Verhältnis proportional zu r^{-1} ist, kann nur bei hinreichend kleinen Kugeln die durch die Mikrowellen eingebrachte Wärme abgeführt und eine Aufheizung des Materials verhindert werden.

Die so hergestellten Proben wurden anschließend für einen Zeitraum von 7 Tagen (Probe 1), 20 Tagen (Probe 2) und 8 Tagen (Probe 3) ionisierender Strahlung ausgesetzt. Dazu wurde eine ^{90}Sr-Quelle benutzt (Abb. 4.1), deren Aktivität 3,2 GBq beträgt. Das ^{90}Sr zerfällt mit einer Halbwertzeit von 29,12 Jahren über den β^--Zerfall zu ^{90}Y. Die dabei freigesetzten Elektronen haben Energien von maximal 546 keV und werden vollständig von Strahlfenster absorbiert, wobei Röntgenbremsstrahlung entsteht.
Das ^{90}Y zerfällt ebenfalls über den β^--Zerfall zu ^{90}Zr. Die Halbwertzeit dieses Zerfallsprozesses beträgt 2,67 Tage. Die hierbei emittierten Elektronen besitzen Energien bis zu 2,284 MeV und sind damit in der Lage, bestehende Bindungen in der Brenztraubensäure zu zerstören und freie Elektronen zu erzeugen.

Um die Proben dieser Strahlung auszusetzten, wurden sie in ein speziell dafür angefertigtes Kunststoffgefäß gegeben. In diesem befindet sich unten ein zylindrischer Hohlraum in dem das zu bestrahlende Material gelagert wird. Direkt darüber wird die Edelstahlkapsel, in der sich die Quelle befindet, eingesetzt. Als Schutz gegen Verrutschen

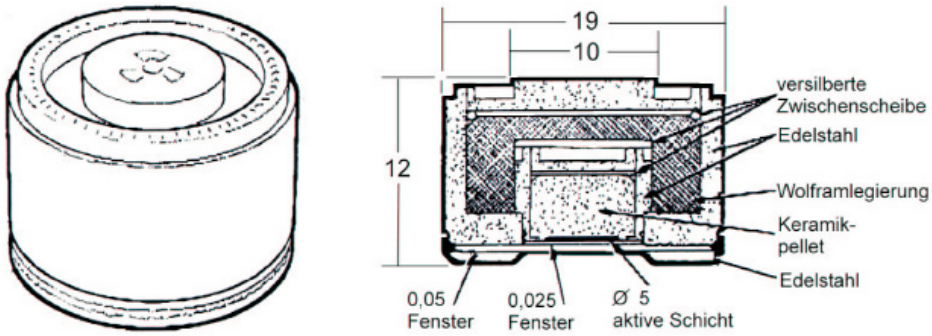


Abbildung 4.1: Die gekapselte Strontiumquelle (aus [Rad03])

kann das Gefäß oben mit einem Deckel verschlossen und so in einem Stickstoffdewar gelagert werden.

Um die Dichte der freien Elektronen in den bestrahlten Proben ermitteln zu können, wurden ESR-Absorptionsmessungen durchgeführt. Hierzu wurde das Bochumer X-Band-ESR-Spektrometer verwendet. Es arbeitet bei einer B-Feldstärke von $335\,mT$ und der zugehörigen elektronischen Larmorfrequenz von $\nu \simeq 9,4\,GHz$, nähere Informationen findet man in [Dah05].

Gemessen wird dabei ein differentielles Absorptionssignal, welches anschließend zweimal integriert wird, um den zur Anzahl der freien Spins in der Probe proportionalen Flächeninhalt des Absorptionssignals zu bestimmen. Die aufgenommenen ESR-Linien von Probe 2 und Probe 3 sind in den Abbildungen 4.2 und 4.3 zu sehen. Die Linien der beiden protonierten Proben zeigen untereinander keine qualitativen Unterschiede, sie weisen lediglich andere Amplituden auf.

Da nicht die Gesamtzahl der Spins sondern die Dichte von Interesse ist, muss nach jeder Messung die verwendete Probe gewogen werden. Um von den ermittelten Flächeneinheiten pro Masse auf die Zahl der Spins schließen zu können, muss noch eine Vergleichsmessung mit einer Probe bekannter Spindichte vorgenommen werden. Die gesuchte Spindichte n ergibt sich dann zu:

$$n_{Probe} = n_{Referenz} \cdot \frac{(\frac{FE}{m})_{Probe}}{(\frac{FE}{m})_{Referenz}} \tag{4.1}$$

Als Referenzprobe wurde das bekannte Targetmaterial Butanol verwendet, welches dotiert mit dem Radikal *TEMPO* [1] in einer Konzentration von 0,5 Gewichtsprozent eine Spindichte von $1,93 \cdot 10^{19}\,\frac{e}{g}$ aufweist. Für die Referenzprobe wurden die Flächeneinheiten pro Masse über drei Messungen gemittelt, für die bestrahlten Proben jeweils über fünf. Die ermittelten Spindichten lassen sich der Tabelle 4.1 entnehmen.

[1] Tetramethylpiperidin-N-oxyl

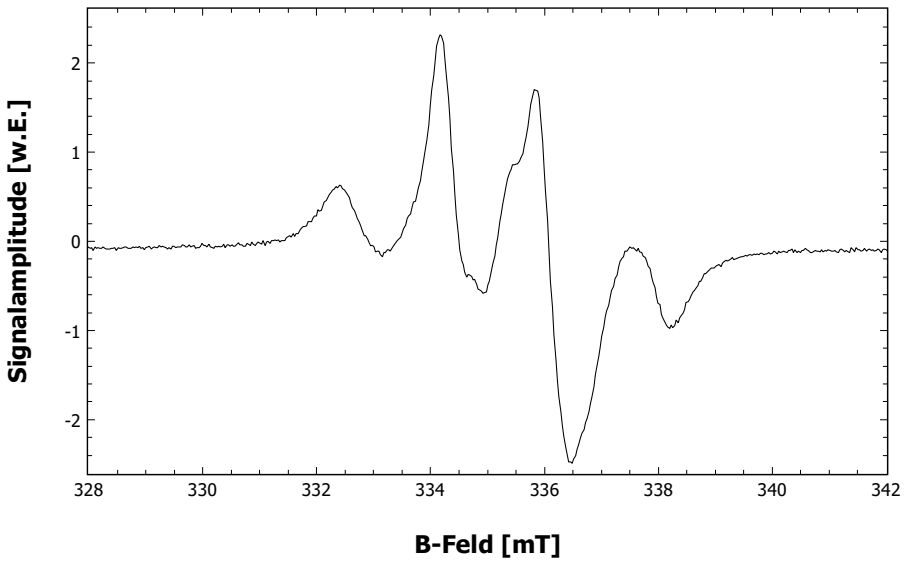


Abbildung 4.2: ESR-Linie der 7 Tage bestrahlten Brenztraubensäure (Probe 2)

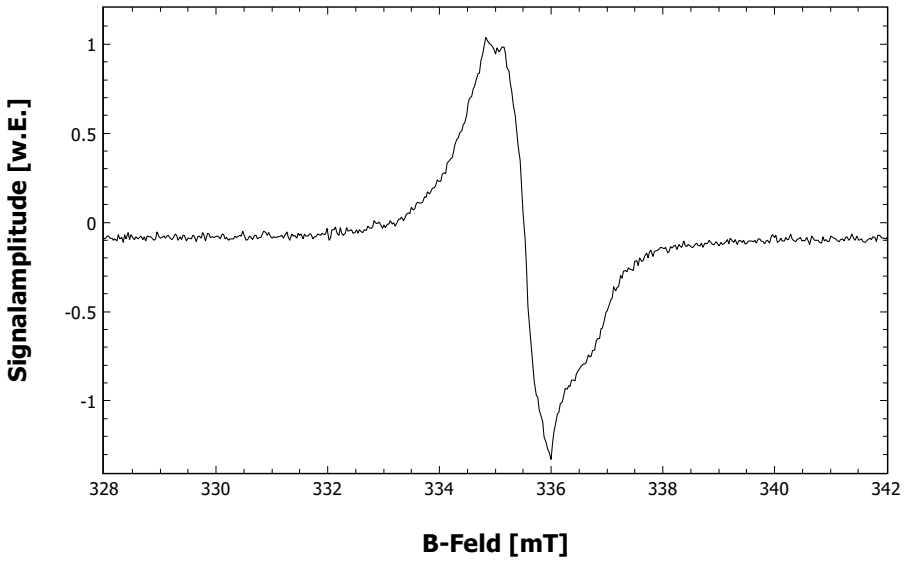


Abbildung 4.3: ESR-Linie der 8 Tage bestrahlten deuterierten Brenztraubensäure (Probe 3)

Auffällig im Vergleich der beiden protonierten Proben ist der Zusammenhang von Bestrahlungsdauer und Spindichte. Ein Faktor 2,9 in der Bestrahlungsdauer führt zu einem Faktor 4,3 in der Spindichte. Dieser scheinbar überproportionale Zuwachs an erzeugten paramagnetischen Zentren ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich bei Probe 2 mehr Material gleichzeitig in der Bestrahlung befand. Dadurch kam es zu größeren Schwankungen der Spindichten in den einzelnen Kügelchen, da die in den unteren Reihen wegen der Absorption der darüberliegenden weniger Strahlung ausgesetzt waren, was im Mittel zu einer zu niedrigen gemessenen Spindichte führte. Die größere statistische Streuung spiegelt sich auch in dem mit 18 % deutlich größeren relativen Fehler der Spindichte von Probe 2 nieder. Vermutlich treten in der betrachteten Zeitspanne von 20 Tagen noch keine Sättigungseffekte in Erscheinung und es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Bestrahlungsdauer und Spindichte. Mit den Pro-

Probe	Bestrahlungsdauer	Spindichte [e/g]	Polarisation	Relaxationszeit
1 ($C_3H_4O_3$)	20 Tage	$(2,77 \pm 0,24) \cdot 10^{19}$	7%	2,7 min
2 ($C_3H_4O_3$)	7 Tage	$(6,45 \pm 1,20) \cdot 10^{18}$	9%	13,5 min
3 ($C_3D_4O_3$)	8 Tage	$(7,82 \pm 0,65) \cdot 10^{18}$	-	-

Tabelle 4.1: Messergebnisse der bestrahlten Brenztraubensäure

ben wurden Polarisationsmessungen im *Sophie*-Kryostaten ([Har97]) bei 1 K und 2,5 T durchgeführt. Diese ergaben für die 20 Tage bestrahlte Probe 1 eine maximale Protonenpolarisation von 7 % und eine Relaxationszeit von 2,7 Minuten. Mit der 7 Tage bestrahlten Probe 2 ließ sich eine Polarisation von 9 % bei einer Relaxationszeit von 13,5 Minuten erreichen. Der Versuch, die deuterierte Probe 3 zu polarisieren, schlug fehl. Hier konnte kein dynamisches Signal gefunden werden. Da die ESR-Messung dieser Probe das Vorhandensein von paramagnetischen Zentren belegt, ist dies vermutlich darauf zurückzuführen, dass die verwende Menge der Probensubstanz mit $\simeq 80\,mg$ zu gering war.

Kapitel 5

Polarisationsmessungen

Alle in diesem Kapitel angegebenen Polarisationswerte beziehen sich auf ^{13}C-Kerne und wurden mit Hilfe der TE-Methode ermittelt. Hierzu wurde zu Beginn jeder Messung nach der Anpassung des NMR-Schwingkreises die Probe dem Magnetfeld ausgesetzt und abgewartet, bis kein Anstieg der Flächeneinheiten mehr erkennbar war. Die hierfür erforderliche Zeit nimmt mit steigender Temperatur ab und mit steigender Feldstärke deutlich zu. Aus diesem Grund wurden die TE-Eichungen der 5 T Messungen bei einer Temperatur von 2 K durchgeführt, während bei den anderen Messungen im Bereich von 1K gearbeitet wurde. Wegen der geringen Größe der Signale wurden zur TE-Kalibrierung NMR-Messungen mit 1000 Sweeps verwendet, zur Messung dynamisch polarisierter Signale genügten 100 Sweeps. Dann wurde an die Daten der Aufbaukurve eine Funktion der Form

$$A(t) = A_{TE} \cdot \Big(1 - exp\Big(-\frac{t-c}{\tau_A}\Big)\Big) \tag{5.1}$$

angepasst. τ_A bezeichnet die Aufbauzeit die benötigt wird, bis die Polarisation 63 % (den Antei 1-1/e) der Maximalpolarisation erreicht hat. Für nicht auspolarisierte Proben wird mit einer Fitfunktion der selben Form die erreichbare Maximalpolarisation ermittelt. In den Parameter c fließt dabei die zu Beginn vorhandene Polarisation ein, z.B. aus vorangegangenen Messungen bei anderen Temperaturen. Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch die TE-Aufbaukurve von Probe A bei 3,5 T und 1 K.
Die Relaxationszeit ist definiert als die Zeit, nach der die Polarisation bis auf den Anteil $1/e = 37\,\%$ gesunken ist. Um sie zu ermitteln wurde eine Fitfunktion der Form

$$P(t) = a \cdot exp\Big(-\frac{t}{\tau_R}\Big) \tag{5.2}$$

verwendet. Der Parameter a wird benötigt, um den Y-Achsenabschnitt der Polarisationskurve zu berücksichtigen, hat aber physikalisch keine Bedeutung.

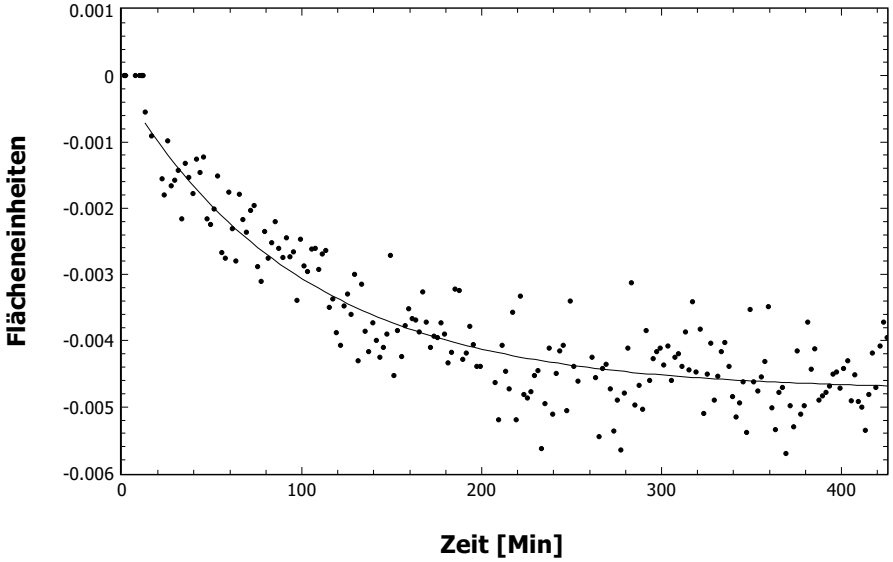


Abbildung 5.1: TE-Aufbau von Probe A bei 3,5 T und 1 K

5.1 Messungen bei 5 Tesla

5.1.1 Probe A

Um näherungsweise die optimale Mikrowellenfrequenz zur DNP zu ermitteln, wurde von der schwächer dotierten Probe A ($6 \cdot 10^{18}\,\frac{e}{g}$) eine Frequenzkurve aufgenommen. Dazu wurde die Mikrowellenfrequenz alle 1200 s um 5 MHz erhöht, während alle 60 s eine Messung mit 100 Sweeps erfolgte. Die Temperatur betrug während dieser Messreihe 1 K. Während der Einstrahlung von Mikrowellen wird der Wert des Kohleschichtwiderstands in der Cavity stark verfälscht. Dadurch kann die Temperatur während des DNP-Prozesses nur über den Druck im Kryostaten überwacht werden. Der Abstand der Maxima von positiver und negativer Polarisation beträgt 12960 s. Bei der oben genannten Wahl von Frequenzänderung und Zeitabstand entspricht dies einer Differenz von $\Delta f = 54\,MHz$. Bei einer Feldstärke von 5 T beträgt die Larmorfrequenz von ^{13}C-Kernen $53.4\,MHz$. Bei einer DNP nach dem Prinzip des Solid-State-Effekts müsste Δf genau dem Doppelten der Larmorfrequenz entsprechen. Auch sähe der Verlauf der Frequenzkurve mit 2 schärferen Peaks und einem dazwischenliegenden flachen Bereich deutlich anders aus, weshalb dieser Polarisationsmechanismus ausgeschlossen werden kann.

Nachdem die Lage des Maximums der negativen Polarisation aus der Frequenzkurve bekannt war, konnte mit der Polarisation durch Einstrahlung von Mikrowellen dieser Frequenz begonnen werden. Zuvor wurde bereits vorhandene Polarisation durch Ab-

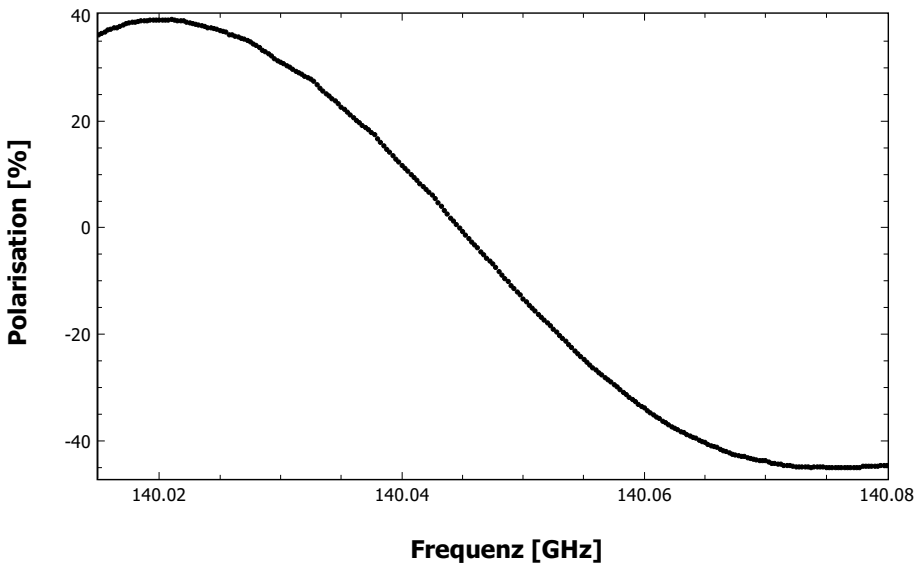


Abbildung 5.2: Frequenzkurve von Probe A bei 5 T

schalten des Magnetfeldes weitgehend zerstört. Die Temperatur betrug bei dieser Messung 995 mK. Abbildung 5.3 zeigt die entstandene Aufbaukurve. Aus vorangegangenen Messungen ist bekannt, dass sich die optimale Frequenz mit zunehmender Polarisation verändern kann. Daher wurde bei einem Abflachen der Kurve die Frequenz an der Diode im Bereich $\pm 10\,MHz$ nachgeregelt. Die Probe war bei $P = (-58,2 \pm 2,7)\%$ auspolarisiert, Variationen der Mikrowellenfrequenz konnten keine Verbesserung mehr bewirken. Die Aufbauzeit betrug bei dieser Messung 93 Minuten.

Der angegebene Fehler ergibt sich aus dem relativen Fehler des Fits an die Aufbaukurve der TE-Flächeneinheiten, da er bei allen Messungen 4-8 % betrug und damit den dominierenden Fehler darstellt. Die Ungenauigkeiten in der Thermometrie betragen nur 1 %, während die Stärke des Magnetfeldes aus dem Sitz der NMR-Resonanz-Linie exakt bestimmt werden kann. Anschließend wurde die Mikrowellenquelle abgeschaltet um eine Relaxationsmessung vorzunehmen, siehe Abbildung (5.3).

Während der Aufnahme der Relaxationskurve führte ein Fehler in der Stromversorgung des supraleitenden Magneten dazu, dass dieser selbstständig den Strom aus dem Magneten fuhr. Für eine Zeitspanne von 8 Minuten war dadurch das Magnetfeld abgeschaltet, was einen sprunghaften Rückgang der Polarisation um ca. 5 % zur Folge hatte. Durch die so entstandene Lücke kann nicht die gesamte Kurve durch eine einzige Exponentialfunktion der Form (5.2) angepasst werden, statt dessen müssen beide Teile getrennt betrachtet werden. Für den Bereich vor der Lücke ergibt sich eine Relaxationszeit von $\tau_R = (409,5 \pm 4,4)\,min$, während sich im zweiten Teilstück mit $\tau_R = (430,3 \pm 5,5)\,min$ eine etwas längere Zeitkonstante einstellt. Um alle Daten als

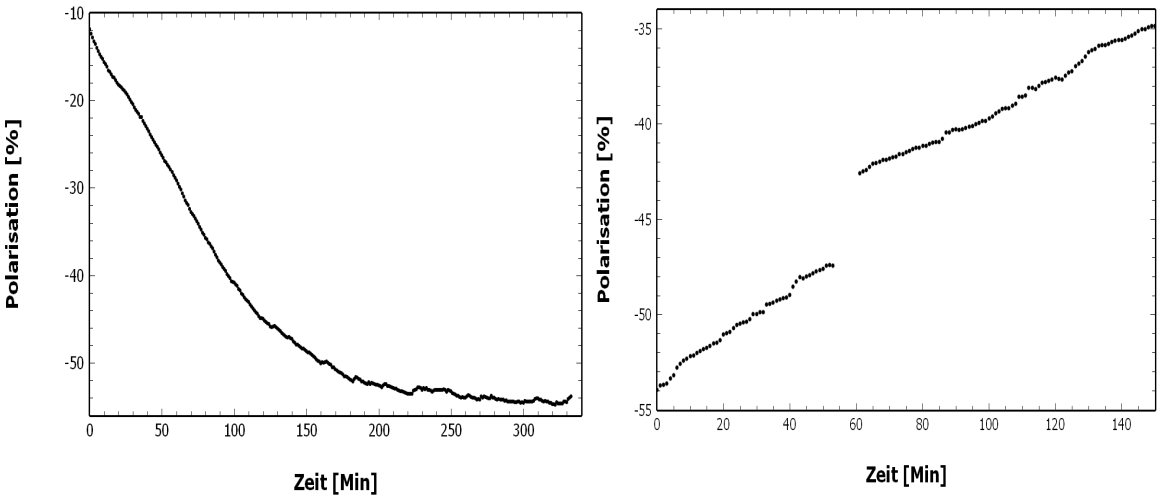


Abbildung 5.3: Polarisationsaufbau und Relaxation von Probe A bei 995 mK und 5 T

ganzes anfitten zu können, muss der angelegten Funktion ein weiterer Parameter hinzugefügt werden, mit dem alle Werte nach dem Sprung multipliziert werden. Damit ergibt sich insgesamt eine Relaxationszeit von $\tau_R = (425,0 \pm 4,1)\, min$.

Temp [mK]	Pol [%]	τ_A [min]	τ_R [min]
995	-58,2±2,7	92,7±1,5	425,0±4,1

Tabelle 5.1: Messungen an Probe A bei 5 T

5.1.2 Probe B

Für die stärker dotierte Probe B ($9,5 \cdot 10^{18}\, \frac{e}{g}$) wurde auf die Messung einer Frequenzkurve verzichtet, da die optimale Mikrowellenfreqenz bereits aus vorangegangenen Messungen bekannt war, und auch nicht von einem von Probe A abweichenden Polarisationsmechanismus auszugehen ist. Die erreichbare Polarisation wurde bei den Temperaturen 1350 mK, 1175 mK und 900 mK bestimmt. Auf Grund der langen Aufbauzeiten wurde zwischen den Messungen bei verschiedenen Temperaturen die Polarisation nicht zerstört, sondern von den vorhandenen Werten aus weiter gemessen, weshalb die Aufbaukurven nicht bei Null beginnen.

Während der gesamten Messreihe sank der Wert des Cavity-Widerstands unter dem Einfluss der Mikrowellen deutlich weniger ab als bei den Messungen an Probe A. Dies deutet auf eine reduzierte ankommende Leistung der Mikrowellen hin und bewirkt eine Verlängerung der benötigten Messzeit. Eine mögliche Erklärung könnten kleine

Mengen Wasser innerhalb des Mikrowellensystems sein, welche einen Teil der Leistung absorbieren würden. Versuche, die außerhalb des Kryostaten liegenden Wellenleiter durch Föhnen von innen zu trocknen, konnten aber keine Verbesserung bewirken.

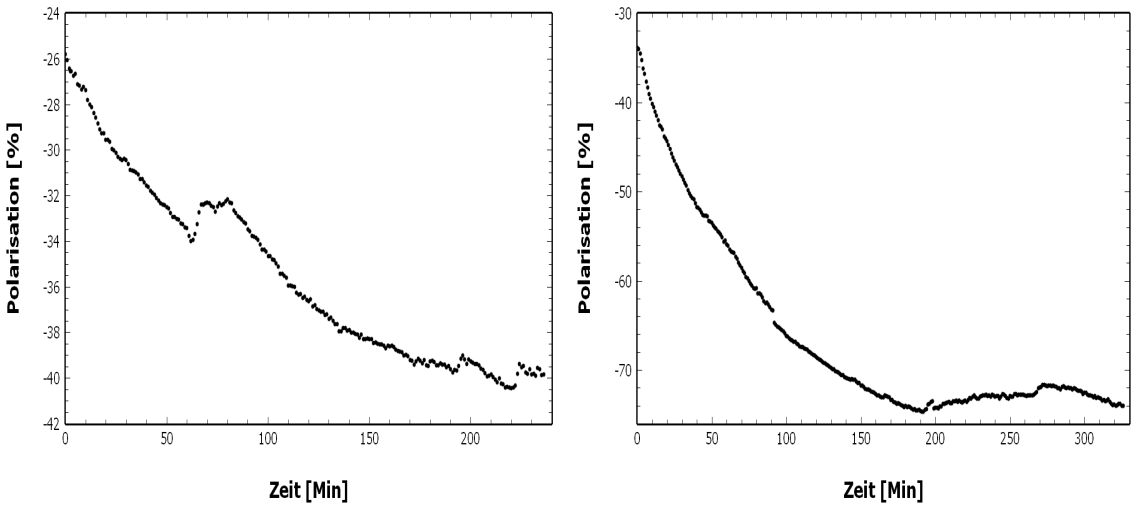


Abbildung 5.4: Polarisationskurven von Probe B bei 1350 mK/900 mK und 5 T

Eine weitere Schwierigkeit stellte die Stromversorgung des supraleitenden Magneten dar. Im Laufe der Messungen bewirkten immer wieder Änderungen des Stroms im Magneten und somit auch des erzeugten Magnetfelds Änderungen der Larmorfrequenz und machten größere Nachregulierungen der eingestrahlten Frequenz nötig. Diese Lagen im Bereich $\pm 30\,MHz$.

Die erwähnten Unregelmäßigkeiten führten dazu, dass die Messung bei 1175 mK abgebrochen und zu einem späteren Zeitpunkt wiederholt werden musste. Hierbei wurde der Magnet im 'Persistent' Modus betrieben. Der 'switch heater' wird dabei ausgeschaltet und der Strom zirkuliert nur noch im Magneten, getrennt von der Stromversorgung. Dadurch konnte eine größere Stabilität des Magnetfeld erzielt werden.

Bei der Temperatur von 1350 mK konnte eine Polarisation von $P = -43,0\,\%$ erzielt werden. Die Aufbauzeit betrug hierbei 57,9 Minuten. Der Einbruch der Polarisation während des Aufbaus rührt von Frequenzsprüngen der Mikrowellenquelle her, und der damit verbundenen Einstrahlung ungeeigneter Frequenzen (siehe Abb. 5.4). Bei der anschließenden Messung bei 900 mK konnte eine deutliche Steigerung der Polarisation auf Kosten einer verlängerten Aufbauzeit erreicht werden. Der höchste gemessene Wert betrug hierbei -74,7 % bei einer Aufbauzeit von 92,3 Minuten.

Bei der nachgeholten Messung bei 1175 mK gelang es, eine höhere Mikrowellenleistung in die Cavity einzukoppeln, was zu einer reduzierten Aufbauzeit führte. Aus diesem Grund ist der hier ermittelte Wert für $\tau_A = 34,8\,min$ nicht mit den anderen beiden Werten vergleichbar. Bei dieser Temperatur wurde zusätzlich eine Messung der Relaxationszeit vorgenommen. Diese wurde bestimmt zu $\tau_R = (244,4 \pm 6,3)min$. Die

aufgenommenen Kurven sind in Abbildung 5.5 zu sehen. Die erreichte Maximalpo-

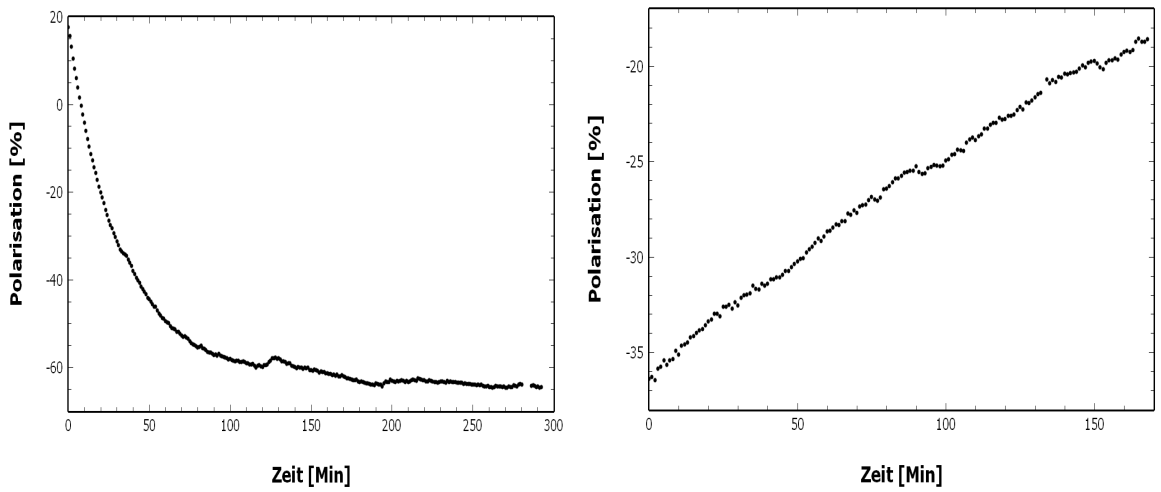


Abbildung 5.5: Polarisationsaufbau und Relaxation bei 1175 mK und 5 T

larisation lag bei dieser Messung bei -64,5 %. Die zusammengefassten Ergebnisse der Messungen an Probe B bei 5 T können der Tabelle 5.2 entnommen werden.

Temp [mK]	Pol [%]	τ_A [min]	τ_R [min]
1350	-43,0±2,0	57,9±1,0	-
1175	-64,5±4,7	34,8±0,3	244,4±6,3
900	-74,7±3,5	92,3±1,3	-

Tabelle 5.2: Messungen an Probe B bei 5 T

5.2 Messungen bei 3,5 Tesla

5.2.1 Probe A

Während der Messung bei 3,5 T an der schwächer dotierten Probe A betrug die Temperatur in der Cavity 995 mK. Auf die Aufnahme einer Frequenzkurve wurde verzichtet, da die optimale Mikrowellenfrequenz zur DNP aus vorherigen Messungen bekannt war. Nach der Bestimmung der TE-Parameter wurde durch Einstrahlung von Mikrowellen der Frequenz 98,7 GHz mit dem Polarisieren begonnen. Die entstandene Aufbaukurve ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Aus dem Fit einer Funktion der Form (5.2) an diese Kurve ergibt sich die Aufbauzeit zu $\tau_A = 33,1\,min$. Die erreichte Maximalpolarisation

lag bei -37,1 % . Im Anschluss an den Polarisationsvorgang wurden die Mikrowellen abgeschaltet und eine Relaxationsmessung durchgeführt. Diese ergab eine Relaxationszeit von 195,6 Minuten. Die aufgenommenen Werte sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

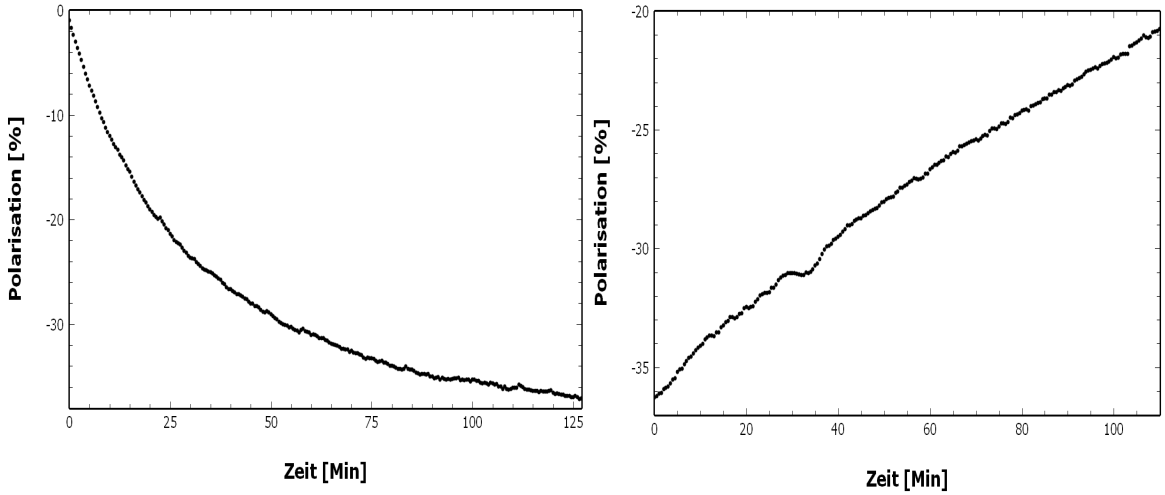


Abbildung 5.6: Polarisationsaufbau und Relaxation von Probe A bei 995 mK und 3,5 T

Temp [mK]	Pol [%]	τ_A [min]	τ_R [min]
995	-37,1±3,4	33,1±0,2	195,6±0,5

Tabelle 5.3: Messungen an Probe A bei 3,5 T

5.2.2 Probe B

Die stärker dotierte Probe B wurde bei der Feldstärke von 3,5 T bei einer Cavitytemperatur von 935 mK polarisiert. Abbildung 5.7 zeigt die entstandene Aufbaukurve. Der Einbruch nach 10 Minuten kam durch Probleme mit der Mikrowellenquelle zustande. Um die verwendete Polarisationsfrequenz von 98,67 GHz stabiler halten zu können, musste die Temperatur der Diode mit Hilfe des Peltierelements nachgeregelt werden. Als die Polarisation nach 70 Minuten nicht mehr zunahm, wurde mit Hilfe eines Abschwächers die eingestrahlte Mikrowellenleistung reduziert. Die Polarisation konnte dadurch erhöht werden. Nach 105 Minuten wurde erneut die Leistung reduziert, was noch einmal einen schnellerer Polarisationszuwachs zur Folge hatte. Insgesamt konnte eine Polarisation von -36,4 % erzielt werden.

Wegen der Knicke in der Aufbaukurve kann die Aufbauzeit nicht durch einen Exponentialfit an die ganze Kurve bestimmt werden. 63 % der Maximalpolarisation waren nach 36 Minuten erreicht. Die Aufbauzeit sollte somit unter 30 Minuten liegen, wenn

unter optimalen Bedingungen polarisiert wird. Aus der gemessenen Relaxationskurve (Abb. 5.7) ergibt sich die Relaxationszeit zu $\tau_R = 176,9\,min$.

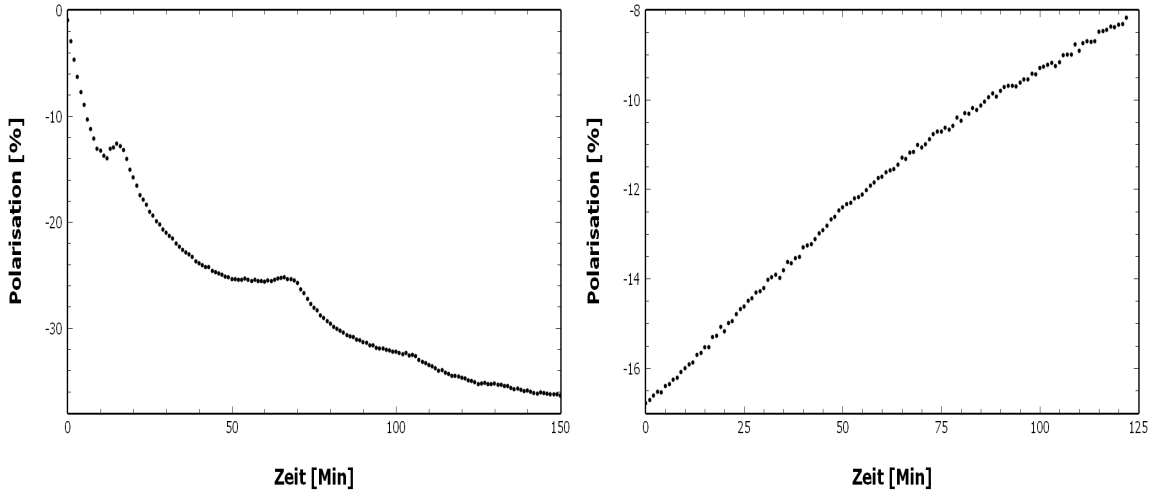


Abbildung 5.7: Polarisationsaufbau und Relaxation von Probe B bei 935 mK und 3,5 T

Temp [mK]	Pol [%]	τ_A [min]	τ_R [min]
935	-36,4±1,0	≤30	176,9±0,7

Tabelle 5.4: Messungen an Probe B bei 3,5 T

5.3 Messungen bei 2,5 Tesla

5.3.1 Probe A

Während der Messungen bei 2,5 T betrug die Temperatur in der Cavity 925 mK. Nach abgeschlossener TE-Messung wurde mit der Polarisation begonnen. Die geeignete Mikrowellenfrequenz war näherungsweise aus vorangegangenen Messungen bekannt. Da es sich hierbei nicht um die optimale Frequenz gehandelt hat, musste im Laufe des Polarisationsaufbaus bei einem Abflachen der Kurve mehrfach eine Frequenzkorrektur vorgenommen werden. Beginnend bei 69,88 GHz wurde die Diode dabei auf zuletzt 69,50 GHz heruntergeregelt. Die entstandene Aufbaukurve zeigt Abb. 5.9.

Aufgrund der Knicke in der Kurve ist es nicht möglich, einen Exponentialfit an den gesamten Aufbau anzulegen, um daraus die Aufbauzeit zu ermitteln. Die erreichte Maximalpolarisation lag bei 26,8 % und der Anteil (1-1/e) davon war nach 56 Minuten erreicht. Damit lässt sich abschätzen, dass die Aufbauzeit unter 45 Minuten liegen sollte, wenn von Beginn an die optimale Mikrowellenfrequenz eingekoppelt wird.

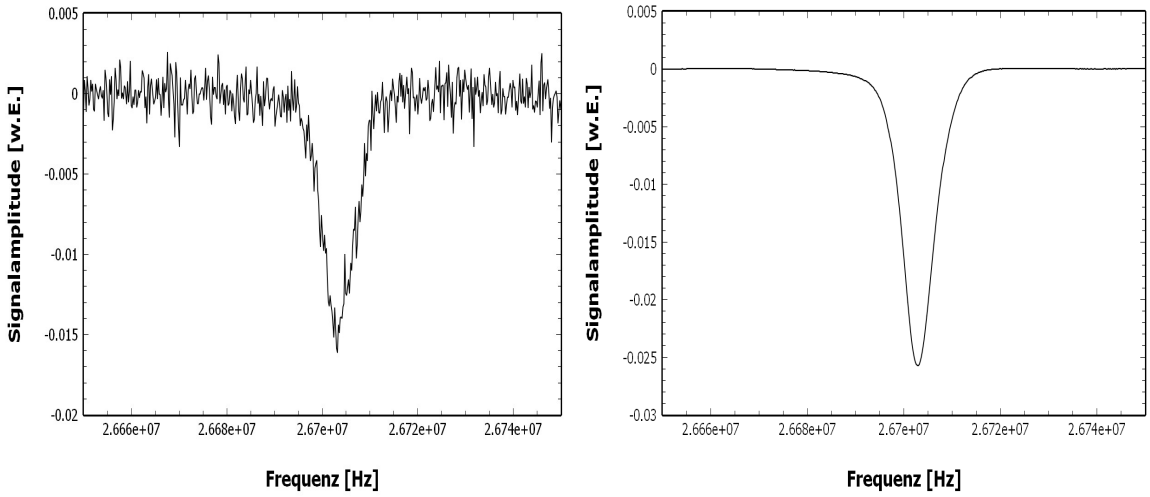


Abbildung 5.8: NMR-Signale bei 2,5 T. Links: TE-Signal. Rechts: dynamisch polarisiertes Signal.

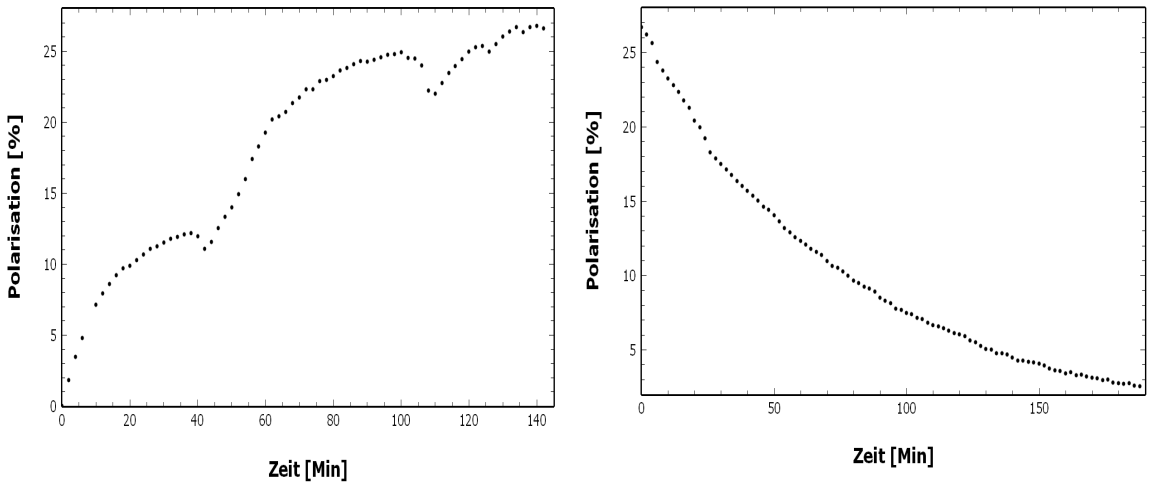


Abbildung 5.9: Polarisationsaufbau und Relaxation von Probe A bei 925 mK und 2,5 T

Temp [mK]	Pol [%]	τ_A [min]	τ_R [min]
925	26,8±1,1	≤45	79,4±0,3

Tabelle 5.5: Messungen an Probe A bei 2,5 T

Nach Abschalten der Mikrowellenquelle wurde eine Relaxationskurve aufgenommen, welche in Abb. 5.9 zu sehen ist. Die Zeit, bis die Polarisation auf 37 % des Anfangswertes abgefallen war, betrug 79,4 Minuten. Die gemessenen Werte einschließlich Fehler sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

5.3.2 Probe B

Um die stärker dotierte Probe B bei 2,5 T zu polarisieren wurde nach der Bestimmung der TE-Flächeneinheiten die aus vorangegangenen Messungen bekannte Mikrowellenfrequenz $\nu = 69,918\,GHz$ eingestrahlt. Die Temperatur in der Cavity betrug dabei 930 mK. Es stellte sich eine Maximalpolarisation von -17,5 % ein. Dabei betrug die Aufbauzeit $\tau_A = 21,5\,min$. Aus der Relaxationsmessung ergab sich eine Relaxationszeit von $\tau_R = 43,5\,min$. Aufbau- und Relaxationskurve sind in Abbildung 5.10 zu sehen.

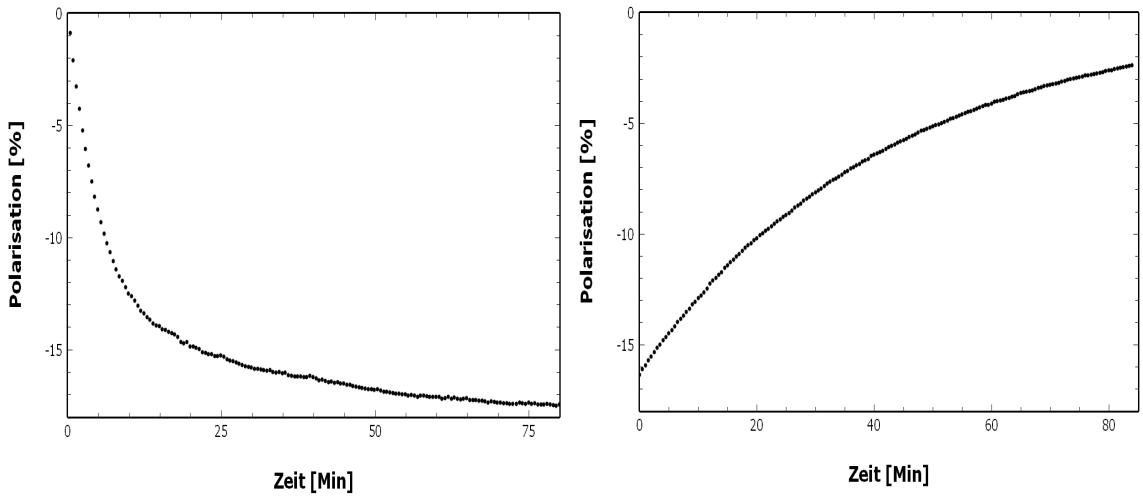


Abbildung 5.10: Polarisationsaufbau und Relaxation von Probe B bei 930 mK und 2,5 T

Temp [mK]	Pol [%]	τ_A [min]	τ_R [min]
930	-17,5±1,1	21,5±0,5	43,5±0,1

Tabelle 5.6: Messungen an Probe B bei 2,5 T

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Messungen zeigen, dass die höhere Spindichte von Probe B der von Probe A bei einer Feldstärke von 5 T vorzuziehen ist. Die mit Probe A erzielte Maximalpolarisation von -58,2 % (995 mK) lässt sich mit der stärker dotierten Probe B bereits bei einer um knapp 200 mK höheren Temperatur um einen Faktor 1,11 steigern (-64,5 % bei 1175 mK), mit einer um knapp 100 mK reduzierten Temperatur um einen Faktor 1,28 (-74,7% bei 900 mK). Hierbei handelt es sich um den größten bislang erzielten Wert von ^{13}C-Polarisation in Brenztraubensäure.

Das Vorhandensein einer größeren Anzahl paramagnetischer Zentren schlägt sich auf die Aufbauzeiten in Form einer Verkürzung ebendieser nieder. Obwohl man für tiefere Temperaturen verlängerte Aufbauzeiten erwartet, stimmt der bei 900 mK und 5 T an Probe B bestimmte Wert mit dem an Probe A bei 995 mK und 5 T gemessenen Wert im Rahmen der Genauigkeit überein. Die Aufbauzeit beträgt bei beiden Proben etwa 93 Minuten.

Bei den Relaxationszeiten ergeben sich bei allen verwendeten Feldstärken für die stärker dotierte Probe B kleinere Werte als bei Probe A. Da die paramagnetischen Zentren Relaxationskanäle für die Kernspins darstellen, wird der Prozess durch eine größere Anzahl an freien Elektronen beschleunigt.

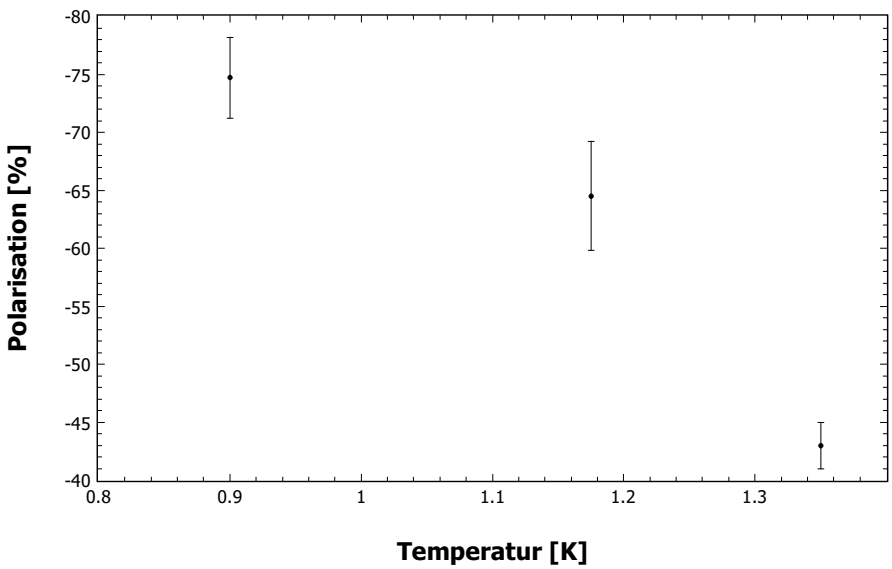


Abbildung 5.11: Maximalpolarisation von Probe B bei 5 T in Abhängigkeit von der Temperatur

Die an Probe B durchgeführte temperaturabhängige Messung zeigt, dass sich bei tieferen Temperaturen höhere Polarisationen erzeugen lassen. Dabei fällt der Polarisations-

gewinn bei der Temperaturabsenkung von 1350 auf 1175 mK mit einem Faktor 1,5 in der Polarisation deutlich größer aus, als bei dem Schritt von 1175 auf 900 mK (Faktor 1,15). In Abbildung 5.11 ist die Temperaturabhängigkeit der Polarisation dargestellt.

B-Feld	Probe A	Probe B
	$6 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$	$9,5 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$
2,5T	(26,8±1,1)%	(-17,5±1,1)%
3,5T	(-37,1±3,4)%	(-36,4±0,9)%
5T	(-58,2±2,7)%	(-74,7±3,5)%

Tabelle 5.7: Zusammenfassung der Polarisationswerte

Beim Übergang zu kleineren Magnetfeldern stellt sich die schwächer dotierte Probe A als besser geeignet heraus. Obwohl die Temperatur bei 3,5 T mit 995 mK um 60 mK höher lag als bei der Messung an Probe B, lässt sich mit $P = -37,1\,\%$ eine höhere Polarisation erzielen. Hinzu kommt, dass bei der Messung an Probe A nicht mit reduzierter Mikrowellenleistung experimentiert worden ist, mit der bei Probe B Verbesserungen beobachtet werden konnten. Die durch die Mikrowellen eingekoppelte Leistung führt neben der erwünschten Polarisation auch zu einer Aufheizung der Probe. Diese kann nicht gemessen werden, da die Werte des Cavitywiderstands unter Mikrowelleneinstrahlung verfälscht werden. Verringerte Mikrowellenleistung bewirkt eine schwächere Aufheizung der Probe, und die tiefere Temperatur begünstigt höhere Polarisationen.

Für die Relaxationszeiten ergibt sich erwartungsgemäß eine Beschleunigung bei höherer Spindichte. Die stärker dotierte Probe relaxiert trotz tieferer Temperatur mit einer Zeitkonstanten von $\tau_R = 176,9\,min$ in etwa 10 % kürzerer Zeit. Für Messungen bei identischer Temperatur ist mit einer deutlicheren Verkürzung zu rechnen. Der Wert entspricht einer Verlängerung um einen Faktor 4 im Vergleich zur Relaxationszeit dieser Probe bei 2,5 T.

B-Feld	Probe A	Probe B
	$6 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$	$9,5 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$
2,5T	(79,4±0,3)min	(43,5±0,1)min
3,5T	(195,6±0,5)min	(176,9±0,7)min
5T	(425,0±4,1)min	(244,4±6,3)min

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der Relaxationszeiten

In den Untersuchungen bei 2,5 T stellte sich wie schon bei 3,5 T die niedrigere Spindichte von Probe A als vorteilhaft gegenüber der höheren Spindichte von Probe B heraus.

Bei vergleichbarer Temperatur liegt die erreichte Maximalpolarisation mit 26,8 % deutlich höher als bei Probe B (-17,5 %). Die Relaxationszeit der schwächer dotierten Probe A ist mit 79,4 Minuten fast um einen Faktor 2 größer als bei Probe B.

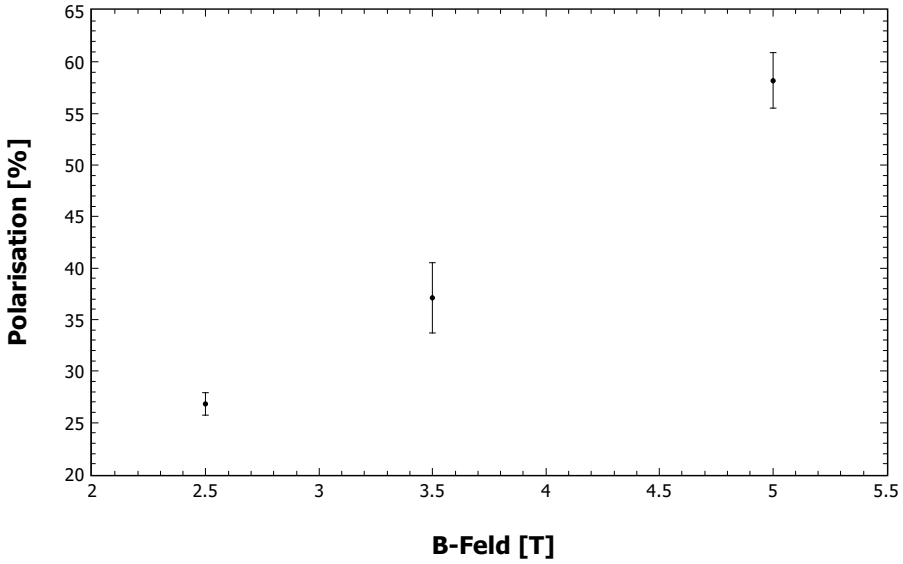


Abbildung 5.12: Feldabhängigkeit der Polarisationswerte für Probe A

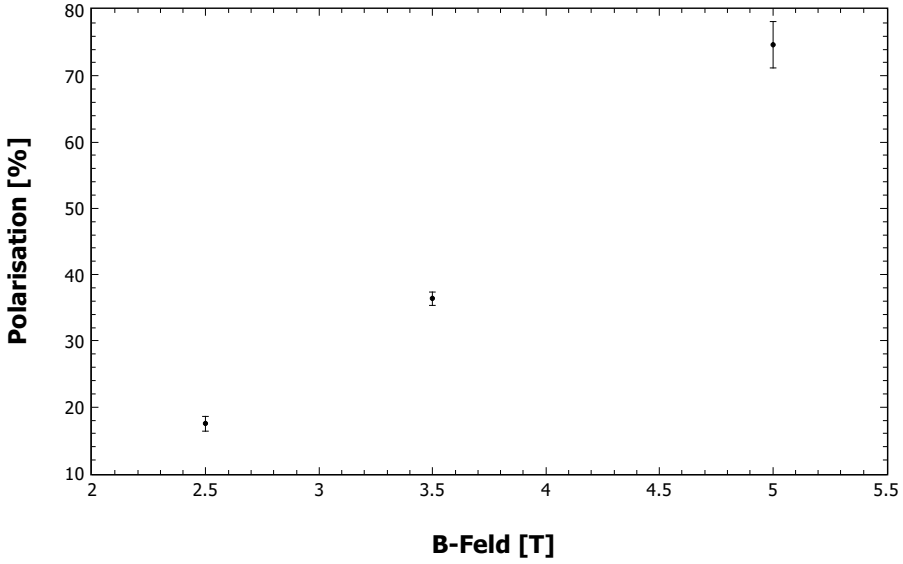


Abbildung 5.13: Feldabhängigkeit der Polarisationswerte für Probe B

Abbildung 5.12 zeigt den Betrag der mit der schwächer dotierten Probe A erreichten Maximalpolarisationen in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke. Bei der Messung bei 2,5 T wurde in Richtung des angelegten Magnetfeldes polarisiert, bei den beiden anderen Feldstärken antiparallel dazu. Die Werte bei 3,5 T und 5 T wurden bei der gleichen Temperatur gemessen (995 mK) und sind daher direkt vergleichbar. Hier bewirkt die Erhöhung des Magnetfelds eine Steigerung der Polarisation um einen Faktor 1,6. Bei der Messung bei 2,5 T betrug die Temperatur nur 925 mK, weshalb der bestimmte Wert etwas höher ausfällt.

In Abbildung 5.13 sind die erzielten Polarisationswerte für die stärker dotierte Probe B zu sehen. Es ist zu beachten, dass die Temperatur bei der Messung bei 5 T mit 900 mK etwas niedriger lag als bei den anderen beiden Messpunkten (930 mK/935 mK). Der Polarisationsgewinn durch Erhöhung des Magnetfelds von 3,5 T auf 5 T fällt hier mit einem Faktor 2 deutlicher aus als bei Probe A. Allerdings trägt dazu auch die Verringerung der Temperatur bei.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Um einen Beitrag zur Verbesserung der Magnetresonanztomographie mit körpereigenen, hyperpolarisierten Kontrastmitteln zu leisten, sind im Rahmen dieser Arbeit die Polarisationseigenschaften von ^{13}C-Kernen in Brenztraubensäure untersucht worden. Hierzu wurden Polarisationsexperimente bei verschiedenen Feldstärken und Temperaturen durchgeführt.

Durch die Erhöhung der Feldstärke auf 5 T in Verbindung mit einer Temperatursenkung auf 900 mK konnte mit $P = -74,7\,\%$ die bislang größte gemessene $^{13}C-$Polarisation in Brenztraubensäure erzeugt werden. Dieses Ergebnis entspricht einer Steigerung um einen Faktor 2 im Vergleich zu den Resultaten der Forschungsgruppe von Amersham Health bei 3,35 T und 1,2 K. Dadurch werden Signalaufnahmen mit verbessertem Signal-Rausch-Verhältnis ermöglicht, was die Erzeugung von MRT-Aufnahmen mit erhöhter Bildqualität gestattet.

Vor dem Hintergrund der Anwendbarkeit in den Kliniken ist insbesondere die Erzeugung hoher Polarisationen in kurzer Zeit von Interesse. Diesbezüglich konnte durch den Wechsel zu 5 T keine Verbesserung erzielt werden. So zeigt der Vergleich der Aufbaukurven von Probe A bei 3,5 T und 5 T, dass die Probe bei beiden Feldstärken nach 60 Minuten zu etwa -30 % polarisiert war. Bei diesem Ergebnis dürfen aber die Ausgangsleistungen der verwendeten Mikrowellenquellen nicht außer Acht gelassen werden. Diese liegen bei der 3,5 T Messung bei 220 mW, bei der 5 T Messung mit 15 mW deutlich niedriger. Hier sollte untersucht werden, ob die Verwendung einer leistungsstärkeren Mikrowellendiode bei der 5 T Messung zu einer Verkürzung der Aufbauzeit führt.

Durch den bei 3,5 T durchgeführte Versuch, mit Hilfe eines Mikrowellenabschwächers eine reduzierte Leistung einzukoppeln, konnte eine Erhöhung der Polarisation bewirkt werden. Dieses Ergebnis legt nahe, bei verschiedenen Feldstärken durch leistungsabhängige Messreihen nach einer Optimierung von Maximalpolarisation und Aufbauzeit zu suchen.

Die Experimente an der bestrahlten Brenztraubensäure haben belegt, dass sich darin durch ionisierende Strahlung DNP-fähige Zentren erzeugen lassen. Ein Vorteil bei der Verwendung bestrahlter Brenztraubensäure läge darin, dass vor der Injektion in

den Patienten kein Radikal mehr durch Filtration entfernt werden müsste. An ^{13}C-markierter Brenztraubensäure müsste untersucht werden, inwieweit sich das Verfahren der Strahlendotierung als Alternative zur Dotierung mit Tritylradikalen eignet.

Anhang A

Zusammenfassung der Messwerte

B-Feld [T]	Temp [mK]	Pol [%]	τ_A [min]	τ_R [min]
2,5	925	26,8±1,1	≤45	79,4±0,3
3,5	995	-37,1±3,4	33,1±0,2	195,6±0,5
5	995	-58,2±2,7	92,7±1,5	425,0±4,1

Tabelle A.1: Messwerte von Probe A ($6 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$)

B-Feld [T]	Temp [mK]	Pol [%]	τ_A [min]	τ_R [min]
2,5	930	-17,5±1,1	21,5±0,5	43,5±0,1
3,5	935	-36,4±1,0	≤ 30	176,9±0,7
5	1350	-43,0±2,0	57,9±1,0	-
5	1175	-64,5±4,7	34,8±0,3	244,4±6,3
5	900	-74,7±3,5	92,3±1,3	-

Tabelle A.2: Messwerte von Probe B ($9,5 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$)

B-Feld	Probe A	Probe B
	$6 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$	$9,5 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$
2,5T	(26,8±1,1)%	(-17,5±1,1)%
3,5T	(-37,1±3,4)%	(-36,4±0,9)%
5T	(-58,2±2,7)%	(-74,7±3,5)%

Tabelle A.3: Zusammenfassung der Polarisationswerte

B-Feld	Probe A	Probe B
	$6 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$	$9,5 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$
2,5T	(79,4±0,3)min	(43,5±0,1)min
3,5T	(195,6±0,5)min	(176,9±0,7)min
5T	(425,0±4,1)min	(244,4±6,3)min

Tabelle A.4: Zusammenfassung der Relaxationszeiten

Abbildungsverzeichnis

2.1 Elektron auf Kreisbahn 10
2.2 Natürliche Polarisation verschiedener Teilchen 12
2.3 Schematische Darstellung des Solid-State-Effekts 15
2.4 Besetzungszahlverteilung der elektronischen Zeeman-Niveaus 17
2.5 Frequenzbereich der 98 GHz Diode 19
2.6 Schematische Versuchsanordnung 20

3.1 ^{13}C-MRI Aufnahme einer Ratte 26
3.2 Lactatproduktion im Tumorgewebe 26
3.3 Strukturformel des Radikals AH 111501 27

4.1 Die gekapselte Strontiumquelle 30
4.2 ESR-Linie der 7 Tage bestrahlten Brenztraubensäure (Probe 2) 31
4.3 ESR-Linie der 8 Tage bestrahlten deuterierten Brenztraubensäure (Probe 3) 31

5.1 TE-Aufbau von Probe A bei 3,5 T und 1 K 34
5.2 Frequenzkurve von Probe A bei 5 T 35
5.3 Polarisationsaufbau und Relaxation von Probe A bei 995 mK und 5 T . 36
5.4 Polarisationskurven von Probe B bei 1350 mK/900 mK und 5 T 37
5.5 Polarisationsaufbau und Relaxation bei 1175 mK und 5 T 38
5.6 Polarisationsaufbau und Relaxation von Probe A bei 995 mK und 3,5 T 39
5.7 Polarisationsaufbau und Relaxation von Probe B bei 935 mK und 3,5 T 40
5.8 NMR-Signale bei 2,5T 41
5.9 Polarisationsaufbau und Relaxation von Probe A bei 925 mK und 2,5 T 41
5.10 Polarisationsaufbau und Relaxation von Probe B bei 930 mK und 2,5 T 42
5.11 Maximalpolarisation von Probe B bei 5 T in Abhängigkeit von der Temperatur 43
5.12 Feldabhängigkeit der Polarisationswerte für Probe A 45
5.13 Feldabhängigkeit der Polarisationswerte für Probe B 45

Tabellenverzeichnis

4.1 Messergebnisse der bestrahlten Brenztraubensäure 32

5.1 Messungen an Probe A bei 5 T 36
5.2 Messungen an Probe B bei 5 T 38
5.3 Messungen an Probe A bei 3,5 T 39
5.4 Messungen an Probe B bei 3,5 T 40
5.5 Messungen an Probe A bei 2,5 T 41
5.6 Messungen an Probe B bei 2,5 T 42
5.7 Zusammenfassung der Polarisationswerte 44
5.8 Zusammenfassung der Relaxationszeiten 44

A.1 Messwerte von Probe A ($6 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$) 49
A.2 Messwerte von Probe B ($9,5 \cdot 10^{18} \frac{e}{g}$) 49
A.3 Zusammenfassung der Polarisationswerte 49
A.4 Zusammenfassung der Relaxationszeiten 50

Literaturverzeichnis

[Abr61] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, 1961

[Ard03] J.H.Ardenkjaer-Larsen et al., Increase in signal-to-noise ratio of 10000 times in liquid-state NMR, Proc Natl Acad Sci U S A. 2003 Sep 2;100(18):10158-63. Epub 2003 Aug 20.

[ArG78] A. Abragam, M. Goldman, Rep. Prog. Phys. 41 (1978) 395

[BOR71] M.Borhini, In the Proceedings of the 2nd International Conference on Polarized Targets, Berkeley 1971

[BTS03] J.M. Berg, J.L.Tymoczko, L.Stryer, Biochemie, Elsevier GmbH München, 6.Auflage 2007

[Dah05] J.C.Dahmen, Eine ESR-Apparatur zur Untersuchung von Radikalen in polarisierten Festkörpertargets, Diplomarbeit, Bochum, 2005

[Day07] S.E.Day et al., Detecting tumor response to treatment using hyperpolarized ^{13}C magnetic resonance and imaging, Nature Medicine, 13, 1382 - 1387, 2007

[Doe00] O.Dössel, Bildgebende Verfahren in der Medinzin, Springer-Verlag, Berlin, 2000

[Ebe96] M.Ebert et al., Nuclear magnetic resonance imaging with hyperpolarized ^3He, The Lancet, 347:1297-1299, 1996

[Gol03] K. Golman et al., Molecular imaging with endogeneous substances, Proceedings of the national academy of science, 100:10435-10439, 2003

[Gol70] M. Goldman, Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford University Press, 1970

[Goe02] St. Goertz, Spintemperatur und magnetische Resonanz verdünnter elektronischer Systeme - Ein Weg zur Optimierung polarisierbarer Festkörpermaterialien, Habilitation, Bochum, 2002

[Goo02] B.Goodson, J. Magn. Resonance, 155, 157-216, 2002

[Gre07] F. Greffrath, Dynamische Nukleonenpolarisation in deuterierter Brenztraubensäure, Diplomarbeit, Bochum, 2007

[Haa99] E.M.Haacke et al., Magnetic Resonance Imaging - Physical Principles and Sequence Design, Wiley-Liss, New York, 1999, 331-380

[Har97] J. Harmsen, Ein ^4He-Verdampferkryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets, Bochum, 1997

[Har02] J. Harmsen, Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Butanol-d_{10} als polarisiertes target für teilchenphysikalische Experimente, Dissertation, Bochum, 2002

[Hec04] J. Heckmann, Elektronenspinresonanz polarisierbarer Festkörpermaterialien bei 2.5 T, Dissertation, Bochum 2004

[Hes09] C. Heß, Dissertation, Bochum, 2009

[Joh00] A.P.John, Washington D.C. Talk, 2000, www.apjohncancerinstitute.org/newsletter-old2.htm

[Kuc07] H.Kuchling, Taschenbuch der Physik, Fachbuchverlag Leipzig, 2007

[LML01] M.S.Lee et al., Angiogenic Activity of Pyruvic Acid in *in Vivo* and in *in Vitro* Angiogenesis Models, Cancer Research 61, 3290-3293, April 15, 2001

[Rad03] E.Radtke, Polarisationsuntersuchungen an β^--bestrahltem Wasserstoffdeuterid bei 1K, Dissertation, Bochum, 2003

[Rei94] G. Reicherz, Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets, Dissertation, Bonn, 1994

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Werner Meyer für die Ermöglichung dieser Arbeit sowie seine Unterstützung.

Der gesamten PT-Gruppe sei für die stete Hilfsbereitschaft und das freundschaftliche Miteinander gedankt.
Für die tatkräftige Unterstützung im Labor gilt mein Dank insbesondere Dr. Gerhard Reicherz und Dipl. Phys. Christian Heß.
Für das Lesen der Manuskripte bedanke ich mich bei Dr. Eric Radtke und Dr. Gerhard Reicherz.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben.