Ruhr-Universität Bochum

## Spintemperatur und magnetische Resonanz verdünnter elektronischer Systeme

## Ein Weg zur Optimierung polarisierbarer Festkörper-Targetmaterialien

Habilitationsschrift

vorgelegt von Stefan Goertz

Bochum, 15. April 2002

# Inhaltsverzeichnis

## Einleitung

1	Grundlagen des Teilchenmagnetismus						
	1.1	Energie eines Dipols in einem äußeren Magnetfeld					
	1.2	Paramagnetismus des atomaren Elektrons					
	1.3	Paramagnetismus der Atomkerne im Einteilchen-Modell					
	1.4	Das Curie-Gesetz und die statische Suszeptibilität					
	1.5	5 Zeitabhängige Magnetisierung					
2	Elementare Modelle der magnetischen Resonanz						
	2.1	Die Bloch-Gleichungen					
		2.1.1	Bewegungsgleichungen des vom Gitter isolierten Systems	25			
		2.1.2	Einbeziehung der Relaxation und die stationären Lösungen $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$	27			
		2.1.3	Die HF-Suszeptibilitäten	32			
		2.1.4	Relaxationseffekte und Linienformen	34			
	2.2	Störur	ngstheoretische Ableitung der Suszeptibilitäten	36			
		2.2.1	Übergangswahrscheinlichkeit für Absorption und induzierte Emission	36			
		2.2.2	Besetzungszahlen unter HF-Einstrahlung	39			
	2.3	Die idealisierte inhomogene Resonanzlinie					
	2.4	2.4 Weiterführende Diskussion der bisherigen Ansätze		43			
		2.4.1	Probleme des störungstheoretischen Ansatzes	43			
		2.4.2	Die Rabi-Formel	45			
	2.5 Ein allgemeinerer Zugang zur inhomogenen Resonanzlinie						
		2.5.1	Ableitung der Absorption	48			
		2.5.2	Die Besetzungszahl-Verteilung	49			
		2.5.3	Spektrale Charakterisierung des homogenen und inhomogenen Systems $\ \ . \ .$	51			
3	Spintemperatur und ihre Konsequenzen						
	3.1	Das T	emperatur-Konzept	56			
		3.1.1	Die zentralen Größen der Theorie	56			
		3.1.2	Energieerhaltende Prozesse	59			
		3.1.3	Adiabatische Änderung des Hamiltonoperators im Laborsystem	62			
		3.1.4	Adiabatische Entmagnetisierung im rotierenden Bezugssystem (ADRF) $\ . \ .$	67			
		3.1.5	Redfields Idee der unterschiedlichen 'transversalen' Relaxationszeiten	69			
	3.2	Die Sä	attigungstheorie nach Provotorov	72			

1

$\mathbf{Li}^{\dagger}$	terat	urverz	zeichnis		203			
в	Die	ESR-	Signale der bestrahlten Alkohole im X-Band		195			
	A.5	Die K	ernspin-Polarisation im Fall der HFS-Aufspaltung	•••	192			
	A.4	Ableit	tung der Sättigungskurven		. 191			
	A.3	Die E	ntropie in der Hochtemperaturnäherung		. 190			
	A.2	Berecl	hnung der Energie im Dichtematrix-Formalismus		188			
	A.1	Lösun	g der stationären Bloch-Gleichungen		. 187			
$\mathbf{A}$	Erg	änzeno	de Rechnungen		187			
Zu	isam	menfa	ssung		182			
	0.1	, or ann			110			
	5.4	Strahl	lendotiertes Polyethylen und weitere Projekte		173			
		5.3.2	Die Polarisationsergebnisse und ihre Deutung		170			
	0.0	531	Die Struktur des strahleninduzierten paramagnetischen Zentrums		165			
	5.2	Eletro	menbestrahltes perdeuteriertes n-Butanol	•••	164			
	5.2 Chemisch dotierte Alkohole				157			
2	<u></u> , p 5,1	Lithiu	indeuterid und Ammoniak		152			
5	Experimenteller Status - Projekte und Perspektiven 151							
	4.3	Disku	ssion	•••	. 144			
		4.2.3	Polarisation verhalten und Hochfeld-ESR des $^{6}{\rm LiD}$ $\ldots$	•••	. 140			
		4.2.2	Fall (b): Hyperfein-Aufspaltung		135			
		4.2.1	Fall (a): Anisotroper g-Faktor		132			
	4.2	Umge	hung der Hochtemperatur-Näherung in zwei Spezialfällen	•••	. 131			
		4.1.4	Der 'Unresolved Solid Effect'		. 124			
		4.1.3	Der 'Resolved Solid Effect'		. 114			
		4.1.2	Die Ankopplung des Kern-Zeemanreservoirs		112			
		4.1.1	Prinzipien der dipolaren Kühlung	•••	. 107			
	4.1	Die Pe	olarisationsmechanismen		. 106			
4	Dyr	Dynamische Kernspin-Polarisation im Spintemperatur-Bild 105						
		3.2.7	F-Zentren in "LiD im feldmodulierten Sättigungsexperiment	•••	. 96			
		3.2.6	Sättigungsverhalten unter Feldmodulation		. 90			
		3.2.5	Das Absorptionssignal unter Feldmodulation		. 86			
		3.2.4	Homogene, inhomogene und dipolare Systeme		. 84			
		3.2.3	Stationäre Resonanzsignale	•••	. 81			
		3.2.2	Die vollständigen Gleichungen und ihre stationären Lösungen $\ . \ . \ .$	•••	. 78			
		3.2.1	Die Provotorov-Gleichungen im isolierten System		. 74			

# Einleitung

Seit nunmehr 40 Jahren ist die Beobachtung von Polarisationsobservablen in teilchenphysikalischen Experimenten ein wichtiges Hilfsmittel für das Verständnis der Struktur der Materie und damit für die Weiterentwicklung der sie beschreibenden Theorien. Mit Hilfe moderner Teilchenbeschleuniger sehr guter Strahlqualität in Verbindung mit hochentwickelten Detektoranordnungen ist es heute einerseits möglich, bei hohen Projektilenergien die Eigenschaften der noch immer als fundamental geltenenden Quarks als quasifreie Teilchen zu untersuchen, andererseits im Energiebereich nur wenig über einer Nukleonmasse ihre Bindungszustände zu studieren, eine Region, die sich einer exakten Berechenbarkeit durch die QCD entzieht. Schon bei der Beschreibung der nukleonischen Energieniveaus in Atomkernen zeigt sich, daß spinabhängige Kräfte, die in der Atomphysik nur eine untergeordnete Rolle spielen, von ähnlicher Stärke sind wie die auftretenden Zentralkräfte. Auch eine Ebene tiefer, auf der sich die Bindung der Quarks zum Nukleon vollzieht, sind sie zentrale Bestandteile der zugrundeliegenden Wechselwirkung, ihre experimentelle Untersuchung somit von fundamentaler Bedeutung.

Durch ein Streu- bzw. Produktionsexperiment mit unpolariserten Reaktionspartnern gewinnt man den Wirkungsquerschnitt, d.h. die über alle Spinzustände gemittelte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der jeweiligen Teilchenreaktion. Hierdurch bleiben aber die Effekte, die auf der Spinabhängigkeit der Wechselwirkung beruhen, im Verborgenen. Sie werden erst einer Messung zugänglich, wenn man die Spinzustände der einlaufenden Teilchen festlegt oder den Polarisationsgrad der Reaktionsprodukte bestimmt, wobei letztere Methode seit der Einführung des polarisierten Targets in den Hintergrund getreten ist. Die heute angewandten Verfahren sind die Polarisation des Teilchenstrahls, die mit Hilfe verschiedener Techniken sowohl für Elektronen, Myonen und Photonen als auch für Protonen und Neutronen möglich ist; ferner die Polarisation der Targetteilchen in Form eines Atomstrahltargets an Speicherringen bzw. eines Gas- oder Festkörpertargets an externen Strahlplätzen. Aufgrund der hohen Teilchendichte eines Festkörpertargets und der damit verbundenen hohen Luminosität auch unter Verwendung relativ schwacher Strahlströme wird dieser Technik immer dann der Vorzug gegeben, wenn es um Messungen mit besonderen Anforderungen an die statistische Präzision geht oder wenn Teilchenstrahlen zum Einsatz kommen, die nur an externen Strahlplätzen zur Verfügung stehen. Der Einsatzbereich des polarisierten Festkörpertargets wird nur durch eine maximal zulässige Intensität des Teilchenstrahls limitiert, die zum einen durch das Targetmaterial selbst und zum anderen durch die Notwendigkeit tiefer Temperaturen für den Prozess der dynamischen Nukleon-Polarisation (DNP) gegeben ist. Je nach verwendetem Targetkryostat, dessen Arbeitsprinzip entweder auf der Verdampfung von <sup>3</sup>He bzw. <sup>4</sup>He (Verdampferkryostat) oder auf der Entmischung dieser beiden Heliumisotope und deren selektiver Verdampfung (Dilutionkryostat) beruht, sind Temperaturen von 0.5 - 1 K respektive von 100 - 200 m K bei unterschiedlich hohen tolerierbaren Strahlströmen erreichbar. Es ist aber nicht nur die Kühlleistung der Kryostate,

die dem Einsatz intensiverer Teilchenstrahlen als etwa 100 nA entgegensteht, sondern auch die zunehmende Strahlenschädigung des Targetmaterials, dessen erreichbare Maximalpolarisation nach einem für das jeweilige Material charakteristischen, integralen Teilchenfluß absinkt.

Die noch mangelhafte Resistenz des ersten, für ein Streuexperiment eingesetzten Targetmaterials Lanthan Magnesium Nitrat (LMN) ([Abr62], [Cha63]) gegenüber Strahlenschäden sowie dessen geringer Anteil freier Protonen waren die Probleme, um deren Lösung man sich zunächst intensiv bemühte. Hierduch wurde die Entwicklung geeigneterer polarisierbarer Festkörpermaterialien in den ersten Jahren nach Entdeckung des DNP-Effekts in Nichtmetallen ([AP58], [LJ61]) maßgeblich beeinflußt. Bemerkenswert und im Kontext der vorliegenden Arbeit eine Schlüsselbeobachtung ist, daß dieses frühe Targetmaterial mit einer Proton-Polarisation von 70 % zu einem Grad polarisiert werden konnte ([JS62], [Jef63]), der in den heute gebräuchlichen Materialien (unter Verwendung der damals realisierbaren Magnetfeld- und Temperaturbedingungen von etwa 2*T* und 1.5*K*) auch nicht ansatzweise erreicht werden kann. Der Grund hierfür liegt in den physikalischen Eigenschaften der ungepaarten Elektronen, die in allen dynamisch zu polarisierenden Festkörpern mit einer typischen Verdünnung von  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  vorliegen müssen (Dotierung), und hier insbesondere in der Stärke, mit der diese paramagnetischen Zentren mit ihrer Umgebung wechselwirken. Kapitel 4 befasst sich ausführlich mit der theoretischen Sichtweise dieses Phänomens, Kapitel 5 mit den praktischen Konsequenzen, die sich hieraus für gegenwärtige und zukünftige Projekte ergben.

Obgleich dieser Zusammenhang schon in den frühen Jahren der Targetphysik erkannt wurde, war nicht er es, der die Weiterentwicklung der Targetmaterialien bestimmte, sondern – wie schon erwähnt – die Forderung nach einer deutlich verbesserten Resistenz gegenüber Strahlenschäden und nach einem größeren Anteil freier Protonen. Zudem machte die Entwicklung sowohl der Kryoals auch der Magnettechnologie in diesen Jahren rasante Fortschritte, so daß gewisse Einbußen bezüglich der materialeigenen Effizienz des DNP-Prozesses durch verbesserte Randbedingungen ausgeglichen werden konnten. Der in dieser Hinsicht vielleicht bedeutendste Fortschritt wurde Mitte der 60er Jahre durch die Einführung der Alkohole, Diole und anderer Kohlenwasserstoffe gemacht. Diese Substanzen boten zudem den Vorteil, in recht einfacher Weise – entweder durch Beigabe einer bestimmten Menge eines freien Radikals oder mit Hilfe einer ungepaarte Elektronen bildenden chemischen Reaktion – dotierbar zu sein. Unter vielen Arbeiten auf diesem Gebiet sei insbesondere die von Mango et al. [Man69] hervorgehoben, die zu einer Präparations-Rezeptur für Butanol geführt hat, welche noch heute das Standardverfahren für dieses wichtige Targetmaterial darstellt. Mit einer gegenüber LMN um mehr als drei Größenordnung höheren Strahlenresistenz und einem mehr als viermal so hohen Anteil freier Protonen begann eine neue Ära von Polarisationsexperimenten, die nun auch die Untersuchung elektromagnetischer Prozesse mit ihren viel kleineren Wirkungsquerschnitten zuließen. Die im Vergleich zu LMN mit ca. 40% doch deutlich kleineren Proton-Polarisationen der neuen Materialien konnten durch die Einführung der Dilutionkryostate Mitte der 70er auf Werte über 80 % angehoben werden. Durch Verwendung höherer Magnetfelder von z.B. 3.5T oder 5T ist es heutzutage sogar möglich, eine nahezu vollständige Ausrichtung der Protonen in chemisch dotierten Alkoholen und Diolen herbeizuführen. Ein weiterer, bedeutender Fortschritt stellte sich Ende der 70er Jahre durch die erstmalige Anwendung der Strahlendotierung zur Präparation eines Festkörpertargetmaterials ein. Kurz nacheinander wurde durch T.O. Niinikoski und J.M. Rieubland [NR79] am CERN einerseits und durch W. Meyer [Mey83] in Bonn andererseits Ammoniak in seiner protonierten bzw. deuterierten Form zu einem Material entwickelt, das in punkto Polarisation nicht nur den Kohlenwasserstoffen ebenbürtig ist, sondern diese in Bezug auf den Anteil freier Targetnukleonen und in Bezug auf die Beständigkeit gegenüber ionisierender Strahlung sogar weit übertrifft. Hierdurch wurde die Anwendung noch höherer Strahlströme und eine dadurch weiter gesteigerte statistische Präzision der Experimente ermöglicht, unter denen insbesondere die zur tief-inelastischen Lepton-Nukleon Streuung, E143 und E155 am Linearbeschleuniger der Universität von Stanford (Californien) sowie die Datennahme von 1996 der SMC (Spin Muon Collabration) am CERN hervorzuheben sind. Diese Experimente, die von den verschiedenen Vorzügen dieses Materials gebrauch machten, lieferten die bis heute aussagekräftigsten Daten zur Spinstruktur des Protons. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die gegenwärtige Situation des polarisierten Targets in Bezug auf teilchenphysikalische Experimente am Proton durchaus als befriedigend anzusehen ist, wenngleich auch hier die Bereitstellung besonders gut an das jeweilige Experiment angepäßter Materialien nach wie vor Ziel der Targetmaterialforschung ist.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich dagegen im Zusammenhang mit Experimenten, die die Untersuchung des Neutrons zum Ziel haben und seitens des Targets gleich mit zwei Problemen verbunden sind. Sieht man einmal von Neutronenstrahlen viel zu geringer Dichte ab, beruht das erste Problem auf der Unmöglichkeit, ein Target aus freien Neutronen – sei es polarisiert oder unpolarisiert – zur Verfügung zu stellen. Die einzige Möglichkeit besteht in der Verwendung geeigneter Kerne, die einen hohen Gehalt polarisierbarer Neutronen aufweisen. Diese sind einerseits <sup>3</sup>He und Deuterium in Verbindung mit Gas- bzw. Atomstrahltargets, aber auch deuterierte Substanzen, die in Festkörpertargets zum Einsatz kommen. Um die das Neutron betreffende Observable aus den an diesen Kernen gewonnenen Daten herauszurechnen, sind hinreichend zuverlässige Kernmodelle unverzichtbar. Im einfachsten Fall hoher Impulsüberträge  $(Q^2)$  auf das Targetteilchen werden sie benötigt, um die effektive Neutron-Polarisation bei gegebener Kernspin-Polarisation zu bestimmen. Im Bereich kleiner  $Q^2$ , in dem Kernbindungseffekte eine Rolle spielen, hat das verwendete Modell sogar maßgeblichen Einfluß auf die Übertragbarkeit der gewonnenen Resultate auf das freie Neutron. Da sowohl der <sup>3</sup>He- als auch der Deuterium-Kern recht gut bekannt ist, konnten durch ihren Einsatz dennoch viele wichtige Informationen über das Neutron und dessen Spinstruktur zusammengetragen werden. Ferner sollte nicht unerwähnt bleiben, daß Experimente auch gerade am polarisierten Deuteron als zusammengesetzter Kern von großem Interesse sind. Trotzdem ist festzuhalten, daß die Verwendung dieser 'Ersatztargets' im Hinblick auf die Eigenschaften des Neutrons zu gewissen Unsicherheiten insbesondere bei ihrer Anwendung im Bereich der Mittelenergiephysik führt.

Das zweite Problem betrifft die in deuterierten Substanzen erreichbare maximale Deuteron-Polarisation. Diese ist zwar je nach verwendetem Material unterschiedlich hoch, fällt aber im Vergleich zu den entsprechenden protonierten Substanzen deutlich geringer aus. Ein besonders eklatanter Unterschied zeigt sich im Falle chemisch dotierter Alkohole, insbes. des Nitroxyd-dotierten Butanols, dem für polarisierte Experimente in der Mittelenergie besondere Bedeutung zukommt. Beispielsweise erreicht man unter Verwendung eines Dilutionkryostaten in einem Magnetfeld von 2.5T in protoniertem Butanol eine Proton-Polarisation von bis zu 90 %, unter gleichen Bedingungen kann die Deuteron-Polariation in deuteriertem Butanol jedoch nicht über 35 % gesteigert werden. Dieser Umstand führt abermals zu Genauigkeitseinbußen für die Untersuchung des Neutrons, da der Grad der Polarisation, genauso wie der Prozentsatz freier polarisierbarer Nukleonen eines gegebenen Targetmaterials, umgekehrt proportional in den statistischen Meßfehler eines polarsierten Experiments eingeht. Die besondere Schwierigkeit, eine hohe Polarisation in einem deuterierten Festkörpertarget zu erreichen, findet vor dem Hintergrund der Spintemperatur-Theorie, die ein umfassendes Bild der Physik der dynamischen Kernspin-Polarisation liefert, eine einfache Erklärung: Wie im folgenden gezeigt werden soll, hat sie ihre Ursache in dem verhältnismäßig kleinen magnetischen Moment des Deuterons. Gleichzeitig ist die Theorie aber auch in der Lage aufzuzeigen, in welcher Weise dieses Handikap des Deuterons und anderer nur gering magnetischer Kerne kompensiert werden kann. Der Zugang hierzu führt über den schon erwähnten Zusammenhang zwischen Art und Stärke der Wechselwirkung des verdünnten elektronischen Systems mit seiner Umgebung. Dieser kann eine sog. Spintemperatur zugeordnet werden, die nicht nur die Besetzungszahlverteilung der entsprechenden elektronischen Zustände, sondern letztlich auch die der Kernspins beschreibt und damit deren Polarisation bestimmt.

Wie dieses Beispiel zeigt, ist die Spintemperatur-Theorie also einerseits für das Verständnis der Physik der dynamischen Kernspin-Polarisation und andererseits für die Weiterentwicklung der polarisierbaren Targetmaterialien von zentraler Bedeutung. Tatschlich konnten auf der Basis einer vertieften Berücksichtigung des theoretischen Hintergrunds der DNP sowie der konsequenten Anwendung ESR-spektroskopischer Untersuchungen neuartige Dotierungsmethoden gefunden werden, die nun auch eine fast vollständige Deuteron-Polarisation in deuterierten Alkoholen erlauben. Deshalb widmet sich ein umfangreicher Teil dieser Schrift der Spintemperatur-Theorie, in dem versucht wird, sowohl Zugang als auch Konsequenzen möglichst anschaulich darzustellen. Es wird hierbei mit Absicht auf quantenmechanisch exakte Herleitungen zugunsten einer klaren Herausstellung der jeweiligen Ideen verzichtet. Experimentelle Beobachtungen sind zum Teil als Beispiele in den theoretischen Zusammenhang eingeflochten, werden aber auch in einem eigenen Kapitel vorgestellt.

Im einzelnen wurde die folgende Gliederung vorgenommen: Kapitel 1 gibt eine kurz gehaltene Einführung in die magnetischen Eigenschaften von Elektronen und Atomkernen sowie einen Überblick über die Wechselwirkungen, denen sie in einem Atom- bzw. Molekülverband ausgesetzt sind. Im Anschluß werden die zur Behandlung der kollektiven Magnetisierung dieser Teilchen notwendigen Begriffe definiert. Sofern die nachfolgenden Zusammenhänge eine nähere Beschreibung dieser unter dem Befriff 'Nicht-Zeemanwechselwirkungen' zusammenzufassenden Phänomene nötig machen, wird an den betreffenden Texstellen der hierfür notwendige Formalismus eingeführt.<sup>1</sup> Das Teilgebiet der magnetischen Resonanz in Festkörpern insbesondere unter Sättigung, ein Kernaspekt für das Verständnis der DNP, ist dagegen in weit geringerem Umfang in der einschlägigen Literatur vertreten. Kapitel 2 versucht daher auf der Bloch'schen Theorie aufbauend, den hierfür notwendigen theoretischen Hintergrund zu schaffen. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der Beschreibung inhomogen verbreiterter Resonanzlinien zu, denn nur eine klare Unterscheidung der Auswirkungen homogener und inhomogener Mechanismen erlaubt es, die besondere Eigenart von Festkörper-Spinsystemen zu verstehen. Diese äußert sich in der Fähigkeit, eine von der Temperatur ihrer Umgebung verschiedene 'Spintemperatur' auszubilden. Der recht abstrakte Begriff der Spintemperatur wird in Kapitel 3 zunächst anhand der sog. adiabatischen Entmagnetisierung eingeführt. Dieses Verfahren, das vor der Entwicklung von Dilutionkryostaten zur Erzeugung tiefster Temperaturen eingesetzt wurde (und zum Teil noch wird), demonstriert, daß es sich bei hierbei nicht nur einfach um einen thermodynamischen Parameter, sondern um eine in manchen Fällen tatsächlich meßbare Temperatur handelt. Das Konzept der Spintemperatur wird im folgenden auf die Situation eines zusätzlich vorhandenen, starken Hochfrequenzfeldes übertragen und bildet so

4

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Eine detaillierte Behandlung der Grundlagen findet sich in einigen Lehrbüchern und Monographien.

das Fundament der Provotorov-Theorie, die ihrerseits die theoretische Grundlage der magnetischen Resonanz, aber auch die der dynamischen Kernspin-Polarisation in Festkörpern darstellt. Die konzeptionell zunächst voneinander verschiedenen Modelle, die im Laufe der Zeit zur Beschreibung des DNP-Effekts in den diversen Targetmaterialien entwickelt wurden, lassen sich, wie Kapitel 4 zeigt, unter dem Dach der Spintemperatur-Theorie zusammenfassen. Das so entstehende, modellübergreifende Verständnis ermöglicht zum ersten Mal den Vergleich der Polarisationseigenschaften unterschiedlicher Materialien sowie konkrete Aussagen darüber, wie diese optimiert werden können. Dies zeigt Kapitel 5 anhand der Resultate sowohl älterer als auch aktueller Experimente der Polarisationsphysik. Weiterhin enthält dieses Kapitel eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Ergebnisse, die mit Hilfe der oben erwähnten neuen Dotierungsverfahren in deuterierten Materialien gewonnen werden konnten. Einige weiterführende Projekte werden abschließend vorgestellt. Die in die Theorie einführenden Kapitel enthalten kursiv gedruckte Absätze, die für das Verständnis nicht zwingend notwendige, aber doch nützliche Randbemerkungen und Analoga enthalten. 

## Kapitel 1

## Grundlagen des Teilchenmagnetismus

Dieses einführende Kapitel beschreibt die Herkunft des Magnetismus von Elektronen und Atomkernen aufgrund ihrer Eigenschaft als spinbehaftetete Teilchen. Ihr Magnetismus äußert sich hauptsächlich in Form einer Aufspaltung der Energieniveaus unter Einwirkung eines externen Magnetfelds (Zeemanwechselwirkung). Durch die enge Nachbarschaft von Elektronen und Kernen in einem Atomverband, aber auch durch die Einbindung dieser Teilchen z.B. in einen Festkörper ergeben sich zusätzliche, vergleichsweise schwache Wechselwirkungen, die im zunächst behandelten statischen Fall zu leichten Energieverschiebungen der Zeemanniveaus führen. In der magnetischen Resonanz, mit der sich das nächste Kapitel auseinandersetzt, kommt ihnen jedoch eine entscheidende Rolle zu. Einem Ensemble spinbehafteter Teilchen kann eine makroskopische Magnetisierung zugeschrieben werden, die sich aus der Summe der einzelnen magnetischen Momente ergibt. Die hierzu verwandten Begriffe der 'Polarisation' und der 'Suszeptibilität' werden eingeführt, und es wird das ihren thermischen Gleichgewichtswert beschreibende Curie-Gesetz abgeleitet. Der letzte Abschnitt beschäftigt sich mit der Zeitabhängigkeit dieser Größen, eine wichtige Betrachtung im Hinblick auf das weitverbreitete Verfahren der Magnetfeldmodulation in Resonanzexperimenten.

## 1.1 Energie eines Dipols in einem äußeren Magnetfeld

In einem statischen Magnetfeld  $\vec{B}$  erfährt ein magnetischer Dipol  $\vec{\mu}$  ein Drehmoment

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \qquad , \tag{1.1}$$

welches ihn in Feldrichtung zu drehen versucht. Für eine Drehung um den Winkel  $\alpha$  ist die Energie

$$E = \int_0^\alpha |\vec{T}| d\alpha' = \mu B \int_0^\alpha \sin \alpha' d\alpha' = -\mu B (\cos \alpha + 1) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} - \mu B =: -\vec{\mu} \cdot \vec{B} + V_0 \quad (1.2)$$

aufzuwenden. Da  $V_0$  winkelunabhängig ist, darf die potentielle Energie um diesen Betrag verschoben werden und man erhält für die Energie eines Dipols im Magnetfeld:

bahnmagnetische Moment

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{1.3}$$

Der Paramagnetismus des atomaren Elektrons entsteht durch seinen Spin und seine Bahnbewegung. Der Bei-

trag der Bahnbewegung läßt sich durch einen klassischen Ringstrom beschreiben. Aus ihm ergibt sich das

 $\vec{\mu} = I A \vec{n}$ 

als eine von diesem Strom I umflossenen Fläche A.

Die Richtung des magnetischen Moments entspricht der Richtung der Flächennormalen  $\vec{n}$ . Der vom Elektron (q = -e) auf seiner Kreisbahn erzeugte Strom ist

 $I = \dot{q} = \frac{-e}{T} = -e\frac{\omega}{2\pi} \quad ,$ 

(1.4)

(1.5)

## 1.2 Paramagnetismus des atomaren Elektrons



wobei  $\omega = 2\pi/T$  seine Winkelgeschwindigkeit bezeichnet. Es besitzt den Drehimpuls

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e r v \ \vec{n} = m_e \omega r^2 \ \vec{n} \qquad (1.6)$$

Aus den Gleichungen (1.4) und (1.6) ergibt sich somit für das bahnmagnetische Moment

$$\vec{\mu}_L = I A \vec{n} = \frac{-e}{2} \omega r^2 \vec{n} = \frac{-e}{2m_e} \vec{L} =: -\gamma \vec{L}$$
(1.7)

mit dem klassischen gyromagnetischen Verhältnis des Elektrons  $\gamma$ . Ersetzt man den klassischen Drehimpuls  $\vec{L}$  durch sein quantenmechanisches Äquivalent  $\hat{\vec{L}} = \vec{L}/\hbar$ , so hat man

$$\vec{\mu}_L = -\hbar\gamma \,\hat{\vec{L}} = \frac{-e\hbar}{2m_e} \,\hat{\vec{L}} =: -\mu_B \,\hat{\vec{L}}$$
(1.8)



mit dem Bohrschen Magneton  $\mu_B = e\hbar/2m_e = 57.884 \,\mu eV/T$ .

Für den Beitrag des Spins zum magnetischen Moment gibt es kein klassisches Analogon. Die quantenmechanische Rechnung ergibt

$$\vec{\mu}_S = -g_e \mu_B \vec{S} \tag{1.9}$$

mit dem g-Faktor des Elektrons  $(g_e = 2)$ .<sup>1</sup>

## Der Zeeman-Effekt der Feinstruktur

Für das Wasserstoffatom erhält man das gesamte magnetische Moment des Elektrons einfach als Summe des Bahndrehmpulsbeitrags (1.8) und des Spinbeitrags (1.9):

$$\vec{\mu} = -\mu_B \, (\vec{L} + g_e \vec{S}) \qquad , \tag{1.10}$$

wobei im Folgenden  $\vec{L} = \hat{\vec{L}}$  gesetzt wird.



Die Beziehung (1.10) gilt aber nicht nur für das Wasserstoffatom, sondern auch für viele Mehrelektronen-Atome, bei denen zunächst alle Elektronenspins  $\vec{s}_i$  zu einem Gesamtspin  $\vec{S}$  und alle Bahndrehimpulse  $\vec{l}_i$  zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$  koppeln (schwache Spin-Bahn- bzw. Russel-Saunders-Kopplung).  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  wiederum koppeln zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  des Atoms, solange die Wechselwirkungsenergie  $V_{LS}$  zwischen Gesamtspin und Gesamtbahndrehimpuls stark im Vergleich zur magnetischen Energie  $\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}$  des Gesamtdrehimpulses  $\vec{J}$  im äußeren Feld ist. Diese Situation ist in Abb. 1.2 dargestellt: Durch die vergleichsweise starke Kopplung von  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  führen diese eine 'schnelle' Präzessionsbewegung um die Richtung von  $\vec{J}$  aus. Das gleiche gilt für die zu  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  gehörenden magnetischen Momente  $\vec{\mu}_L$  und  $\vec{\mu}_S$ . Die Projektion ihrer Summe auf die Achse von  $\vec{J}$  ergibt den Mittelwert des zum Gesamtdrehimpuls gehörenden magnetischen Moments

Abbildung 1.2: Orientierung von 
$$\vec{L}, \vec{S}$$
  
und  $\vec{J}$  im Zeeman-Fall  $\vec{\mu}_J = -\mu_B \left( (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \frac{\vec{J}}{J} \right) \frac{\vec{J}}{J} =: -g_J \mu_B \vec{J} \quad , \qquad (1.11)$ 

wobei

$$g_J = \frac{1}{J^2} (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{J} = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$
(1.12)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Die Korrektur aufgrund der Selbstenergie des Elektrons wurde hier außer Acht gelassen ( $g_e - 2 \simeq 0.00232$ ). Außerdem wurde der Konvention folgend der g-Faktor des Elektrons positiv definiert, so daß (im Unterschied zum Neutron mit  $g_n = -3.83$ ) das magnetische Moment mit einem zusätzlichen Vorzeichen versehen wird.

den Landéschen g-Faktor bezeichnet.<sup>2</sup> Unter Berücksichtigung des kleinen anomalen magnetischen Moments des Elektrons ( $g_e = 2.00232...$ ) erhält man:

$$g_J = \frac{3.00232J(J+1) + 1.00232(S(S+1) - L(L+1))}{2J(J+1)}$$
(1.13)

In diesem als Zeeman-Effekt bezeichneten Fall ist die Energie des Elektrons im magnetischen Unterzustand  $\langle \vec{J} \cdot \vec{B} \rangle / B = m_j = -J, -J + 1, \dots, +J$ :

$$E = -\langle \overline{\mu}_J \cdot \vec{B} \rangle = g_J \mu_B \langle \vec{J} \cdot \vec{B} \rangle = g_J \mu_B m_J B \tag{1.14}$$

#### Der Paschen-Back-Effekt der Feinstruktur



Abbildung 1.3: Orientierung von  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$ im Paschen-Back-Fall

Ist das externe Magnetfeld jedoch so stark, daß die Wechselwirkungsenergien  $\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}$  bzw.  $\vec{\mu}_L \cdot \vec{B}$  nicht mehr als klein gegenüber  $V_{LS}$  angesehen werden können, so ist  $\vec{J}$  keine gute Quantenzahl mehr. Für den zum Zeemaneffekt konträren Extremfall, daß nämlich

$$\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}, \ \vec{\mu}_L \cdot \vec{B} \gg V_{LS}$$

gilt, berechnet sich das gesamtmagnetische Moment aus der Summe der einzelnen magnetischen Momente  $\vec{\mu}_S$  und  $\vec{\mu}_L$ , die sich separat entlang der Achse des äußeren Magnetfelds ( $\vec{B} = B\vec{e}_z$ ) ausrichten (siehe Abb. 1.3):

$$\mu_z = -\mu_B (L_z + g_e S_z) \tag{1.15}$$

Im Fall des *Paschen-Back-Effekts* ergibt sich die Energie des Hüllenelektrons im Magnetfeld zu

$$E = -\mu_z B = \mu_B (L_z + g_e S_z) B \qquad . \tag{1.16}$$

Abb. 1.4 zeigt schematisch den Übergang vom Zeeman- zum Paschen-Back-Effekt für ein Dublett mit  ${}^{2S+1}L_J = {}^2P_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$ . Die magnetischen Quantenzahlen  $m_L$  und  $m_S$  im Paschen-Back Bereich und damit die Werte  $m_L + 2m_S$ , die das magnetiche Moment gemäß Gl. (1.15) bestimmen, ergeben sich aus den  $m_J$  des Zeeman Bereichs unter Berücksichtigung der Bedingung  $m_J = m_L + m_S$ .

Die obigen Übergangsenergien können zur Berechnung atomarer Spektren herangezogen werden, solange die Atome keinen weiteren Störungen unterliegen. Für den Fall der magnetischen Spektroskopie in Festkörpern sind die obigen Betrachtungen jedoch noch um zwei wesentliche Effekte zu ergänzen:

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Zur Herleitung des Landéschen g-Faktors siehe z.B. [May85] S.119ff.



Abbildung 1.4: Übergang vom Zeeman- zum Paschen-Back-Effekt für ein  ${}^{2}P_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$ -Dublett in Abhängigkeit vom Verhältnis der magnetischen Energie  $\mu_{B}B$  zur Nullfeldaufspaltung  $\Delta E_{LS} = \langle V_{LS} \rangle$ 

### Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung :

Besitzt der betreffende Atomkern einen von Null verschiedenen Spin, so kommt zu der schon betrachteten Spin-Bahn-Kopplung zu einem Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle noch die Kopplung dieses Gesamtdrehimpulses mit dem Kernspin hinzu. Auch hier müssen in Abhängigkeit von den relativen Stärken der magnetischen Wechselwirkungsenergien die Grenzfälle des 'schwachen' und des 'starken' externen Magnetfelds betrachtet werden. Im Unterschied zur Feinstruktur-Wechselwirkung in der Atomhülle ist das Übergangskriterium vom Zeeman- zum Paschen-Back-Bereich der Hyperfein-Wechselwirkung jedoch das Verhältnis der Energien des Hüllendrehimpulses im äußeren Feld einerseits und des Kernspins im von der Hülle erzeugten Magnetfeld andererseits.<sup>3</sup>

Im Falle eines stabilen Radikals oder eines Moleküls im Festkörperverband, das – z.B. durch Strahlung induziert – ein ungepaartes Elektron besitzt, wird sich dieses mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit am Ort eines benachbarten Kernspins aufhalten. Die Folge ist eine *isotrope* Hyperfeinstruktur-Aufspaltung aufgrund dieser Kontaktwechselwirkung. Weiterhin wirkt der benachbarte Kernspin durch sein dipolares Magnetfeld auf das betrachtete Elektron ein, woraus eine zusätzliche *anisotrope* HF-Auspaltung resultiert. Beide Effekte zusammen werden zu einer Tensorwechselwirkung mit dem *Hyperfeintensor* A zusammengefasst.

#### Einfluß von Kristallfeldern :

Das Vorhandensein kristallelektrischer Felder führt zu Symmetrieveränderungen der elektronischen Wellenfunktionen, die eine sog. 'Auslöschung des Bahnmoments' zur Folge haben. Das Einwirken eines äußeren Magnetfelds hebt diese Auslöschung jedoch zu einem kleinen Teil wieder auf. Dies hat zur Folge, daß die Wechselwirkung des Elektrons mit dem äußeren Magnetfeld ihren isotropen Charakter verliert. Anstelle eines skalaren g-Faktors (i.A. des

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Siehe z.B. [May85] S.107ff und S.201ff.

Landéschen g-Faktors  $g_J$ ) muß ein *g-Tensor* eingeführt werden, durch den die Abhängigkeit der Zeemanenergie vom Winkel des externen Magnetfelds in Bezug auf die Kristall- bzw. Bindungsachsen berücksichtigt wird.<sup>4</sup> Man spricht hier auch von einer sog. *Anisotropie* des g-Faktors.

Bei einem effektiven Gesamtspin S > 1/2 führt die Spin-Bahn-Kopplung zudem zu einer indirekten Kopplung der Spins untereinander. Dies wird durch eine weitere Tensorwechselwirkung (*D*-Tensor) berücksichtigt, ist aber in dem hier vorliegenden Zusammenhang nur von untergeordneter Bedeutung.

## 1.3 Paramagnetismus der Atomkerne im Einteilchen-Modell

Da das magnetische Moment eines Teilchens die Folge seines Eigendrehimpulses in Verbindung mit der Existenz elektrischer Ladungen ist, muß den spinbehafteten Atomkernen genauso wie dem Elektron ein solches zugeschrieben werden. Man schreibt für das kernmagnetische Moment analog zu Gl. (1.9)

$$\vec{\mu}_I = g_I \mu_K \vec{I} \tag{1.17}$$

mit dem g-Faktor  $g_I$  und dem Spin  $\vec{I}$  des betreffenden Kerns, wobei das Kernmagneton

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} = 31.52 \, neV/T$$

um den Faktor  $m_p/m_e = 1836$  kleiner ist als das Bohrsche Magneton  $\mu_B$ .

Für Nukleonen läßt sich der mit der Bahnbewegung verbundene g-Faktor  $g_L$  klassisch genauso ableiten, wie der entsprechende g-Faktor des Elektrons. Im Falle des Elektrons gilt  $g_L = -1$  (bzw. entsprechend der Vorzeichenkonvention von Gl. (1.10)  $g_L = 1$ ). Da das Proton die Ladung q = +ehat und das Neutron neutral ist, erhält man

$$g_L^{Proton} = +1 \qquad \qquad g_L^{Neutron} = 0 \tag{1.18}$$

Der mit dem Spin der Nukleonen verbundene g-Faktor $g_{\mathcal{S}}$  wird experimentell zu

$$g_S^{proton} = 5.5855$$
  $g_S^{Neutron} = -3.8263$  (1.19)

bestimmt. Kerne, die aus einer geraden Zahl von Protonen und einer geraden Zahl von Neutronen (gg-Kerne) bestehen, haben den Kernspin I = 0. In diesem Fall geht man davon aus, daß sich die Protonen- und Neutronenspins jeweils paarweise zu Null addieren. Im Falle von gu- bzw. ug-Kernen (die allermeisten uu-Kerne sind instabil) liegt es nahe, anzunehmen, daß die magnetischen Eigenschaften des Kerns wesentlich durch das eine ungepaarte Nukleon festgelegt werden. Man spricht analog zum 'Leuchtelektron' von einem 'Leuchtnukleon', dessen Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  und Spin  $\vec{S}$  zu einem Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  koppeln. Dieser wird im Einteilchenmodell mit dem Kernspin  $\vec{I}$  identifiziert. Die Vorgehensweise entspricht exakt dem aus der Atomhülle bekannten Vektormodell (siehe Abschn. 1.2). Analog zu den Gln. (1.10) bis (1.12) schreibt man für das gesamtmagnetische Moment

$$\vec{\mu} = \mu_K (g_L \vec{L} + g_S \vec{S})$$
, (1.20)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Siehe z.B. [WBW94] Kap.4.

projiziert dieses auf die Richtung von  $\vec{I}$ 

$$\overline{\vec{\mu}_I} = \mu_K \left( (g_L \vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \frac{\vec{I}}{I} \right) \frac{\vec{I}}{I} =: g_I \mu_K \vec{I}$$
(1.21)

und erhält damit den Kern g-Faktor als verallgemeinerten Landéschen g-Faktor

$$g_K = \frac{1}{2I(I+1)} \{ g_L[I(I+1) + L(L+1) - S(S+1)] + g_S[I(I+1) + S(S+1) - L(l+1)] \}$$
(1.22)

Dieser Ausdruck läßt sich unter Berücksichtigung von S = 1/2 des Nukleons sowie durch Einsetzen der oben angegebenen g-Faktoren für Protonen und Neutronen weiter vereinfachen. Man erhält für gu- bzw. ug-Kerne separat jeweils ein Paar von Ausdrücken für  $g_I$  (bzw.  $|\vec{\mu}_I|$ ) für die Fälle, in denen I = L+1/2 oder I = L-1/2 ist. Trägt man diese Werte in ein  $(|\vec{\mu}_I|, I)$ -Diagramm ein, so erhält man die sog. Schmidt-Linien. Leichte Kerne bzw. Kerne, welche ein Nukleon mehr oder weniger besitzen als es einer 'magischen Zahl' entspricht, kommen den Schmidt-Werten relativ nahe. Bei ihnen ist das Einteilchenmodell also recht gut erfüllt, während die überwiegende Mehrzahl zwar nicht auf den Schmidt-Linien, aber zwischen denjenigen zu I = L + 1/2 und I = L - 1/2 zu liegen kommen.<sup>5</sup> Die Abweichungen kommen durch nichtzentrale Anteile im NN-Wechselwirkungspotential zustande, die zu einer Mischung von Zuständen verschiedener Bahndrehimpulsquantenzahlen führen. Eine weitergehende Behandlung findet sich in vielen Lehrbüchern der Kernphysik.

Genauso wie im Fall der Elektronen wird auch die magnetische Energie der Kernspins nicht allein durch die Zeeman-Wechselwirkung bestimmt. Sieht man von der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung benachbarter Kernspins einmal ab, die in einem Festkörper nur zu einer 'Verschmierung' der Energieniveaus führt, und sich in Flüssigkeiten und Gasen herausmittelt, so hat man es mit den folgenden Effekten zu tun:<sup>6</sup>

- **Chemische Verschiebung:** Hierunter versteht man die Variation der Kern-Zeemanenergie aufgrund der diamagnetischen Eigenschaften der Atomhülle. Ein externes Magnetfeld induziert einen Strom in der Atomhülle. Dieser produziert ein Magnetfeld, das dem von außen angelegten entgegengerichtet ist. Hierdurch erfahren die Kernspins ein etwas verringertes effektives Magnetfeld, so daß sich ihre Übergangsenergien verkleinern. Diese Verschiebung ist abhängig von der chemischen Umgebung des jeweiligen Kernspins, so daß gleiche Kernspins an verschiedenen Plätzen eines Moleküls verschiedene Übergangsfrequenzen besitzen können. Dieser Effekt wird in der NMR-Spektroskopie ausgenutzt, um die Molekülposition des jeweiligen Kerns zu ermitteln.
- Knight-Shift: Dieser Effekt tritt auschließlich in Metallen mit ihrem hochgradig degenerierten Elektronengas auf. Jeder Kern steht praktisch mit allen Leitungselektronen in Wechselwirkung, da sich diese nahezu frei bewegen können. Der beobachtete Effekt ist einer Hyperfein-Kopplung zwischen den Kernspins und der unter einem äußeren Magnetfeld polarisierten Leitungselektronen zu verdanken. Diese Kopplung vollzieht sich über S-Zustände, in denen das betreffende Elektron am jeweiligen Kernort eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Siehe z.B. [May84] S.59ff

 $<sup>^{6}</sup>$ Aus diesem Grund blieb Dipol-Dipol-Wechselwirkung auch im letzten Abschnitt unerwähnt, obwohl sie natürlich in konzentrierten elektronischen Systemen ebenso präsent ist.

- Elektronisch gekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung: Diese Kopplung zweier oder meherer Kernspins wird durch die jeweiligen Hüllenelektronen vermittelt. Sie ist von der skalaren Form  $\vec{I_1} \cdot \vec{I_2}$  und verschwindet im Unterschied zur direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht, wenn sich die Moleküle schnell zueinander bewegen (Flüssigkeiten oder Gase).
- Quadrupolwechselwirkung: Die in einem Festkörper-Kernspinsystem mit I > 1/2 wichtigste, zusätzliche Wechselwirkung kommt dann zustande, wenn das kristallelektrische Feld am Ort des jeweiligen Kerns einen von Null verschiedenen Gradienten aufweist. Ist dieser axialsymmetrisch, läßt sich die Quadrupolenergie  $E_Q$  in der Form

$$E_Q = -\hbar\omega_Q \left[3M^2 - I(I+1)\right] \left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

angeben, wobei die Quadrupolfrequenz  $\omega_Q = eQeq/8\hbar$  ein Maß für die Stärke dieser Wechselwirkung ist. Die Größe eQ ist hierbei das Quadrupolmoment des Kerns und eq der Wert des elektrischen Feldgradienten in Richtung der Hauptachse des Feldgradiententensors. Zwischen dieser und der Richtung des externen Feldes, an dem sich die Ausrichtung des Quadrupolmoments orientiert, wird der Winkel  $\theta$  gemessen.<sup>7</sup> Während die Quadrupolwechselwirkung in Einkristallen für diskrete Frequenzverschiebungen der einzelnen Übergänge sorgt, führt sie in polykristallinen oder amorphen Substanzen zu einer charakteristischen, wurzelförmigen Verteilung der Übergangsfrequenzen. Sie verschwindet nur dann, wenn das kristallelektrische Feld eine Punktsymmetrie um den Ort des jeweiligen Kerns besitzt, so daß sie bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Kristalle mit kubischer Symmetrie) in beinahe allen Festkörper-Deuteronensystemen auftaucht. Da in quadrupolaufgespaltenen Systemen die Amplituden der Übergänge zwischen verschiedenen Kern-Zeemanniveaus separat gemessen werden können, läßt sich hieraus die Kernspin-Polarisation bestimmen. Ist R das Verhältnis der beiden Intensitäten  $I_+$  und  $I_-$  für die Übergange  $m = +1 \rightarrow m = 0$  und  $m = 0 \rightarrow m = -1$  eines Systems aus Spin-1-Teilchen, so ergeben sich dessen Vektor- bzw. Tensorpolarisation zu:

$$P_1 = \frac{R^2 - 1}{R^2 + R + 1}$$
,  $A_1 = \frac{R^2 - 2R + 1}{R^2 + R + 1}$ 

Die Vektorpolarisation quantifiziert die Über- bzw. Unterbesetzung der energieärmeren gegenüber den energiereicheren Zuständen. Die Tensorpolarisation ist eine Größe, die nur für Systeme mit I > 1/2 definiert werden kann. Sie bedeutet anschaulich die Über- bzw. Unterbesetzung der extremen Zustände gegenüber den mittleren Zuständen im Zeemanspektrum.

## 1.4 Das Curie-Gesetz und die statische Suszeptibilität

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf die Bestimmung der möglichen Energieniveaus einzelner magnetischer Momente. In Resonanzexperimenten hat man es aber mit vielen Teilchen zu tun, deren jeweilige Übergänge zum Resonanzsignal beitragen. Dieses ist nur dann von Null

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Die Theorie der Quadrupolwechselwirkung wird in [SW92] besonders detailliert dargestellt.

verschieden, wenn die betreffenden Zustände ungleich stark besetzt sind. Die Wahrscheinlichkeit  $p_j$ ein Teilchen in einem Zustand der Energie  $E_j$ zu finden, ist durch die Boltzmann-Verteilung

$$p_j = \frac{\exp(-E_j/kT)}{\sum_i \exp(-E_i/kT)}$$
(1.23)

mit dem Boltzmann-Faktor  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K$  gegeben. Setzt man für die Energie eines Teilchens im Magnetfeld in Verallgemeinerung von Gl. (1.14)  $E = -g\beta Bm$ , so erhält man die Besetzungswahrscheinlichkeit

$$p_m = \frac{\exp(g\beta Bm/kT)}{\sum\limits_{J=J}^{J} \exp(g\beta Bm/kT)}$$
(1.24)

für ein Niveau mit der magnetischen Quantenzahl  $m = -J, -J + 1, \dots J$ . Die Größe  $\beta$  steht (unter Beachtung des jeweiligen Vorzeichens) entweder für das Bohrsche Magneton  $\mu_B$  oder für das Kernmagneton  $\mu_K$ .<sup>8</sup>

Im einfachsten Fall eines Teilchens mit Spin 1/2 erhält man für die relative Besetzungszahldifferenz zwischen den beide Niveaus m = +1/2 und m = -1/2

$$p_{1/2} - p_{-1/2} = \tanh\left(\frac{g\beta B}{2kT}\right)$$
 , (1.25)

welche der Vektorpolarisation eines Spin-1/2 Teilchens entspricht. Im statischen Fall  $(B \equiv const)$  ist die einzige nicht verschwindende Komponente der *Magnetisierung* diejenige entlang des äußeren Feldes:

$$M_0 := N \sum_{m=-J}^{J} \langle m | \mu_z | m \rangle p_m \qquad .$$
 (1.26)

Einsetzen von Gl. (1.24) ergibt mit J = 1/2:

$$M_0 = N \frac{1}{2} g\beta \tanh\left(\frac{g\beta B}{2kT}\right)$$
(1.27)

Im Falle beliebiger Drehimpulse J muß man allgemeiner vorgehen. Wertet man das Skalarprodukt in Gl. (1.3) aus, so erhält man die mittlere Energie aller magnetischen Momente

$$\langle E \rangle = -\langle \vec{\mu} \cdot \vec{B} \rangle = -|\vec{\mu}||\vec{B}| < \cos\theta >$$
 (1.28)

aus dem Mittelwert von  $\langle \cos \theta \rangle$ , wobei  $\theta$  der Winkel ist, den die Momente im Gleichgewichtsfall relativ zum äußeren Magnetfeld einnehmen. Gemäß der Definition des Mittelwerts ist

$$<\cos\theta> = \frac{\int e^{-E/kT}\cos\theta d\Omega}{\int e^{-E/kt}d\Omega} = \frac{\int_0^{\pi} e^{-E/kT}\sin\theta\cos\theta d\theta}{\int_0^{\pi} e^{-E/kT}\sin\theta d\theta}$$
(1.29)

Mit  $E = -|\vec{\mu}||B|\cos\theta$  und den Substitutionen  $x := |\vec{\mu}||B|/kT$  bzw.  $s := \cos\theta$  folgt

$$<\cos\theta> = \frac{\int_{-1}^{1} e^{xs} s \, ds}{\int_{-1}^{1} e^{xs} \, ds} = \frac{d}{dx} \ln\left(\int_{-1}^{1} e^{xs} \, ds\right)$$
$$= \frac{d}{dx} \ln\left(e^{x} - e^{-x}\right) - \frac{d}{dx} \ln x = \tanh^{-1}(x) - \frac{1}{x} =: \mathcal{L}(x) \quad . \quad (1.30)$$

 $<sup>^{8}\</sup>mathrm{Die}$  GrößeJ soll hier als allgemeines Symbol für einen Drehimpuls verstanden werden.

Mit Hilfe der Langevin-Funktionkt  $\mathcal{L}(x)$  läßt sich nun folgender Ausdruck für die Magnetisierung formulieren:

$$M_0 = N \left| \vec{\mu} \right| < \cos \theta > = N \left| \vec{\mu} \right| \mathcal{L} \left( \frac{\left| \vec{\mu} \right| \left| \vec{B} \right|}{kT} \right)$$
(1.31)

Mit der Entwicklung  $\tanh^{-1} \simeq 1/x + x/3 - \ldots$  für kleine x erhält man die Magnetisierung für den Fall kleiner Verhältnisse von magnetischer Energie zu thermischer Energie,<sup>9</sup>

$$M_0 \simeq N \frac{|\vec{\mu}|^2 B}{3kT}$$
 und definiert mit  $M_0 = \chi_0 H = \chi_0 \frac{1}{\mu_0} B$  (1.32)

die statische Suszeptibiltät  $\chi_0$  ( $B = \mu_0 H$  mit  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} Vs/Am$ ). Hieraus erhält man das Curie-Gesetz

$$\chi_0 = \mu_0 \frac{N |\vec{\mu}|^2}{3kT} =: \frac{C}{T}$$
(1.33)

mit der Curie-Konstanten  $C = N \mu_0 |\vec{\mu}|^2 / 3k.$ 



Abbildung 1.5: Mögliche Orientierungen eines Drehimpulses J = 2 zur Quantisierungsachse

Der Ansatz (1.29) für die Mittelung von  $\cos \theta$  setzt voraus, daß die magnetischen Momente jeden beliebigen Winkel zum äußeren Feld einnehmen können. Er ist damit auf den klassischen Grenzfall unendlich hoher Drehimpulse beschränkt, in welchem  $\cos \theta = m/\sqrt{J(J+1)}$  kontinuierlich verteilt ist (siehe Abb. 1.5). Wenn man diese Voraussetzung fallen läßt, kann man dennoch zeigen, daß sich die Magnetisierung im Hochtemperaturlimit  $|\vec{\mu}||B| \ll kT$  in der Curie'schen Form (1.32), (1.33)

$$M_0 = N \sum_{m=-J}^{J} \langle m | \mu_z | m \rangle p_m = \underbrace{N J (J+1) \frac{g^2 \beta^2}{3kT}}_{\chi_0} B \quad (1.34)$$

schreiben läßt. Die Größe  $\mu_z$  ist die Projektion des Vektors  $\vec{\mu}$  auf die Quantisierungschse, d.h.

$$\mu_z = \langle \vec{\mu} \cdot \vec{B} \rangle / B \qquad . \tag{1.35}$$

Mit der klassischen Länge des Vektors  $|\vec{\mu}| = g\beta\sqrt{J(J+1)}$  sieht man sofort die Äquivalenz zwischen Gl. (1.34) und Gl. (1.32).

Eine vollständige und quantenmechanisch korrekte Ableitung der Magnetisierung, d.h. sowohl unter Berücksichtigung der Quantisierung von  $\mu_z$  als auch ohne Einschränkung an das Verhältnis von  $|\vec{\mu}||\vec{B}|$  zu kT liefert für  $<\cos\theta >$  anstelle der Langevin-Funktion die sog. Brillouin-Funktion<sup>10</sup>

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \tanh^{-1} \left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \tanh^{-1} \left(\frac{x}{2J}\right)$$
(1.36)  
mit  $x = \frac{\mu_z^{max}B}{kT} = \frac{g\beta JB}{kT}$ ,

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Diese sog. *Hochtemperaturnäherung* ist auch für andere Problemstellungen ein wichtiger Grenzfall, da in deren Gültigkeitsbereich die Boltzmann-Verteilung linearisiert werden kann. Ein wesentlicher Teil der Spintemperatur-Theorie baut hierauf auf.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Siehe z.B. [Kop86] S.202ff.

so daß gilt:

$$M_0 = N \mu_z^{max} \mathcal{B}_J(x) = N g\beta J \mathcal{B}_J\left(\frac{g\beta J B}{kT}\right)$$
(1.37)

An dieser Stelle lassen sich mehere Spezialfälle unterscheiden:

J = 1/2: Durch direktes Einsetzen von J = 1/2 zeigt man nocheinmal die Gültigkeit von (1.27):

$$\mathcal{B}(x)|_{J=1/2} = \tanh(x)$$

- $x \ll 1$ : Mit Hilfe obiger Entwicklung für tanh<sup>-1</sup>(x) zeigt man im Hochtemperatur-Limit die Äquivalenz von Gl. (1.37) und Gl. (1.34).
- $J \to \infty$ : Den klassischen Grenzfall eines magnetischen Moments mit kontinuierlicher Ausrichtung bezüglich der Quantisierungsachse erhält man durch simple Grenzwertbetrachtung von Gl. (1.37):

$$\mathcal{B}(x)|_{J \to \infty} \longrightarrow \mathcal{L}(x)$$

Mit der Kenntnis der Brillouin-Funktion kann nun die mit Gl. (1.25) eingeführte Vektorpolarisation auch für Drehimpulse > 1/2 berechnet werden. Sie ist definiert durch:

$$P_J := \frac{\langle J_z \rangle}{J} = \frac{\sum_{m=-J}^{J} m N_m}{J \sum_{m=-J}^{J} N_m} = \frac{1}{J} \sum_{m=-J}^{J} m p_m$$
(1.38)

Mit Hilfe der Gln. (1.26) und (1.37) sieht man sofort, daß zwischen Vektorpolarisation und Magnetisierung der Zusammenhang

$$P_J = \frac{M_0}{N\mu_z^{max}} = \frac{M_0}{M_0^{max}} = \mathcal{B}_J(x)$$
(1.39)

besteht. Dies hat weitreichende Konsequenzen nicht nur für die Bestimmung der Polarisation eines Spinensembles mit Hilfe von NMR-Messungen:

- Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß die Amplitude einer magnetischen Resonanzlinie proportional zur statischen Magnetisierung des Spinensembles ist. Die Messung der Resonanzamplitude bzw. der Fläche des Resonanzsignals erlaubt also die absolute Bestimmung der Polarisation durch den Vergleich mit einem Resonanzsignal bekannter Polarisation.
- 2. Gl. (1.39) erlaubt gerade die Berechnung der Polarisation dieses Kalibrationssignals, sofern neben Temperatur und Magnetfeld auch Spin und g-Faktor der betreffenden Teilchensorte bekannt sind.
- 3. Hat man ein Ensemble von z.B. zwei verschiedenen Spinspezies vorliegen, so reicht die Messung einer der Spezies aus, um beide Kalibrationssignale zu erhalten, denn Gl. (1.37) (bzw. im Hochtemperatur-Limit Gl. (1.34)) erlaubt die Umrechnung der entsprechenden Magnetisierungen und damit der Signalstärken ineinander.

4. Im Rahmen der Spintemperatur-Theorie (Kapitel 3) wird der Begriff der Temperatur insofern erweitert, als sie als allgemeiner Parameter für die Ordnung eines Spinsystems aufgefaßt wird. Gl. (1.39) erlaubt auch dann die Bestimmung der Polarisation, wenn diese 'Temperatur' nicht mehr der tatsächlichen (Gitter-) Temperatur entspricht, sondern ein Maß für die z.B. künstlich hergestellte Spinordnung des Systems (dynamische Polarisation) ist.

## 1.5 Zeitabhängige Magnetisierung

In den letzten Abschnitten wurde schon mehrfach betont, daß ein System magnetischer Dipole nicht getrennt von seiner Umgebung betrachtet werden darf. Wechselwirkungen mit den Schwingungen (Aufnahme und Abgabe von *Phononen*) des Kristallgitters, in dem die Dipole eingebettet sind, führen letztlich zu einem Gleichgewichtszustand der Magnetisierung. Dieser Umstand hat zur Folge, daß sich auch im Falle dynamischer Anregung des Systems mit Hilfe eines magnetischen Wechselfelds nach einer bestimmten Zeit ein neuer Gleichgewichtszustand einstellen wird. Ist dieses senkrecht zur äußeren Feldrichtung gerichtet, so wird dieser Zustand durch die stationären Lösungen der Bloch-Gleichungen beschrieben, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Zunächst jedoch wird anhand eines Zweiniveau-Systems das zeitliche Verhalten der Magnetisierung diskutiert, um im weiteren den Einfluß eines parallel zum äußeren Feld wirkenden magnetischen Wechselfelds beschreiben zu können. Dies führt auf die Definition der (komplexen) paramagnetischen Suszeptibilität in enger Analogie zur dielektrischen Suszeptibilität, welche mittels der *Debye-Formeln* die elektrische Polarisation in einem Festkörper beschreibt.



Es seien in einem Zweiniveau-System, bestehend aus dem oberen Niveau (+) mit  $N_+$  Teilchen und dem unteren Niveau (-) mit  $N_-$  Teilchen,  $w_+$  bzw.  $w_-$  die Wahrscheinlichkeiten für einen Übergang (-)  $\longrightarrow$  (+) bzw. (+)  $\longrightarrow$  (-). Die Summe bzw. Differenz der Zustände sei

$$N = N_{+} + N_{-}$$
 und  $n = N_{-} - N_{+}$ , (1.40)

so daß man die Besetzungszahlen der Niveaus durch

$$N_{+} = \frac{1}{2}(N-n)$$
 bzw.  $N_{-} = \frac{1}{2}(N+n)$  (1.41)

ausdrücken kann. Hat das System seinen Gleichgewichtszustand erreicht, so gilt  $N_+w_- = N_-w_+$ und damit für die Besetzungszahldifferenz im Gleichgewicht:

$$n_0 := N \frac{w_- - w_+}{w_- + w_+} \qquad (1.42)$$

Befindet sich das System anfänglich in einem Nicht-Gleichgewichtszustand oder wurde es aus dem Zustand des Gleichgewichts entfernt, so strebt es diesem mit den Ratengleichungen

$$\frac{d}{dt}N_{+} = N_{-}w_{+} - N_{+}w_{-}$$

$$\frac{d}{dt}N_{-} = N_{+}w_{-} - N_{-}w_{+} = -\frac{d}{dt}N_{+}$$
(1.43)

zu, so daß sich mit Hilfe von  $\operatorname{Gl}(1.41)$  für die zeitliche Änderung der Besetzungszahldifferenz n

$$\frac{d}{dt}n = \frac{d}{dt}N_{-} - \frac{d}{dt}N_{+} = N(w_{-} - w_{+}) - n(w_{-} + w_{+})$$
(1.44)

ergibt. Verwendung von Gl. (1.42) führt schließlich auf die Ratengleichung

$$\frac{d}{dt}n = -\frac{d}{dt}(n_0 - n) = (w_- + w_+)(n_0 - n) \quad , \tag{1.45}$$

deren sofort ersichtliche Lösung einer exponentiellen Annäherung von n an  $n_0$  entspricht:

$$n_0 - n(t) = (n_0 - n(t = t_0)) e^{-(t - t_0)/\tau}$$
 mit  $\tau = \frac{1}{w_- + w_+}$  (1.46)

Werden die Übergange zwischen (+) und (-) ausschließlich durch Relaxationsprozesse verursacht, so ist  $\tau$  mit der *longitudinalen* oder *Spin-Gitter-Relaxationszeit*  $T_1$  gleichzusetzen. Da die Magnetisierung (siehe auch Gl. (1.26)) proportional zur Besetzungszahldifferenz ist, gilt für sie die zu Gl. (1.45) analoge Gleichung

$$\frac{d}{dt}M_z = -\frac{d}{dt}(M_0 - M_z) = \frac{1}{\tau}(M_0 - M_z) \qquad .$$
(1.47)

Die Magnetisierung nähert sich also mit der selben Zeitkonstante  $\tau$  wie die Besetzungszahldifferenz ihrem Gleichgewichtswert  $M_0 = \chi_0(B/\mu_0)$  an:

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(t=t_0) - M_0) e^{-(t-t_0)/\tau}$$
(1.48)

Eine Abweichung des Anfangswerts  $M_z(t = t_0)$  vom Gleichgewichtswert kann z.B. durch eine plötzliche Änderung des Magnetfelds hervorgerufen werden. Gemäß Gl. (1.48) folgt die Magnetisierung einem Wechsel des äußeren Feldes nicht trägheitslos. Wird das System also einem sich periodisch ändernden Magnetfeld

$$B_z(t) = 2B_1 \cos \omega t \tag{1.49}$$

ausgesetzt, so ist  $M_0$  in Gl. (1.47) durch

$$M_0 = M_0(t) = \chi_0 \frac{2B_1}{\mu_0} \cos \omega t$$
 (1.50)

zu ersetzen. Durch Einsetzen zeigt man, daß

$$M_{z}(t) = \frac{2B_{1}}{\mu_{0}} \chi_{0} \frac{\cos \omega t + \omega \tau \sin \omega t}{1 + (\omega \tau)^{2}} =: \frac{2B_{1}}{\mu_{0}} (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t)$$
(1.51)

Gl. (1.47) unter Berücksichtigung von Gl. (1.50) löst. Die so definierte dynamische Suszeptibilität besteht aus zwei Anteilen

$$\chi' = \chi_0 \frac{1}{1 + (\omega \tau)^2}$$
 und  $\chi'' = \chi_0 \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}$ , (1.52)

wobei der in Phase mit dem äußeren Feld oszillierende Anteil durch die sog. Dispersion  $\chi'$  gegeben ist. Wie aus dem nächsten Abschnitt ersichtlich wird, ist mit diesem Anteil keine Leistungsabsorption verbunden, so daß man ihn als die 'elastische' Reaktion des Systems auf eine Störung verstehen kann. Mit steigender Frequenz  $\omega$  überwiegt der zweite, um  $\pi/2$  phasenverschobene ('inelastische') Anteil  $\chi''$ , die sog. Absorption mehr und mehr, während die Gesamtamplitude der Magnetisierung gegen Null geht. Sie ist nicht mehr in der Lage, den schnellen Oszillationen des äußeren Feldes zu folgen. Während sich also unter statischen Voraussetzungen die 'Trägheit' des Systems (parametrisiert durch  $\tau$ ) durch einen exponentiellen Angleich an die Gleichgewichtssituation bemerkbar macht, bedingt sie im Falle einer periodischen Störung sowohl eine Phasensverschiebung als auch eine Dämpfung der Oszillation des Systems gegenüber der Anregung.<sup>11</sup>

Alternativ zu obiger Vorgehensweise kann man auch direkt einen komplexen Ansatz machen. Anstelle von (1.49) und (1.50) schreibt man

$$M_0(t) = \chi_0 \frac{B_z(t)}{\mu_0}$$
 mit  $B_z(t) = 2B_1 e^{i\omega t}$  (1.53)

und setzt

$$M_z(t) = \chi_{dyn} \frac{B_z(t)}{\mu_0} = (\chi' - i\chi'') \frac{2B_1}{\mu_0} e^{i\omega t} \qquad (1.54)$$

Getrennte Auswertung von Gl. (1.47) für Real- und Imaginärteil ergibt die Resultate (1.52), welche als *Debye-Formeln* aus der Theorie der Dielektrika bekannt sind.

Abb. 1.6 (a) zeigt das Verhalten von Absorption und Dispersion gemäß den Gln. (1.52). Trägt man die beiden Komponenten in die Gaußsche Zahlenebene ein, so sieht man, daß die komplexe Suszeptibilität mit steigendem  $\omega$  einen Halbkreis mit Durchmesser  $\chi_0$  durchschreitet (Abb. 1.6 (b)). Der Winkel  $\alpha$ , den  $\chi$  mit der reellen Achse, d.h. mit  $\chi'$  einschließt, ist gegeben durch

$$\tan \alpha = \frac{\chi''}{\chi'} = \frac{1}{\omega\tau} \qquad (1.55)$$



Abbildung 1.6: Verlauf von Absorption und Dispersion in Abhängigkeit von  $\omega \tau$  (a), Komponenten der komplexen Suszeptibilität in der Gaußschen Zahlenebene (b).

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Dies sollte nicht mit der Phasenverschiebung eines resonanten Systems verwechselt werden, welche zwischen 0 und  $\pi$  verläuft, wenn man die Frequenz der Anregung zwischen 0 und  $\infty$  variiert. Siehe hierzu auch die Bemerkungen am Ende von Abschnitt 2.1.2.

#### Leistungsabsorption

Die Energie eines Systems magnetischer Dipole in einem externen Magnetfeld ergibt sich aus der Summe der Energien aller einzelnen Momente, also aus der Magnetisierung:

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B} \qquad (1.56)$$

Die im zeitlichen Mittel vom System aus dem magnetische Wechselfeld aufgenommene Leistung  $\overline{P}_{abs}$ wird von diesem durch Relaxation ( $\overline{P_{rel}}$ ) an das Gitter abgeführt, so daß die gesamte Leistungsbilanz ausgeglichen ist:

$$\overline{P} = \overline{\frac{d}{dt}E} = -\overline{\frac{d}{dt}(\vec{M}\cdot\vec{B})} = \underbrace{-\overline{\vec{M}\cdot\frac{d\vec{B}}{dt}}}_{P_{abs}} \underbrace{-\overline{\vec{B}\cdot\frac{d\vec{M}}{dt}}}_{P_{rel}} = 0$$
(1.57)

Diese Identität läßt sich durch direktes Nachrechnen beider Summanden mit Hilfe von Gl. (1.51) leicht verifizieren:

$$\overline{P_{abs}} = -\overline{\vec{M}} \cdot \frac{d\vec{B}}{dt} = \frac{1}{\mu_0} \omega (2B_1)^2 \overline{(\chi' \cos \omega t \sin \omega t + \chi'' \sin^2 \omega t)} = \frac{2\omega B_1^2}{\mu_0} \chi'' \quad (1.58)$$

$$\overline{P_{rel}} = -\vec{B} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{1}{\mu_0} \omega (2B_1)^2 \overline{(\chi' \cos \omega t \sin \omega t - \chi'' \cos^2 \omega t)} = \frac{-2\omega B_1^2}{\mu_0} \chi'' \quad (1.59)$$

Die aus dem oszillierenden Magnetfeld aufgenommene Leistung ist also proportional zur Absorption  $\chi''$ . Sie wird maximal für  $\omega \tau = 1$  (vgl. Abb. 1.6 (a)).

Der hier diskutierte Fall eines Spinsystems, das einem oszillierenden Magnetfeld ausgesetzt ist, ist nicht nur von grundsätzlichem Interesse. Mit Hilfe des sog. Lock-In-Verfahrens erreicht man in magnetischen Resonanz-Spektrometern eine wesentliche Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Hierzu wird das externe Magnetfeld von einem schwachen oszillierenden Feld überlagert und aus dem Meßsignal der mit derselben Frequenz variierende Anteil phasensensitiv verstärkt. Kapitel 3.2.6 befaßt sich insbesondere mit der Analyse der Linienform von Resonanzen, wie sie in ESR- und NMR-Experimenten in Festkörpern unter Verwendung der Lock-In-Technik gemessen werden. Zu diesem Zweck werden aus den Meßdaten sog. Sättigungskurven gewonnen, die das Verhalten von Linienamplitude und -breite in Abhängigkeit von der Stärke des anregenden Hochfrequenz- (HF-) Felds wiedergeben. Das Verhalten dieser Kurven wird durch die Sättigung des Systems sowohl aufgrund von Energieabsorption aus dem HF-Feld als auch aus dem Modulationsfeld beeinflußt. Daß dies grundsätzlich möglich ist, haben obige Überlegungen schon gezeigt. Im Falle eines zusätzlich anwesenden HF-Felds ist unter der Übergangsrate  $1/\tau$  allerdings nicht eine Spin-Gitter-Relaxationsrate, sondern die durch das HF-Feld (mit Amplitude  $B_{HF}$ ) induzierte Übergangsrate  $W \propto B_{HF}^2$  zu verstehen. Im Zusammenhang mit Resonanzexperimenten wird dieser Effekt auch Modulationssättigung bzw. Rotationssättigung genannt.

Abschließend sei hierzu noch ein recht zutreffendes Analogon aus der Mechanik beschrieben:

Man denke sich das Spinsystem durch die Körner einer Sanduhr ersetzt, welche sich je nach Orientierung entweder im oberen oder unteren Teil eines Glasbehälters aufhalten. Dies entspricht den beiden Zuständen (+) und (-) des Spinsystems, wobei hier der Gleichgewichtszustand durch einen völlig entleerten, oberen Behälter gegeben ist. Dies gilt zwar streng genommen für Spinsysteme nur im Falle von  $B/T \to \infty$ , ist aber für den weiteren Gedankengang unerheblich.  $\tau$  sei die Zeit, die bei Drehung der Sanduhr verstreicht, bis alle Sandkörner durch die enge Verbindung zwischen den beiden Behälterteilen in den jeweils unteren Behälterteil gewechselt haben. Dreht man die Uhr in bestimmten Zeitabständen, so muß jedesmal Energie gegen das Schwerefeld aufgewendet werden. Wird die Uhr sehr selten gedreht, so ist die aufzuwendende, zeitlich gemittelte Leistung offensichtlich gering und verschwindet, wenn die Sanduhr überhaupt nicht bewegt wird ( $\omega = 0$ ). Wird sie dagegen sehr häufig gedreht, genauer gesagt in Zeitabständen, die kurz gegenüber der 'Rieselzeit'  $\tau$  sind ( $\omega \gg 1/\tau$ ), so haben die Körner keine Zeit den Behälterteil zu wechseln, und die pro Drehung aufzuwendende Energie wird bei der nächsten Drehung wieder abgegeben. Auch in diesem Fall ist die Leistung also klein bzw. Null für  $\omega \to \infty$ . Wird die Uhr aber gedreht, sobald alle Körner den Behälterteil gewechselt haben ( $\omega = 1/\tau$ ), so ist jedesmal und noch dazu mit maximaler Häufigkeit die volle mechanische Energie aufzuwenden, d.h. die notwendige Leistung wird maximal.

## Kapitel 2

# Elementare Modelle der magnetischen Resonanz

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung der magnetischen Resonanz, die ihren Ursprung in der Bloch'schen Theorie hat. Dieser ursprünglich für die kernmagnetische Resonanz in Flüssigkeiten entwickelte Ansatz stößt an seine Grenzen, sobald eine andere als die automatisch aus der Bloch-Theorie folgende Lorentz-artige Linienformfunktion anzusetzen ist. Gerade dies ist aber für die Beschreibung der Resonanz in Festkörpern notwendig, in denen man es hauptsächlich mit inhomogenen Verbreiterungsmechanismen zu tun hat, die praktisch beliebige Linienformen hervorrufen können. Es ist von grundsätzlicher Bedeutung, daß beide alternativen Ansätze, die im folgenden diskutiert werden, ein störungstheoretischer und ein quantenmechanisch exakter, hiermit ebenfalls ihre spezifischen Schwierigkeiten haben. Sie treten dann zutage, wenn man von der Bedingung einer vernachlässigbaren Sättigung des Systems abrückt und haben ihren Ursprung in einem indefiniten Verhältnis zwischen Linienform und Relaxationsverhalten. Erst die Spintemperatur-Theorie, die im nächsten Kapitel eingeführt wird, ist in der Lage, durch ihre gänzlich andere Herangehensweise dieses Problem zu umgehen. Durch den 'Kunstgriff' der frequenzverschobenen Spinpakete ist es dennoch möglich, wichtige Eigenschaften der inhomogen verbreiterten Resonanz auch unter Zuhilfenahme der 'klassischen' Ansätze aufzudecken. Hierdurch können die grundsätzlichen Unterschiede zwischen homogen und inhomogen wechselwirkenden Spinsystemen aufgezeigt werden. Ein Studium der elementaren Modelle ist zudem für die Einordnung der Spintemperatur-Theorie und ihre Abgrenzung gegenüber diesen Modellen von Bedeutung.

## 2.1 Die Bloch-Gleichungen

In den Abschnitten 1.1, 1.2 und 1.3 wurde gezeigt, daß – ungeachtet ob freies Elektron, Hüllenelektron oder Atomkern – einem spinbehafteten Teilchen ein magnetisches Moment zugeordnet werden muß. Dies beschränkt sich nicht nur auf geladene, sondern auch auf nach Außen hin neutrale Teilchen, sofern sie eine Substruktur mit inhomogener Ladungsverteilung (Neutron) besitzen. In allen diesen Fällen kann das magnetische Moment als Produkt einer für das betreffende Teilchen charakteristischen magnetischen Stärke, dem gyromagnetischen Verhältnis

$$\gamma_i = \frac{g_i \,\mu_i}{\hbar} \tag{2.1}$$

und dem Spin des Teilchens  $\hbar \vec{J}$  geschrieben werden:

$$\vec{\mu}_i = \gamma_i \, \hbar \vec{J} = g_i \, \mu_i \, \vec{J} \tag{2.2}$$

Allgemein kann man sagen, daß der g-Faktor eines freien Teilchens der Parameter ist, der den Einfluß der Substruktur eines Teilchens, d.h. den Einfluß der internen Wechselwirkungen, auf das magnetische Moment berücksichtigt. Dies läßt sich z.B. anhand eines Hüllenelektrons detailliert demonstrieren (siehe Abschnitt 1.2), dessen Feinstruktur-Wechselwirkung in einem effektiven g-Faktor zusammengefaßt wird. In diesem Sinne kann das Hüllenelektron als ein effektiv freies Teilchen mit einem g-Faktor, der dem Landéschen g-Faktor entspricht, aufgefaßt werden. Aber auch das nach Außen hin wechselwirkungsfreie Teilchen offenbart seine 'zusammengesetzte' Natur durch die Abweichung seines g-Faktors von demjenigen eines punktförmigen (Dirac- bzw. Spin-1/2-) Teilchens mit g = 2. Während diese Abweichung im Fall des Elektrons (bzw. der schweren Leptonen  $\mu$  und  $\tau$ ) der Wechselwirkung mit seinem eigenen Strahlungsfeld zugeschrieben wird, manifestiert sich hierin im Fall der Kerne ihr Aufbau aus Nukleonen. Letztere wiederum zeigen ein stark anomales magnetisches Moment aufgrund ihrer Quark-Substruktur.

Der Einfluß von Teilchenmasse und -ladung auf die Stärke des magnetischen Moments wird durch das entsprechende Magneton  $\mu_i = \mu_B$ ,  $\mu_K$  in den Gln. (2.1) und (2.2) abgespalten. Das Bohrsche Magneton bzw. das Kernmagneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad , \qquad \mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} \tag{2.3}$$

gibt das magnetische Moment an, das ein Teilchen entsprechender Masse auf einer Kreisbahn mit Drehimpuls  $1\hbar$  erzeugen würde.

Mit der Energie  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  eines magnetischen Moments im externen Feld läßt sich unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für magnetische Dipolstrahlung ( $\Delta M = 1$ ) die Übergangsenergie bzw. die Larmorfrequenz zwischen zwei Zuständen, die sich um  $\Delta m_J = \pm 1$  unterscheiden, angeben:

$$\Delta E_i = h \nu_i = g_i \mu_i B = \hbar \omega_i = \hbar \gamma_i B \qquad (2.4)$$

Mit den Werten der gyromagnetischen Verhältnisse

$$\begin{aligned} |\gamma_{e}| &= \frac{\omega_{e}}{B} = \frac{g_{e} \ \mu_{B}}{\hbar} = 1.76 \cdot 10^{7} \ \frac{1/s}{G} \qquad \left(\frac{\nu_{e}}{B} = |\gamma_{e}|/2\pi = 28.0 \ \frac{GHz}{T}\right) \\ \gamma_{p} &= \frac{\omega_{p}}{B} = \frac{g_{p} \ \mu_{K}}{\hbar} = 2.67 \cdot 10^{4} \ \frac{1/s}{G} \qquad \left(\frac{\nu_{p}}{B} = \gamma_{p}/2\pi = 42.5 \ \frac{MHz}{T}\right) \\ \gamma_{d} &= \frac{\omega_{d}}{B} = \frac{g_{d} \ \mu_{K}}{\hbar} = 4.10 \cdot 10^{3} \ \frac{1/s}{G} \qquad \left(\frac{\nu_{d}}{B} = \gamma_{d}/2\pi = 6.52 \ \frac{MHz}{T}\right) \end{aligned}$$
(2.5)

lassen sich die Larmorfrequenzen für Elektron, Proton und Deuteron durch die leicht zu merkende Beziehung

$$\omega_i = \gamma_i B \tag{2.6}$$

berechnen.

### 2.1.1 Bewegungsgleichungen des vom Gitter isolierten Systems

Die Bewegungsgleichungen eines magnetischen Moments unter dem Einfluß eines externen Magnetfelds erhält man klassisch durch die Berücksichtigung des auf das Moment wirkenden Drehmoments

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \qquad (2.7)$$

Da das magnetische Moment aber nach Gl. (2.2) vom Eigendrehimpuls  $\vec{J}$  des Teilchens herrührt, gilt andererseits

$$\vec{T} = \frac{d}{dt}(\hbar \vec{J}) \quad , \qquad (2.8)$$

so daß:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d}{dt} (\hbar \vec{J}) = \gamma (\vec{\mu} \times \vec{B})$$
(2.9)

Das betreffende magnetische Moment wird also nicht (wie z.B. bei einer Kompaßnadel) in Richtung des Feldes, sondern senkrecht zu diesem gedreht. Man löst Gl. (2.9) durch Übergang in ein mit der Kreisfrequenz  $\vec{\omega}$  rotierendes Koordinatensystem. Die zeitliche Variation eines beliebigen Vektors  $\vec{F}$  in diesem System ist gegeben durch:



 $\left(\frac{d\vec{F}}{dt}\right)_{rot} = \left(\frac{d\vec{F}}{dt}\right)_{Lab} - \vec{\omega} \times \vec{F} \qquad (2.10)$ 

Einsetzen von Gl.(2.9) ergibt:

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)_{rot} = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)_{Lab} - \vec{\omega} \times \vec{\mu}$$

$$= \gamma \vec{\mu} \times \left(\vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right)$$
(2.11)

Gl. (2.11) hat die gleiche Form wie Gl. (2.9), wenn man ein effektives Magnetfeld  $\vec{B}_{eff} = \vec{B} + (\vec{\omega}/\gamma)$  einführt, d.h. der Übergang in ein rotierendes Koordinatensystem bewirkt das gleiche wie eine Veränderung des wirksamen magnetischen Feldes.

#### **Statisches Feld**

Mit Hilfe der Einführung eines mit  $\vec{\omega}$  um die z-Achse rotierenden Koordinatensystems ist die Wirkung eines statischen Magnetfelds  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$  offensichtlich: Von diesem aus betrachtet wird die zeitliche Änderung des magnetischen Moments umso langsamer, je kleiner die

Abbildung 2.1: Präzession eines magnetischen Moments mit positivem  $\gamma$  unter Einfluß eines externen Magnetfelds. Dargestellt sind das Labor- und das mitrotierende Koordinatensystem (gestrichene Achsen), in dem  $\vec{\mu}$  eine Konstante ist, falls  $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0$ .

Differenz zwischen  $\omega$  und  $\gamma B_0$  wird.<sup>1</sup> Für  $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$  ist gemäß Gl. (2.11)  $d\vec{\mu}/dt = 0$  und  $\vec{\mu}$  somit ein zeitlich konstanter Vektor. Im Laborsystem dagegen präzessiert  $\vec{\mu}$  in diesem Fall mit der Larmorfrequenz  $\omega_0$  um die Richtung von  $\vec{B}_0$ .

#### Statisches und hochfrequentes Magnetfeld

Zusätzlich zu einem statischen Feld entlang der z-Achse existiere ein dazu senkrechtes Magnetfeld  $\vec{B}_1$ . Dieses sei entlang der x-Achse des rotierenden Systems (x') orientiert, rotiere also bezüglich des Laborsystems mit  $\vec{\omega}$ . Es sei  $\omega_1 = \gamma B_1$  die Larmorfrequenz des Spins bezüglich dieser rotierenden Feldkomponente. Dann schreibt sich das effektive Feld im RK:

$$\vec{B}_{eff} = \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)\vec{e}_z + B_1\vec{e}_x'$$
(2.12)

Der Betrag des effektiven Feldes ist:

$$B_{eff} = \sqrt{\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + B_1^2} = \frac{1}{|\gamma|}\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} =: \frac{a}{|\gamma|}$$
(2.13)

mit der Präzessionsfrequenz : 
$$a = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}$$
 (2.14)

Vom RK aus betrachtet wird sich der Spin also entlang des Feldes  $\vec{B}_{eff}$  orientieren und um dieses mit der Frequenz a rotieren, während vom Laborsystem aus betrachtet eine schnelle Präzession um  $\vec{B}_0$  hinzukommt.



Abbildung 2.2: Ein magnetisches Moment unter Einfluß sowohl eines statischen als auch eines Hochfrequenzfelds im RK. Abb. (a) zeigt die auftretenden Feldkomponenten, (b) die Präzession im Resonanzfall:  $\omega = -\gamma B_0$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Im folgenden werden unter den Larmorfrequenzen  $\omega$ ,  $\omega_0$ ,  $\omega_1$  die positiven Beträge der jeweiligen Vektoren verstanden.

Aus Abb. 2.2 (a) entnimmt man für den Winkel  $\vartheta$  zwischen dem effektiven und dem externen Magnetfeld:

$$\tan \vartheta = \frac{B_1}{B_0 - \omega/\gamma} = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}$$
(2.15)

Tatsächlich ist in typischen ESR/NMR-Messungen die Amplitude  $B_1$  des applizierten HF-Felds sehr klein gegenüber der externen Magnetfeldstärke, so daß  $\vartheta$  nur dann deutlich von Null verschieden ist, wenn die Differenz  $|\omega_0 - \omega|$  in die Nähe von  $|\omega_1|$  kommt, d.h. die Frequenz des HF-Felds innerhalb einer 'Breite'  $|2\omega_1|$  mit der Larmorfrequenz bezüglich des externen Feldes übereinstimmt. Diese Situation zeigt Abb. 2.2 (b).<sup>2</sup>

In magnetischen Resonanzspektrometern werden oszillierende statt rotierende HF-Felder verwendet. Ein linear polarisiertes, also oszillierendes Magnetfeld kann aber als Summe zweier zirkular polarisierter, mit  $\pm \omega$  rotierender Felder, angesehen werden:

$$2\vec{B}_{1}^{osz}(t) = \underbrace{B_{1}\begin{pmatrix}\cos(\omega t)\\\sin(\omega t)\\0\end{pmatrix}}_{\vec{B}_{1}^{-}(t)} + \underbrace{B_{1}\begin{pmatrix}\cos(-\omega t)\\\sin(-\omega t)\\0\end{pmatrix}}_{\vec{B}_{1}^{+}(t)} = 2B_{1}\begin{pmatrix}\cos(\omega t)\\0\\0\end{pmatrix}$$
(2.16)

Nach obiger Argumentation erhält man nur in der Nähe der Larmorfrequenz eine nennenswerte Wahrscheinlichkeit für eine Orientierungsänderung des magnetischen Moments. In diesem Fall ist aber das entgegengesetzt rotierende Feld  $\vec{B}_1^-(t)$  um  $|2\omega|$  außerhalb der Resonanz und kann daher vernachlässigt werden<sup>3</sup>.

### 2.1.2 Einbeziehung der Relaxation und die stationären Lösungen

Die bisherigen Überlegungen gelten für magnetische Momente, die sowohl voneinander als auch von ihrer Umgebung isoliert sind. In einem realen System stehen sie jedoch einerseits untereinander durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Kontakt, andererseits strebt ihre Magnetisierung durch den Austausch von Phononen mit dem Gitter einem Gleichgewichtszustand entgegen. Die Anwesenheit der Spin-Gitter-Wechselwirkung wurde schon für die Ableitung des Curie-Gesetzes und für die Darstellung der zeitabhängigen Magnetisierung vorausgesetzt.

Die Beschreibung der Gesamtheit aller magnetischen Momente geschieht mit Hilfe der Magnetisierung, die hier nocheinmal als die normierte Summe aller magnetischen Momente definiert wird:

$$\vec{M} = \frac{\gamma\hbar}{V} \sum_{i}^{n} \vec{J}_{i} = \frac{1}{V} \sum_{i}^{n} \vec{\mu}_{i} = \frac{\gamma\hbar}{V} \vec{J}_{ges}$$
(2.17)

Ersetzt man in den Gln. (2.7) bis (2.9)  $\vec{J}$  durch  $\vec{J}_{ges}$  bzw.  $\vec{\mu}$  durch  $\vec{M}$ , so erhält man die *makrosko*pischen Bloch-Gleichungen für ein wechselwirkungsfreies Spinsystem:

$$\frac{d}{dt}\vec{M} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}\right) \tag{2.18}$$

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Schon hier, d.h. sogar ohne explizite Lösung der Bloch-Gleichungen zeigt sich, daß die Breite der Resonanz mit wachsender HF-Amplitude  $B_1$  anwächst.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Tatsächlich gibt es schwache Resonanzen höherer Ordnung, die auf diese Feldkomponente zurückgeführt werden können. Eine Abschätzung dieses Effekts ist in [Abr61] S.21f zu finden.

Die Spin-Gitter-Wechselwirkung führt nach einer charakteristischen Relaxationszeit zu einer nicht verschwindenden Magnetisierung  $M_0$  in Richtung des externen Magnetfelds. Diese Zeit entspricht der schon erwähnten *longitudinalen* oder auch *Spin-Gitter-Relaxationszeit*  $T_1$ . Die z-Komponente des Gleichungssystems (2.18) muß daher um den Spin-Gitter-Relaxationsterm erweitert werden:

$$\frac{d}{dt}M_z = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$
(2.19)

Man sieht sofort, daß sich ohne Hochfrequenzfeld ( $\vec{B} = (0, 0, B_0)$ ) die Längsmagnetisierung  $M_z$  dem Gleichgewichtswert  $M_0$  exponentiell annähert, da die z-Komponente des Kreuzprodukts verschwindet.

Im Gegensatz zur Längsmagnetisierung  $M_z$  streben die Quermagnetisierungen  $M_x, M_y$  mit einer zweiten, charakteristischen Relaxationszeit, der *transversalen* oder auch *Spin-Spin-Relaxationszeit*  $T_2$ , gegen Null. Zur Veranschaulichung stelle man sich vor, daß zu einem bestimmten Zeitpunkt die Querkomponenten  $\mu_x^i, \mu_y^i$  aller einzelnen Spins identisch seien, so daß die makroskopische Quermagnetisierung einen von Null verschiedenen Wert besitzt. Durch das von benachbarten Spins produzierte, lokal an jedem Ort etwas verschiedene Magnetfeld geraten die einzelnen Präzessionsbewegungen nach einer bestimmten Zeit  $(T_2)$  jedoch außer Phase: Die Quermagnetisierung als Summe der Querkomponenten aller einzelnen magnetischen Momente verschwindet. Im Gleichgewicht gilt also für  $t \gg T_1, T_2$ :

$$M_z = M_0 , \quad M_x = M_y = 0$$
 (2.20)

Die x- und y-Komponenten der Bloch-Gleichungen werden daher folgendermaßen modifiziert:

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

$$\frac{d}{dt}M_y = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_y - \frac{M_y}{T_2}$$
(2.21)

## Diskussion der freien Gleichungen $(B_1 = 0)$ im Laborsystem

Bevor die stationären Lösungen der Bloch-Gleichungen abgeleitet werden, was wiederum im RK geschieht, ist es instruktiv, sich das Verhalten der Lösungen ohne HF-Feld im Laborsystem anzuschauen. Die Gln. (2.19) und (2.21) vereinfachen sich mit  $\vec{B} = (0, 0, B_0)$  zu

$$\frac{d}{dt}M_z = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

$$\frac{d}{dt}M_x = +\omega_0M_y - \frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{d}{dt}M_y = -\omega_0M_x - \frac{M_y}{T_2}$$
(2.22)

Durch direktes Einsetzen in die Gln. (2.22) zeigt man, daß mit dem Ansatz

$$M_{z}(t) = M_{z}(0) + (M_{0} - M_{z}(0))(1 - \exp(-t/T_{1}))$$
  

$$M_{x}(t) = +M_{\perp}(0)\cos(\omega_{0}t + \varphi)\exp(-t/T_{2})$$
  

$$M_{y}(t) = -M_{\perp}(0)\sin(\omega_{0}t + \varphi)\exp(-t/T_{2}) \text{ mit: } \vec{M}(0)^{2} = M_{\perp}(0)^{2} + M_{z}(0)^{2} \quad (2.23)$$

die freien Gleichungen gelöst werden.



Abbildung 2.3: Freier Zerfall der Quermagnetisierung

Ist der Magnetisierungsvektor zum Zeitpunkt t = 0 durch

$$(+M_{\perp}(0)\cos(\varphi), -M_{\perp}(0)\sin(\varphi), M_z(0))$$

gegeben, so spiralen die Querkomponenten im Uhrzeigersinn gegen Null, während die Längskomponente ihren asymptotischen Wert  $M_0$  annimmt. Diese Anfangsbedingungen liegen z.B. bei gepulsten NMR/ESR-Messungen vor. Durch einen HF-Puls bestimmter Länge und Form wird eine von Null verschiedene Quermagnetisierung erzeugt. Das System reagiert in der beschriebenen Weise und es wird ein Signal empfangen, solange die einzelnen magnetischen Momente in Phase präzessieren.

## Die vollständigen Bloch-Gleichungen im rotierenden Koordinatensystem

Analog zum Fall des isolierten Spins erhält man die makroskopischen Bloch-Gleichungen im RK, wenn man wiederum das Magnetfeld im Laborsystem durch ein effektives Feld der Form (2.12) ersetzt.

$$\left(\frac{d}{dt}M_z\right)_{rot} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}_{eff}\right)_{z'} + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \left(\frac{d}{dt}M_x\right)_{rot} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}_{eff}\right)_{x'} - \frac{M_x}{T_2} \left(\frac{d}{dt}M_y\right)_{rot} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}_{eff}\right)_{y'} - \frac{M_y}{T_2} .$$

$$(2.24)$$

Es seien

$$M_{x'} = (M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t) =: u \quad \text{die x-Komponente und} M_{y'} = (M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t) =: v \quad \text{die y-Komponente}$$
(2.25)

von  $\vec{M}$  im RK, wohingegen die z-Komponente von der Transformation unberührt bleibt  $(M_{z'} = M_z)$ . Hiermit ergibt sich nach einsetzen von  $\vec{B}_{eff}$  in das System (2.24) und Berechnung des Kreuzprodukts mit  $\omega_0 = \gamma B_0$  und  $\omega_1 = \gamma B_1$ :

$$\frac{d}{dt}M_z = -\omega_1 v + \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

$$\frac{d}{dt}u = +(\omega_0 - \omega)v - \frac{u}{T_2}$$

$$\frac{d}{dt}v = -(\omega_0 - \omega)u + \omega_1 M_z - \frac{v}{T_2}$$
(2.26)

An dieser Stelle ist es sinnvoll, den Einschwingvorgang, d.h. die Zeiten  $t \ll T_1, T_2$  vom stationären Zustand des Systems für  $t \gg T_1, T_2$  zu unterschieden. Dieser Vorgang tritt z.B. ein, wenn in CW-Experimenten (Continuous Wave) das HF-Feld eingeschaltet wird. Während anfangs die Relaxationsterme in den Bloch-Gleichungen noch keine Rolle spielen, die Magnetisierung also (wie im isolierten System) um den effektiven Magnetfeldvektor mit der Frequenz  $a = \gamma B_{eff}$  präzessiert, wird sie sich mit voranschreitender Zeit einem Gleichgewichtswert annähern und (im RK) zur Ruhe kommen. Die Komponenten der stationären Magnetisierung lassen sich aus den Gln. (2.26) berechnen, indem man diese Null setzt. Zur Lösung des Gleichungssystems siehe Anhang A.1.

### Stationäre Lösungen

Mit der Definition  $N(\omega) := 1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2$  lauten die stationären Lösungen:

$$M_{z}(\omega) = \frac{1}{N(\omega)} \left( 1 + T_{2}^{2}(\omega_{0} - \omega)^{2} \right) M_{0}$$
  

$$u(\omega) = \frac{1}{N(\omega)} \omega_{1}(\omega_{0} - \omega)T_{2}^{2} M_{0}$$
  

$$v(\omega) = \frac{1}{N(\omega)} \omega_{1}T_{2} M_{0}$$
(2.27)



Abbildung 2.4: Stationäre Lösungen der Bloch-Gleichungen: Die durchgezogene Kurve entspricht  $M_z$  für  $\omega_1^2 = 1/T_1T_2$ , die lang-gestrichelte Kurve v und die kurz-gestrichelte Kurve u, beide für  $\omega_1^2 \ll 1/T_1T_2$ . Eingezeichnet ist auch die Halbwertsbreite  $1/T_2$  der Linienformfunktion  $g(\omega)$ , deren Verlauf für  $\omega_1^2 \ll 1/T_1T_2$  durch den absorptiven Signalanteil v wiedergegeben wird. Der dispersive Anteil u besitzt an diesen Stellen seine Extremwerte.

Mit Hilfe der normierten Linienformfunktion (Lorentzkurve)

$$g(\omega) = \frac{T_2/\pi}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2}$$
(2.28)

und der Funktion

$$S(\omega) = \pi \omega_1^2 T_1 g(\omega) \tag{2.29}$$

lassen sich die Lösungen (2.27) etwas suggestiver formulieren:

$$M_{z}(\omega) = \frac{M_{0}}{1+S(\omega)} , \qquad M_{z} - M_{0} = -\frac{\pi \omega_{1}^{2} T_{1}}{1+S(\omega)} g(\omega) M_{0} = -\frac{S(\omega)}{1+S(\omega)} M_{0}$$
$$u(\omega) = \frac{M_{0}}{1+S(\omega)} \pi \omega_{1} T_{2}(\omega_{0} - \omega) g(\omega) = \pi \omega_{1} T_{2}(\omega_{0} - \omega) g(\omega) M_{z}(\omega)$$
$$v(\omega) = \frac{M_{0}}{1+S(\omega)} \pi \omega_{1} g(\omega) = \pi \omega_{1} g(\omega) M_{z}(\omega)$$
(2.30)

Für kleine HF-Leistungen, d.h. wenn  $\omega_1^2 \ll 1/(T_1T_2)$  in der Linienmitte gilt, sind die Abweichung  $M_z - M_0$  der Längsmagnetisierung vom Gleichgewichtswert, das Absorptionssignal v und das Dispersionssignal u proportional zur Linienformfunktion  $g(\omega)$ . Letzteres ist wegen  $u = T_2(\omega_0 - \omega)v$  aber eine ungerade Funktion von  $\omega_0 - \omega$  (siehe Abb. 2.4). Die Querkomponenten u und v sind in diesem Bereich proportional zur HF-Feldstärke  $\omega_1 \sim \sqrt{P}$ , während der Grad der Entmagnetisierung  $M_z - M_0$  zunächst linear mit der HF-Leistung  $\omega_1^2 \sim P$  ansteigt.

Zur Veranschaulichung ist es am einfachsten, den Fall eines CW-NMR-Experiments zu betrachten. Hier wird die im Laborsystem raumfeste HF-Spule von der Quermagnetisierung  $M_{\perp}$  periodisch überstrichen, wobei gemäß  $U_{ind} = -d\phi/dt$  eine Spannung der Frequenz  $\omega$  in der Spule induziert wird. Die Komponenten von  $M_{\perp}$  sind im RK durch u entlang x' und v entlang y' gegeben, haben also eine Phasenverschiebung von  $\pi/2$  zueinander. Durch eine geeignete phasensensitive Verstärkung (bezüglich der Phasenlage von  $B_1$ ) läßt sich nun entweder der Absorptionsanteil v oder der Dispersionsanteil u herausprojizieren und während des Resonanzdurchgangs verfolgen. Die Quermagnetisierung im RK ist gemäß den Gln. (A.1, A.2) gegeben durch:

$$\vec{M}_{\perp} = M_{\perp} \begin{pmatrix} \cos(\alpha) \\ \sin(\alpha) \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \text{mit:} \qquad M_{\perp} = \sqrt{u^2 + v^2} = \frac{\omega_1 T_2 M_z}{\sqrt{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}} \tag{2.31}$$



Abbildung 2.5: Verhalten der Quermagnetisierung während des Resonanzdurchgangs

Der Winkel zwischen  $\vec{M}_{\perp}$  und der x'-Achse berechnet sich aus

$$\tan \alpha = \frac{v}{u} = \frac{1}{T_2(\omega_0 - \omega)} \qquad (2.32)$$

Weit außerhalb der Resonanzbedingung ( $\omega \ll \omega_0$ ) ist  $\alpha = 0$ , läuft durch  $\pi/2$  für  $\omega = \omega_0$  und nähert sich weit oberhalb der Resonanzbedingung ( $\omega \gg \omega_0$ ) dem Wert  $\alpha = \pi$ . Abbildung 2.5 zeigt die Verhältnisse für verschwindende Sättigung. In diesem Fall beschreibt  $\vec{M}_{\perp}$  einen Kreis in der x', y'-Ebene.

Dies läßt sich unter Berücksichtigung der Identität

$$\tan^2 \alpha = \frac{\sin^2 \alpha}{1 - \sin^2 \alpha} \tag{2.33}$$

einfach nachprüfen, denn im Kreisfall muß  $\cos \gamma = \cos(\pi/2 - \alpha) = \sin \alpha$  gelten. Mit  $M_z = M_0$  für  $\omega_1^2 \ll 1/T_1T_2$  zeigt man sofort, daß gilt:

$$\cos(\gamma) = \frac{M_{\perp}}{v_{max}} = \frac{1}{\sqrt{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2}}$$
(2.34)

Dieser Ausdruck ist identisch mit dem, den man mit Hilfe der Gln. (2.32) und (2.33) für sin  $\alpha$  gewinnt.

#### Bemerkung:

Die stationären Lösungen u und vähneln der komplexen Lösungx bzw. deren Real- und Imaginärteil $\operatorname{Re} x,\operatorname{Im} x$ 

$$x = \frac{a}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\beta\omega} \qquad Re \, x = \frac{a(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \beta^2\omega^2} \qquad Im \, x = \frac{a\beta\,\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \beta^2\omega^2}$$

der Schwingungsgleichung  $\ddot{x} + \beta \dot{x} + \omega_0^2 x = a e^{i\omega t}$ . Die physikalische Auslenkung des Systems wird durch den Betrag von x und die Phasenverschiebung zur anregenden Frequenz beschrieben:

$$x(t) = |x|\cos(\omega t + \delta) \qquad \text{mit:} \qquad |x| = \frac{a}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \beta^2 \omega^2}} \quad , \qquad \tan \delta = \frac{Im x}{Re x} = \frac{\beta \omega}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

Der Phasenwinkel  $\delta$  verläuft ebenfalls zwischen 0 und  $\pi$  mit  $\delta = \pi/2$  im Resonanzfall. Trotz dieser Ähnlichkeiten wird die Lösung der erzwungenen Schwingungsgleichung <u>nicht</u> durch eine Lorentzkurve gegeben. Re x und Im x beschreiben keinen Kreis in der komplexen Ebene, sondern eine komplziertere, nicht in sich geschlossene Figur (Re  $x(\omega = 0) \neq 0$  aber Re  $x(\omega = \infty) = 0$ ). Läßt man hingegen eine gedämpfte Schwingung frei abklingen (Zerfall einer Resonanz), so ist das Frequenzspektrum als Fourier-Transformierte der Oszillationen in der Tat durch eine Lorentzkurve gegeben. Die magnetische Resonanz, wie sie durch die Blochgleichungen beschrieben wird, ist also keine erzwungene harmonische Schwingung im strengen Sinne der jeweiligen Lösungen !

### 2.1.3 Die HF-Suszeptibilitäten

Nachdem die stationären Lösungen der Blochgleichungen im RK gefunden sind, ergeben sich die Ausdrücke für die Magnetisierungen im Laborsystem durch Rücktransformation. Mit Gl. (2.25) erhält man:

$$M_x = u \cos \omega t + v \sin \omega t = M_0 \left( \frac{\omega_1(\omega_0 - \omega)T_2^2}{N(\omega)} \cos \omega t + \frac{\omega_1 T_2}{N(\omega)} \sin \omega t \right)$$
$$M_y = -u \sin \omega t + v \cos \omega t = M_0 \left( -\frac{\omega_1(\omega_0 - \omega)T_2^2}{N(\omega)} \sin \omega t + \frac{\omega_1 T_2}{N(\omega)} \cos \omega t \right)$$
(2.35)

Das externe Feld hat im Laborsystem die Komponentendarstellung  $\vec{B} = (2B_1 \cos \omega t, 0, B_0)$ . Betrachtet man die zum oszillierenden Teil von  $\vec{B}$  parallele Komponente  $M_x$  der Magnetisierung, so kann man deren zeitliches Verhalten analog zu Gl. (1.51) in einen phasenrichtigen und einen um  $\pi/2$  phasenverschobenen Anteil zerlegen. Man definiert die *HF-Suszeptibilitäten* 

$$\chi' := \frac{u}{2B_1/\mu_0}$$
 und  $\chi'' := \frac{v}{2B_1/\mu_0}$  (2.36)
als die auf die Amplitude des oszillierenden Feldes normierten Quermagnetisierungen im RK. Mit  $\omega_0 = \gamma B_0$ ,  $\omega_1 = \gamma B_1$  und der statischen Suszeptibilität  $\chi_0 = M_0/(B_0/\mu_0)$  schreiben sich Dispersion  $\chi'$  und Absorption  $\chi''$ 

$$\chi' = \frac{1}{2} \omega_0 \chi_0 \frac{T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}$$
  
$$\chi'' = \frac{1}{2} \omega_0 \chi_0 \frac{T_2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} , \qquad (2.37)$$

so daß  $M_x$  formal identisch zum zweiten Teil von Gl. (1.51) wird:

$$M_x = \frac{2B_1}{\mu_0} \left( \chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t \right)$$
(2.38)

#### Leistungsabsorption

Auch für die aus dem HF-Feld absorbierte Leistung (Gln. (1.57) bis (1.59))

$$\overline{P_{abs}} = -\overline{\vec{M} \cdot \frac{d\vec{B}}{dt}} = 2\omega B_1 \overline{\sin \omega t M_x} = \omega B_1 v = \frac{2\omega B_1^2}{\mu_0} \chi''$$
(2.39)

erhält man einen zum nicht-resonanten Fall formal identischen Ausdruck. Wertet man diesen Ausdruck in der Linienmitte ( $\omega = \omega_0$ ) für den ungesättigten ( $\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ ) sowie den vollständig gesättigten Fall ( $\omega_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ ) aus, so erhält man für diese Grenzfälle

$$P_0 = \gamma^2 B_1^2 T_2 M_0 B_0$$
 und  $P_\infty = \frac{1}{T_1} M_0 B_0$ , (2.40)

wobei die Leistungsabsorption  $P_0$  im ungesättigten Fall proportional zum Quadrat der HF-Feldamplitude  $B_1$  ist. Die maximal absorbierbare Leistung  $P_{\infty}$  ist dagegen von ihr unabhängig. Dies ist leicht einzusehen, da nur diejenigen Übergänge vom unteren in das obere Niveau zu einer echten Leistungsabsorption führen, deren Abregung durch Spin-Gitter-Wechselwirkung, also ohne Reemission eines Photons (strahlungslos), zustande kommt. Die spontane Änderung der Magnetisierung pro Zeiteinheit ist aber durch  $M_0/T_1$  begrenzt. Induzierte Emissionsprozesse tragen nicht zur Absorption bei, da in ihnen die Energie via Photonemission an das HF-Feld zurückgegeben wird.

Dynamische Kernspin-Polarisation wird im Festkörper durch off-resonante Sättigung paramagnetischer Zentren erreicht, deren Konzentration üblicherweise im Bereich von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Die Ausrichtung der Elektronenspins ist bei einem Magnetfeld von wenigen Tesla und Temperaturen um 1 K nahezu vollständig  $(\mathcal{B}_e(x) \simeq 1)$ . Die statische Magnetisierung ist somit

$$M_0 = N \mu_z^{max} \mathcal{B}_e(x) \simeq N \mu_B \simeq 10^{-4} \frac{J}{T cm^3}$$

woraus nach Gl. (2.40) für die maximale absorbierte Leistung pro  $cm^3$ 

$$P_{\infty} \simeq 250 \, mW$$

folgt. Für die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  unter o.a. Bedingungen wurde ein realistischer Wert von ca. 1 ms angenommen. Wenngleich dieser Wert als obere Abschätzung angesehen werden sollte, da die HF-Einstrahlung nicht in der Linienmitte erfolgt, und für den Vorgang der dynamischen Kernspin-Polarisation auch keine vollständige Sättigung vorliegen muß, gibt er doch die korrekte Größenordnung der benötigten Leistungsdichte an.

#### 2.1.4 Relaxationseffekte und Linienformen

Die bisherigen Ergebnisse basieren auf der Modellvorstellung eines aus einzelnen magnetischen Momenten zusammengesetzten 'makroskopischen' Moments, der Magnetisierung. Es wurde vorausgesetzt, daß diese Größe einerseits die Eigenschaft eines magnetischen Dipols hat, in einem Magnetfeld also ein Drehmoment erfährt, und andererseits sich wie ein klassischer Drehimpuls verhält, d.h. unter dem Einfluß eines Drehmoments eine Präzessionsbewegung ausführt. Dieser Ansatz zusammen mit der phänomenologischen Einführung der voneinander unabhängigen longitudinalen und tranversalen Relaxationszeiten ergab die Blochgleichungen, deren Lösungen die Form der Resonanzlinie als Lorentzurve festlegen. Dies ist letztlich auf die Annahme eines rein exponentiellen Zerfalls der Quermagnetisierungen zurückzuführen ( $\dot{M}_{x,y} = -M_{x,y}/T_2$ ), die nur dann gerechtfertigt ist, wenn die auf die magnetischen Momente wirkenden lokalen Felder stark fluktuieren, z.B. durch schnelle Relativbewegung der Dipole gegeneinander. Die Frequenzverteilung (Resonanzlinie) ist dann die Fourier-Transormierte eines exponentiellen Zerfalls und somit zwangsläufig eine Lorentzlinie mit der Breite  $\Delta \omega = 1/T_2$ . Dies ist die strenge Definition einer *homogenen* Linienverbreiterung, die aber nur einen Spezialfall unter den möglichen Verbreiterungsmechanismen darstellt. Beispiele hierfür sind die NMR in Flüssigkeiten oder die ESR von Leitungselektronen.

Den Gegensatz zu dieser Situation bildet ein System magnetischer Dipole in einem Festkörper. Hier hat man es aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit mit *inhomogenen* Verbreiterungsmechanismen, d.h. allgemein mit einer Verteilung der Larmorfrequenzen der magnetischen Momente, zu tun. Neben einer unzureichenden Homogenität des externen Feldes (die natürlich auch in Flüssigkeiten auftreten kann) wird inhomogene Verbreiterung in der Elektronspin-Resonanz durch folgende Mechanismen hervorgerufen:

- Unaufgelöste oder anisotrope Hyperfeinstruktur (HFS): Wenn die Zahl der Hyperfeinkomponenten groß ist, kann u.U. nur die Einhüllende aller Einzellinien sichtbar werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn auch andere Verbreiterungseffekte vorliegen. Kommt die HFS durch dipolare Elektron-Kern-Wechselwirkung zustande, so ist die HFS-Konstante von der Richtung des externen Magnetfelds bezüglich der Verbindungsachse beider Teilchen abhängig (anisotrope HFS). Ist der entsprechende Winkel statistisch verteilt (amorpher Festkörper), so führt dies zu einer Verteilung der Larmorfrequenzen und damit zu einer Verbreiterung.
- Anisotropie des g-Faktors: Kristalline Fehlordnungen oder eine 'gequenchte' SpinBahn-Kopplung ergeben eine Abhängigkeit der Larmorfrequenz vom Winkel zwischen den Kristall- bzw. Molekülachsen und dem äußeren Magnetfeld. Aus der entsprechenden Winkelverteilung ergibt sich auch hier eine Verbreiterung, die im Unterschied zur anisotropen HFS-Verbreiterung linear mit steigendem Magnetfeld anwächst.
- **Dipol-Dipol Wechselwirkung:** Benachbarte ungepaarte Elektronenspins erzeugen ein magnetisches Zusatzfeld am Ort des betrachteten Elektrons, dessen Komponente in Richtung des äußeren Feldes zu einer Variation der Larmorfrequenz führt, und dessen fluktuierende Querkomponenten für simultane Spinflips zwischen benachbarten Elektronen verantwortlich sind. Streng genommen ist dieser zweite Effekt jedoch einem homogenen Mechanismus gleichzusetzen (siehe Anmerkungen weiter unten).

Im Falle der kernmagnetischen Resonanz sind die wesentlichen inhomogenen Mechanismen:

- **Dipol-Dipol-Wechselwirkung:** Ganz ähnlich wie im elektronischen Fall werden lokale Felder auch von benachbarten Kernspins erzeugt. Hier ist es jedoch wichtig, zwischen 'gleichen' und 'ungleichen' Kernspins zu unterscheiden, da die fluktuierenden Felder bei gleichen Spins ebenfalls zu gemeinsamen Spinflips führen können, während dies bei ungleichen Spins aufgrund verschiedener Larmorfrequenzen nicht möglich ist. In diesem Fall beschränkt sich die Wirkung des Nachbarn auf die Erzeugung eines lokalen, statischen Feldes.
- Quadrupol-Wechselwirkung: Bei Kernen mit I > 1/2 führt die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten der atomaren Bindung zu einer Verschiebung der Larmorfrequenzen der jeweiligen Übergänge. Bei zufälliger Verteilung der Bindungsrichtung zur Richtung des externen Magnetfelds erhält man eine charakteristische Linienformfunktion, die aufgrund ihrer Breite oftmals die Resonanzkurve völlig dominiert.
- **Dipolare- bzw. Kontaktwechselwirkung mit ungepaarten Elektronen:** In Folge des hohen magnetischen Moments der Elektronen können diese, auch wenn sie nur in starker Verdünnung im Material vorkommen, einen deutlichen Einfluß auf die NMR-Linienbreite haben. Die Wechselwirkung ist dipolar, wenn sie durch das Dipolfeld eines benachbarten Elektrons hervorgerufen wird. Kontaktwechselwirkung liegt vor, wenn das ungepaarte Elektron eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit am betreffenden Kernort besitzt. Beispielsweise erzeugt das Elektron eines F-Zentrums in den strahlendotierten Lithiumwasserstoffen ein zusätzliches Feld von rund 1T am Ort der nächsten Li-Nachbarkerne, was zu einem völligen Verschwinden des entsprechenden Übergangs aus der detektierbaren Resonanz führt.

Auch durch die inhomogenen Verbreiterungsmechanismen wird ein Zerfall der Quermagnetisierung verursacht, da die Larmorfrequenzen der einzelnen Dipole durch die Anwesenheit der lokalen Felder leicht verschieden sind, und ihre Querkomponenten somit verschiedene Präzessionsgeschwindigkeiten aufweisen. Der wesentliche Unterschied zum homogenen Fall ist jedoch der, daß in diesem die Phasenbeziehungen nach Ablauf von  $T_2$  irreversibel verloren gegangen sind, während diese Information bei unterschiedlich schnell präzessierenden, aber sonst voneinander isolierten Spins noch im System gespeichert ist.

Obwohl also die inhomogenen Prozesse keine eigentliche transversale Relaxation im Sinne eines inkohärenten Zerfalls der Quermagnetisierung verursachen, kann man dieser eine Zeitkonstante  $T'_2 = 1/(\gamma \Delta B_L)$  zuordnen, wobei  $\Delta B_L$  die Stärke der lokalen Felder beschreibt, die zu der erwähnten Verteilung der Larmorfrequenzen führt. Diese läßt sich mit Hilfe von

$$\Delta B_L \simeq \mu/\bar{r}^3$$

abschätzen. Bei einem mittleren Kern-Kern-Abstand  $\bar{r}$  von z.B. 2Å ist  $\Delta B$  in der Größe von einigen Gauß und damit  $T'_2 \sim 10^{-5} s$ . In einem stark verdünnten elektronischen System, z.B. in einem für die DNP mit paramagnetischen Zentren dotierten Festkörper mit  $\bar{r} \sim 20$ Å, liegt das durch benachbarte Elektronen erzeugte lokale Feld in der gleichen Größenordnung. Die dominanten Verbreiterungen sind hier jedoch die isotrope HFS-Wechselwirkung (Kontaktwechselwirkung) und die g-Faktor-Anisotropie.

Im Falle der Dipol-Dipol-Wechselwirkung unter gleichen Spins (Elektronen bzw. gleiche Kernspins) führt die Möglichkeit energieerhaltender Spinflips dagegen zu einem 'echten', d.h. irreversiblen Zerfall der Quermagnetisierung, so daß die entsprechende Linienbreite durch eine transversale Relaxationszeit im eigentlichen Sinne gegeben ist. Daher wird diese Art der Verbreiterung auch in Festkörpern als homogen bezeichnet. Bei konzentrierten paramagnetischen Stoffen (z.B. unverdünnte, chemisch stabile Radikale) ist  $T_2$  sogar von ähnlicher Größe wie  $T'_2$ , so daß ihre Resonanzlinienform oft einer Lorentzlinie ähnlich ist. Die Resonanzlinie verdünnter Paramagnetika kann man sich dagegen aus einzelnen 'Spinpaketen' der intrinsischen, homogenen Breite  $\Delta \omega = 1/T_2$  zusammengesetzt denken, die in ihren Larmorfrequenzen gegeneinander im Mittel um  $1/T_2'$  verschoben sind. Hier dominieren die inhomogenen Verbreiterungen und bilden somit die Einhüllende aller einzelnen Spinpakete. Die Linienform der Einhüllenden wird durch die relative Anzahl der Spins beschrieben, die einer bestimmten Stärke des lokalen Feldes unterliegen. Spielt die Anisotropie des g-Faktors nur eine untergeordnete Rolle, so ist häufig die Gauß-Kurve eine guten Approximation. In der Formulierung (2.30) der stationären Lösungen der Bloch-Gleichungen wurde die Möglichkeit einer von der Lorentzkurve abweichenden Linienformfunktion  $q(\omega)$  durch ihre formale Abspaltung schon angedeutet. Dies bedeutet allerdings nicht, daß in dieser Weise die Reaktion eines beliebigen Spinsystems auf resonante HF-Strahlung beschrieben werden kann, da die wesentliche Voraussetzung einer rein homogenen Wechselwirkung nach wie vor bestehen bleibt. Diese Schreibweise dient lediglich dazu, die Abhängigkeiten der verschiedenen Komponenten der Magnetisierung von der Linienformfunktion zu verdeutlichen.

In den folgenden Abschnitten wird daher noch ein weiterer Zugang zu den Meßgrößen der magnetischen Resonanz beschritten, der eine Verallgemeinerung auch auf inhomogene Systeme zuläßt. Die Betrachtungen werden der Einfachheit halber auf den für die ESR wesentlichen Fall eines Zweiniveau-Systems beschränkt.

# 2.2 Störungstheoretische Ableitung der Suszeptibilitäten

In dem nun folgenden Zugang tritt an die Stelle der Bewegungsgleichung für die makroskopische Magnetisierung eine Ratengleichung für die Besetzungszahlen der Zeemann-Niveaus des Spinsystems, deren explizite Lösung die Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den einzelnen Zuständen erfordert. Diese wird mit Hilfe eines störungstheoretischen Ansatzes abgeleitet.<sup>4</sup> Die hieraus folgende Besetzungszahldifferenz im Gleichgewicht mit der Spin-Gitter-Relaxation einerseits und dem HF-Feld andererseits erlaubt die Berechnung der absorbierten Leistung und damit die Bestimmung von  $\chi''$ .

#### 2.2.1 Übergangswahrscheinlichkeit für Absorption und induzierte Emission

Um die Übergangswahrscheinlichkeit der durch das HF-Feld induzierten Prozesse (Absorption und induzierte Emission) zu erhalten, muß die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \tag{2.41}$$

gelöst werden. Der Hamilton<br/>operator  ${\mathcal H}$  bestehe aus einem stationären und einem zeit<br/>abhängigen Anteil

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad , \qquad (2.42)$$

wobei  $\mathcal{H}_1$  als klein gegenüber  $\mathcal{H}_0$  angesehen werden soll. Es sei

$$\psi_0(\vec{x},t) = u_n(\vec{x}) e^{-i\omega_n t}$$
(2.43)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Die Vorgehensweise ist ähnlich der Ableitung von 'Fermi's Goldener Regel', nachzulesen in [May85] S.129ff.

der Lösungsansatz für die stationäre Gleichung

$$\mathcal{H}_0 \psi_0(\vec{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_0(\vec{x}, t) \qquad . \tag{2.44}$$

Einsetzen ergibt

$$\mathcal{H}_0 \psi_0(\vec{x}, t) = e^{-i\omega_n t} \mathcal{H}_0 u_n(\vec{x}) = i\hbar (-i\omega) u_n(\vec{x}) e^{-i\omega_n t} = \hbar \omega_n u_n(\vec{x}) e^{-i\omega_n t}$$
(2.45)

und damit die Eigenwertgleichung:

$$\mathcal{H}_0 u_n(\vec{x}) = E_n u_n(\vec{x}) \quad \text{mit} \quad E_n = \hbar \omega_n \quad . \tag{2.46}$$

Da die Lösungen (2.43) ein vollständiges System bilden, lassen sich aus ihnen auch die Lösungen der vollständigen Schrödingergleichung (2.41) durch Linearkombination mit den zeitabhängigen Koeffizienten  $a_n(t)$  gewinnen.

$$\psi(\vec{x},t) = \sum_{n} a_n(t) u_n(\vec{x}) e^{-i\omega_n t}$$
 (2.47)

Anschaulich gesprochen wird durch die zeitabhängige Störung eine Mischung der Zustände zu verschiedenen Eigenwerten  $E_n$  herbeigeführt, zwischen denen hierdurch Übergänge möglich werden. Diesen Lösungsansatz setzt man in Gl. (2.41) ein und erhält nach räumlicher Integration unter Ausnutzung der Orthonormalität des Basissystems (2.43) die Gleichung für die Entwicklung der Koeffizienten

$$\dot{a}_k(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n(t) < u_k |\mathcal{H}_1| u_n > e^{i(\omega_k - \omega_n)t} \quad , \qquad (2.48)$$

in welche noch keine Näherung eingegangen ist. Das System befinde sich anfänglich in einem reinen (ungestörten) Zustand m, so daß  $a_m(0) = 1$  und  $a_n(0) = 0$  für alle  $n \neq m$  gelte. Zu diesem Zeitpunkt werde die Störung  $\mathcal{H}_1$  eingeschaltet. Die anfängliche Entwicklung der Koeffizienten  $a_k$  lautet also unter der Anfangsbedingung  $a_n(t=0) = \delta_{km}$ :

$$\dot{a}_{k}(t=0) = -\frac{i}{\hbar} a_{m}(t=0) < u_{k}|\mathcal{H}_{1}|u_{n} > e^{i(\omega_{k}-\omega_{m})t} = \frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_{1,km}(t) e^{i(\omega_{k}-\omega_{m})t}$$
(2.49)

Nun verwendet man die Tatsache, daß es sich bei  $\mathcal{H}_1$  um eine kleine Störung handelt, was sich darin äußert, daß sich nach einer 'kurzen' Zeit t das Niveau n nur so unwesentlich entvölkert hat, daß man  $a_n(t)$  auch für  $t \neq 0$  durch  $a_n(0) = 1$  annähern kann.<sup>5</sup> Gl. (2.48) läßt sich dann einfach durch Integration lösen:

$$a_{k}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{0}^{t} \mathcal{H}_{1,km}(t') e^{i(\omega_{k} - \omega_{m})t'} dt'$$
(2.50)

Bisher wurde nur die Stärke der Störung, nicht jedoch ihre Form, d.h. ihre zeitliche Abhängigkeit, eingeschränkt. Setzt man die Störung als zeitunabhängig an, so gelangt man zur üblichen Formulierung von Fermi's Goldener Regel. Bei der Beschreibung induzierter Übergänge durch ein elektromagnetisches Wechselfeld hat man es aber mit einer periodischen Störung zu tun. Im Falle der magnetischen Resonanz ist

$$\mathcal{H}_1(t) = -\hbar\gamma \,\vec{B}_1 \cdot \vec{J} \quad \text{mit} \quad \vec{B}_1 = 2B_1 \cos \omega t \,\vec{e}_x \quad , \qquad (2.51)$$

 $<sup>^{5}</sup>$ Dies ist eine schwerwiegende und – wie sich später noch zeigen wird – auch eine einschränkende Voraussetzung. Siehe hierzu die Bemerkungen in Abschnitt 2.4.1.

so daß das Übergangsmatrixelement

$$\mathcal{H}_{1,km}(t) = -\hbar\gamma B_1 < k|J_x|m > (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$
(2.52)

lautet. Setzt man dies in Gl. (2.50) ein und führt das Integral aus, so erhält man

$$a_k(t) = \gamma B_1 < k | J_x | m > \left( \frac{e^{i(\omega_{km} + \omega)t} - 1}{\omega_{km} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{km} - \omega)t} - 1}{\omega_{km} - \omega} \right) \qquad , \tag{2.53}$$

wobei die Abkürzung  $\omega_{km} = \omega_k - \omega_m$  verwendet wurde. Für  $\omega > 0$  trägt nur der zweite Summand mit  $\omega \simeq \omega_{km}$  bei, so daß gilt:

$$a_k(t) = \gamma B_1 < k | J_x | m > \frac{e^{i(\omega_{km} - \omega)t} - 1}{\omega_{km} - \omega}$$

$$(2.54)$$

 $|a_k(t)|^2$  ist nun gerade die Wahrscheinlichkeit  $W_{km}t$ , daß innerhalb der Zeit t ein Übergang ins anfänglich leere Niveau k stattgefunden hat:

$$W_{km}t = |a_k(t)|^2 = \gamma^2 B_1^2 | \langle k|J_x|m \rangle |^2 t \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{km}-\omega}{2}t\right)}{\left(\frac{\omega_{km}-\omega}{2}\right)^2 t}$$
$$= \gamma^2 B_1^2 | \langle k|J_x|m \rangle |^2 t \pi \delta\left(\frac{\omega_{km}-\omega}{2}\right)$$
$$W_{km} = 2\pi \gamma^2 B_1^2 | \langle k|J_x|m \rangle |^2 \delta\left(\omega_{km}-\omega\right)$$
(2.55)

Hierbei wurden die Identitäten

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{y \to \infty} \frac{\sin^2(yx)}{yx^2}$$
 sowie  $\delta(ax) = \frac{1}{a} \delta(x)$ 

ausgenutzt. Nun ist die Übergangsfrequenz nicht beliebig scharf, sondern durch eine normierte Verteilungsfunktion  $g(\omega_{km})$  gegeben, also:

$$W_{km} = 2\pi \gamma^2 B_1^2 \int_0^\infty |\langle k|J_x|m\rangle|^2 \,\delta(\omega_{km} - \omega) \,g(\omega_{km}) \,d\omega_{km}$$
  
=  $2\pi \gamma^2 B_1^2 |\langle k|J_x|m\rangle|^2 \,g(\omega)$   
(2.56)

 $J_x = 1/2 \left( J_+ + J_- \right)$ läßt sich durch die Auf- und Absteige<br/>operatoren  $J_\pm$  mit

$$J_{\pm} |m\rangle = \sqrt{J(J+1) - m(m\pm 1)} |m\pm 1\rangle$$

ausdrücken, so daß

$$< k|J_x|m> = \frac{1}{2}\sqrt{J(J+1) - m(m\pm 1)} \,\delta(k,m\pm 1)$$
 (2.57)

ist, und die Übergangswahrscheinlichkeit die Form

$$W_{m,m\pm 1} = \frac{\pi}{2} \gamma^2 B_1^2 [J(J+1) - m(m\pm 1)] g(\omega) =: W(\omega)$$
(2.58)

annimmt.<sup>6</sup> Durch die Beziehung (2.57) ist gleichzeitig die Auswahlregel für magnetische Dipol-Übergänge

$$\Delta m = \pm 1 \tag{2.59}$$

gegeben. Für J = 1/2 ergibt sich insbesondere

$$W(\omega) = \frac{\pi}{2} \gamma^2 B_1^2 g(\omega) \qquad . \tag{2.60}$$

#### 2.2.2 Besetzungszahlen unter HF-Einstrahlung

In Abschnitt 1.5 wurden ausschließlich die thermischen Übergangsraten  $w_+$ ,  $w_-$  berücksichtigt. Mit der Kenntnis der durch die Störung  $\mathcal{H}_1$  hervorgerufenen induzierten Übergangswahrscheinlichkeiten nach Gl. (2.60) lassen sich nun die Ratengleichungen vervollständigen. Da die Übergangsraten für Absorption und induzierte Emission identisch sind, werden beide mit W bezeichnet und es ergibt sich anstelle von Gln. (1.43)

$$\frac{d}{dt}N_{+} = N_{-}(w_{+} + W) - N_{+}(w_{-} + W)$$

$$\frac{d}{dt}N_{-} = N_{+}(w_{-} + W) - N_{-}(w_{+} + W) = -\frac{d}{dt}N_{+} , \qquad (2.61)$$

d.h. man erhält für die zeitliche Entwicklung der Besetzungszahldifferenz n die im Vergleich zu Gl. (1.45) erweiterte Gleichung einfach durch Ersetzung der Größen  $w_{\pm}$  durch  $w_{\pm} + W$ , also

$$\frac{d}{dt}n = -\frac{d}{dt}(n_{gl} - n) = (w_{-} + w_{+} + 2W)(n_{gl} - n) \quad , \qquad (2.62)$$

wobei

$$n_{gl} = \frac{1}{1 + \frac{2W}{w_+ + w_-}} n_0 = \frac{1}{1 + 2WT_1} n_0$$
(2.63)

den Gleichgewichtszustand (dn/dt = 0) unter gleichzeitiger Einwirkung von Spin-Gitter-Relaxation und HF-Einstrahlung bezeichnet. Die Größe  $n_0$  ist die Besetzungszahldifferenz im thermischen Gleichgewicht, also ohne HF-Feld nach Gl. (1.42) und  $T_1$  die Spin-Gitter-Relaxationszeit. Die Lösung von Gl. (2.62) ist wiederum eine Exponentialfunktion

$$(n_{gl} - n(t)) = (n_{gl} - n(t=0)) e^{-t/\tau}$$
, (2.64)

nun aber mit der durch die induzierte Übergangswahrscheinlichkeit verkürzten Angleichzeit

$$\tau = \frac{1}{w_+ + w_- + 2W} = \frac{T_1}{1 + 2WT_1} \quad , \tag{2.65}$$

die in derselben Weise wie die Gleichgewichts-Besetzungszahldifferenz  $n_{gl}$  von der eingestrahlten Leistung abhängt. Abb. 2.6 zeigt das 'Einschwingverhalten' der Lösung (2.64) nach Einschalten des HF-Felds, welches für drei verschiedene Sättigungsgrade gegen die auf  $T_1$  normierte Zeit aufgetragen ist. Man erkennt, daß nicht nur die Besetzungszahldifferenz, sondern auch die Einschwingzeit mit wachsendem Sättigungsgrad abnimmt.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Dies bedeutet, daß für J > 1 die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Niveaus verschiedenen Werte annehmen. Sie sind am größten für kleine |m| und am kleinsten für die Übergänge  $J \leftrightarrow J-1$  bzw.  $-J \leftrightarrow -J+1$ .



Abbildung 2.6: Verhalten der Besetzungszahldifferenz nach Einschalten des HF-Felds

Mit der Kenntnis der stationären Besetzungszahldifferenz (2.63) läßt sich die im Gleichgewicht aus dem HF-Feld absorbierte Leistung bestimmen. Diese hängt andererseits über Gl. (2.39) mit der Absorption  $\chi''$  zusammen

$$P = \hbar\omega \frac{1}{2} \left(\frac{dn}{dt}\right)_{HF} = \hbar\omega W n_{gl}$$
$$= \hbar\omega n_0 \frac{W}{1+2WT_1} \equiv \frac{2\omega B_1^2}{\mu_0} \chi'' (2.66)$$

wobei  $(dn/dt)_{HF}$  die durch das Hochfrequenzfeld verursachte Änderung der Besetzungszahldifferenz ist. Die Zahl der Übergänge pro Zeiteinheit ist nur halb so hoch, da  $n = N_{-} - N_{+}$  durch jeden Übergang um zwei geändert wird.

Unter weiterer Berücksichtigung der Definition der statischen Suszeptibilität (1.32) sowie von  $M_0 = (\hbar \gamma n_0)/2$  für ein Spin-1/2-System wird schließlich

$$\chi'' = \chi_0 \,\omega_0 \,\frac{W/\omega_1^2}{1+2WT_1} = \frac{1}{2} \,\chi_0 \,\omega_0 \,\frac{\pi \,g(\omega)}{1+\pi \omega_1^2 g(\omega) T_1} \qquad (2.67)$$

Verwendung der Lorentzkurve für  $g(\omega)$  nach Gl. (2.28) reproduziert das Ergebnis (2.37) der Bloch'schen Absorption. Für kleine HF-Felder, d.h. solange  $2WT_1 \ll 1$  und  $\chi''$  unabhängig von  $\omega_1$  ist, läßt sich die Dispersion  $\chi'$  durch Anwendung der *Kramers-Kronig Relation* gewinnen.<sup>7</sup> Mit Hilfe von Gl. (2.63) läßt sich natürlich auch die Gleichgewichtsmagnetisierung sofort angeben:

$$\frac{M_{gl} - M_0}{M_0} = \frac{n_{gl} - n_0}{n_0} = \frac{-2WT_1}{1 + 2WT_1}$$
(2.68)

Dieser Ausdruck ist ebenfalls identisch zu der entsprechenden Lösung der Bloch-Gleichung, wenn man in Gl. (2.60) für  $g(\omega)$  die Lorentzkurve (2.28) einsetzt. Versteht man die Gln. (2.36) als allgemeine Definitionen der HF-Suszeptibilitäten, so ist zudem das Absorptionssignal

$$v = \frac{2B_1}{\mu_0} \chi'' = \frac{M_0}{\omega_1} \frac{2W}{1 + 2WT_1} = \frac{1}{\omega_1} 2W M_{gl}$$
(2.69)

im Rahmen dieses Zugangs bestimmbar.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Diese Beziehung verbindet den Real- und den Imaginärteil einer komplexen Suszeptibilität  $\chi = \chi' - i\chi''$  miteinander. Dabei ist der Begriff der Suszeptibilität nicht auf die hier betrachteten Magnetisierbarkeiten beschränkt, sondern gibt allgemein die Reaktion eines physikalischen Systems auf eine zeitabhängige Anregung wieder. Die Kramers-Kronig Relation ist gültig, solange das System linear auf die Anregung reagiert, womit sie hier nur für den Fall verschwindender Sättigung anwendbar ist.

# 2.3 Die idealisierte inhomogene Resonanzlinie

Diese Ergebnisse erlauben nun die Konstruktion eines Modells für die Absorption und (mit bestimmten Einschränkungen) auch für die Dispersion inhomogen verbreiterter Resonanzlinien, eine Vorgehensweise, die auf A. M. Portis [Por53] zurückgeht. Diesen Gedankengang nachzuvollziehen ist deswegen besonders lohnend, da er die elementare Vorstellung einer inhomogenen Linienform als Summe homogen verbreiterter Spinpakete im Rahmen der Bloch'schen Theorie entwickelt. Man stelle sich ein System von Dipolen vor, welche einerseits miteinander in homogener Wechselwirkung stehen und andererseits bestimmten lokalen Feldern ausgesetzt sind, die durch die in Abschnitt 2.1.4 aufgelisteten inhomogenen Mechanismen gegeben seien. Wenn die Stärke der homogenen Wechselwirkung als klein gegenüber der der inhomogenen Wechselwirkung angesehen werden kann ( $T_2 \gg T'_2$ ), ist die vollständige Resonanzlinie durch die Summe aller homogener Einzellinien ('Spinpakete') gegeben, deren Zentralfrequenzen um bestimmte Beträge verschoben sind.



Abbildung 2.7: Modellvorstellung einer aus homogenen Einzellinien zusammengesetzten inhomogenen Resonanzlinie

Abb. 2.7 illustriert diese Situation. Ausgangspunkt ist die verallgemeinerte Form der Absorption nach Gl. (2.67)

$$\chi''(\omega' - \omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \, \omega' \, \frac{\pi \, g(\omega' - \omega)}{1 + \pi \omega_1^2 g(\omega' - \omega) T_1} \, , \ (2.70)$$

wobei  $\omega'$  die Zentralfrequenz der jeweiligen homogenen Linie sei. Die Verteilung der Larmorfrequenzen der Spinpakete sei durch die normierte Funktion  $h(\omega_0 - \omega)$  darstellbar. Die resultierende Absorption gewinnt man dann durch Faltung der homogenen Absorption (2.70) mit der inhomogenen Einhüllenden  $h(\omega_0 - \omega)$ :

$$\chi''(\omega_0 - \omega) = \int_0^\infty \chi''(\omega' - \omega) h(\omega_0 - \omega') d\omega'$$
  
=  $\frac{1}{2} \chi_0 \int_0^\infty \omega' \frac{\pi g(\omega' - \omega)}{1 + \pi \omega_1^2 g(\omega' - \omega) T_1} h(\omega_0 - \omega') d\omega'$  (2.71)

Die Voraussetzung schmaler Spinpakete bedeutet, daß der Integrand nur dann deutlich von Null verschieden ist, wenn  $\omega' \simeq \omega$  ist. Die Einhüllende variiert über diesen Bereich aber nur geringfügig, so daß  $h(\omega_0 - \omega)$  vor das Integral gezogen werden kann:

$$\chi''(\omega_0 - \omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \,\omega \, h(\omega_0 - \omega) \, \int_0^\infty \, \frac{\pi \, g(\omega' - \omega)}{1 + \pi \omega_1^2 g(\omega' - \omega) T_1} \, d\omega'$$
(2.72)

Identifiziert man  $g(\omega)$  mit der Lorentzkurve, nimmt man also an, daß sich die einzelnen Spinpakete gemäß dem Bloch'schen Ansatz verhalten, so ist

$$\chi''(\omega_0 - \omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \,\omega \, h(\omega_0 - \omega) \,\int_0^\infty \frac{T_2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega' - \omega)^2} \, d\omega' \qquad (2.73)$$

Dies läßt sich mit dem Ergebnis

$$\chi''(\omega_0 - \omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \,\omega_0 \,\frac{\pi h(\omega_0 - \omega)}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}$$
(2.74)

integrieren, wobei im Vorfaktor  $\omega = \omega_0$  gesetzt wurde. Dies ist gerechtfertigt, sofern die Linienbreite  $1/T'_2$  klein gegenüber der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  ist. Für den Fall kleiner HF-Leistungen  $(\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1)$  wird die Frequenzabhängigkeit der Absorption also vollständig durch die Einhüllende *h* bestimmt und zwar unabhängig von der speziellen Wahl der homogenen Linienformfunktion, da das Integral auf der rechten Seite von Gl. (2.72) in keinem Fall mehr von  $\omega$  abhängt.<sup>8</sup> Dieses Ergebnis bedeutet, genauso wie im Fall der Bloch'schen Lösungen, die nicht triviale Aussage, daß mit Hilfe der Messung des Absorptionssignals die natürliche, d.h. ungestörte Linienform 'abgetastet' wird.

Ein weiteres, wesentliches Ergebnis ist das gegenüber der Bloch'schen Absorption veränderte Sättigungsverhalten. Die Form der inhomogenen Absorption ist gemäß Gl. (2.74) unabhängig von der Stärke  $\omega_1$  des HF-Felds, und ihre Amplitude verhält sich für  $\omega_1^2 T_1 T_2 \gg 1$  proportional zu  $1/\omega_1$ , so daß sich das Absorptionssignal  $v \sim \omega_1 \chi''$  für große HF-Amplituden einer Konstanten annähert. Im Gegensatz dazu ergibt sich für eine einzelne homogene Linie ein zu  $\omega_1$  umgekehrt proportionales Verhalten des Absorptionssignals, da in diesem Fall  $\chi''$  proportional  $1/\omega_1^2$  ist. Die Abhängigkeit des Sättigungsparameters von der Linienformfunktion im homogenen Fall hat zudem eine Veränderung der Signalform zur Folge.

Portis gewinnt zusätzlich zu der in diesem Abschnitt dargestellten Erweiterung der Absorption auf inhomogene Linien auch einen Ausdruck für deren Dispersion, indem er die Kramers-Kronig-Relation auf die Absorption im ungesättigten Fall

$$\tilde{\chi''}(\omega'-\omega) = \frac{1}{2}\chi_0 \,\omega' \,\pi \,g(\omega'-\omega) \tag{2.75}$$

anwendet:<sup>9</sup>

$$\tilde{\chi'}(\omega'-\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega'' \tilde{\chi''}(\omega'-\omega'')}{\omega''^2 - \omega^2} d\omega'' = \frac{1}{2} \chi_0 \,\omega' \int_0^\infty \frac{2\omega'' g(\omega'-\omega'')}{\omega''^2 - \omega^2} d\omega''$$
(2.76)

Die Abhängigkeit von der HF-Amplitude wird durch nachträgliches Einfügen des Sättigungsnenners  $1 + S = 1 + \pi \omega_1^2 g T_1$  berücksichtigt:

$$\chi'(\omega'-\omega) = \frac{1}{2}\chi_0 \,\omega' \,\frac{1}{1+\pi\omega_1^2 g(\omega'-\omega)T_1} \,\int_0^\infty \,\frac{2\omega'' g(\omega'-\omega'')}{\omega''^2-\omega^2} \,d\omega''$$
(2.77)

Die Dispersion der inhomogenen Linie erhält man daraus mit der gleichen Vorgehensweise wie im Fall der Absorption durch Faltung mit der Einhüllenden h:

$$\chi'(\omega_0 - \omega) = \int_0^\infty \chi'(\omega' - \omega)h(\omega_0 - \omega') \, d\omega'$$
  
=  $\frac{\chi_0}{2} \int_0^\infty \left( \frac{\omega' h(\omega_0 - \omega') \, d\omega'}{1 + \pi \omega_1^2 g(\omega' - \omega)T_1} \int_0^\infty \frac{2\omega'' g(\omega' - \omega'') \, d\omega''}{\omega''^2 - \omega^2} \right)$  (2.78)

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Der Grund hierfür ist der, daß die beidseitig ( $\omega \to \pm \infty$ ) asymptotische Stammfunktion des Integranden von einem Argument der Form ( $\omega' - \omega$ ) abhängt, das für  $\omega' = 0$  mit  $-\infty$  angenähert werden kann, da die Larmorfrequenz des Spinpakets nach Voraussetzung sehr viel größer als die Linienbreite  $\delta$  sein soll.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Man kann tatsächlich explizit nachrechnen, daß die Bloch'schen Lösungen für den Fall verschwindender Sättigung die Kramers-Kronig-Relation erfüllen, wobei man um eine Partialbruchzerlegung des Integranden nicht herumkommt. A. Abragam [Abr61] S.49: '*The reader can easily satisfy himself that*...'

Durch Vertauschen der Integrationsreihenfolge und Ausnutzung der Schmalheit der Spinpakete im Verhältnis zur inhomogenen Verbreiterung erhält man schließlich den Ausdruck

$$\chi'(\omega_0 - \omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \int_0^\infty \frac{2\omega''^2 h(\omega_0 - \omega'')}{\omega''^2 - \omega^2} d\omega'' \qquad , \qquad (2.79)$$

der nichts anderes ist als die Dispersion, die man unter Anwendung der Kramers-Kronig-Relation für eine Absorptionslinie der Form  $h(\omega_0 - \omega)$  erhalten würde. Er enthält keine Abhängigkeit mehr von der HF-Feldstärke, so daß das Dispersionssignal  $u \sim \omega_1 \chi'$  linear mit  $\omega_1$  ansteigt.

Dieses Modell kann weiter verfeinert werden, wenn man das Verhältnis der Breite des homogenen Spinpakets  $g(\omega' - \omega)$  einerseits zur Breite der Verteilung der Larmorfrequenzen  $h(\omega_0 - \omega')$  andererseits offenläßt. Im Schritt von Gl. (2.71) auf Gl. (2.72) wurde dieses Verhältnis als sehr klein angenommen, so daß die Verteilungsfunktion h vor das Integral gezogen werden konnte. Verzichtet man auf diese Bedingung, läßt sich der Ausdruck i.A. nicht mehr geschlossen integrieren. In [PF71] S.131ff wird der Fall Lorentz-artiger Spinpakete, die von einer Gauß-Kurve eingehüllt werden, behandelt. Die weitere Analyse erfolgt anhand eines Parameters in Form der erwähnten Breiten-Verhältnisse. Anhand einer graphischen Auswertung des experimentellen, absorptiven Sättigungsverhaltens können Rückschlüsse auf den Grad der Inhomogenität der Resonanzlinie gezogen werden, wobei vollständige Inhomogenitität gegeben ist, wenn die homogene Breite gegenüber der inhomogenen vernachlässigbar klein ist. Dagegen wird die Linie als vollständig homogen betrachtet, wenn beide Breiten identisch sind.

Portis diskutiert in [Por53] das Sättigungsverhalten von F-Zentren in KCl. Diese Art der paramagnetischen Fehlordnungen besteht aus jeweils einem ungepaarten Elektron, das in einer Fehlstelle im Anion-Untergitter des Kristalls in Form einer S-Welle stabilisiert ist. <sup>10</sup> Die Ausdehnung der Wellenfunktion liegt in der Größenordnung einer Gitterkonstanten, wodurch eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Gitterplatz benachbarter Kerne gegeben ist. Die daraus resultierende HFS-Wechselwirkung besteht aus zwei Anteilen, einer anisotropen Elektron-Kern-Dipolwechselwirkung und einer wesentlich stärkeren, isotropen Kontaktwechselwirkung, die somit die Form der Resonanzlinie bestimmt. Portis Messungen zufolge, die mit einem HF-leistungsmodulierten ESR-Spektrometer gemacht wurden, steht das beobachtete Sättigungsverhalten von Absorption und Dispersion dieses Spinsystems im Widerspruch zu den Vorhersagen der Bloch-Theorie, wird aber von dem hier diskutierten Modell einer idealisierten inhomogenen Resonanzlinie sehr gut wiedergegeben.

## 2.4 Weiterführende Diskussion der bisherigen Ansätze

#### 2.4.1 Probleme des störungstheoretischen Ansatzes

Die Lösung des Problems mit Hilfe der Ratengleichung (2.62) und der Übergangswahrscheinlichkeit (2.60) wirft bei genauem Hinsehen ein schwerwiegendes Problem auf. In der störungstheoretischen Herleitung der Übergangswahrscheinlichkeit wurde nicht nur vorausgesetzt, daß  $\mathcal{H}_1$  eine kleine Störung ist, sondern auch, daß sie nur für eine kurze Zeit auf die Zustände einwirke. Diese anfängliche Übergangswahrscheinlichkeit wurde dann durch Verwendung der Ratengleichung aber auch für

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Diese paramagnetischen Zentren werden in den Lithiumhydriden unter Einwirkung ionisierender Strahlung erzeugt und bilden in diesen Materialien die DNP-aktiven Zentren.

lange Zeiten als gültig angenommen. Umso erstaunlicher ist es, daß deren Gleichgewichts-Lösung  $n_{gl}$  die Bloch'schen Magnetisierungskomponenten  $M_z$  und v im Gleichgewicht reproduziert, sofern man  $g(\omega)$  mit der Lorentz'schen Linienformfunktion identifiziert. Das tatsächliche Einschwingverhalten der Bloch'schen Magnetisierungen, wie es für drei Spezialfälle<sup>11</sup> in [Tor49] angegeben wird, steht nämlich im krassen Widerspruch zu dem exponentiell asymptotischen Verhalten, das man aus dem Ansatz mit Hilfe der konstanten Übergangswahrscheinlichkeit gewinnt. Alle drei Magnetisierungskomponenten  $y = u/M_0, v/M_0, M_z/M_0$  können in der Form

$$y = A e^{-\tilde{a}t} + B e^{-\tilde{b}t} \cos(s\omega_1 t) + \frac{C}{s} e^{-\tilde{b}t} \sin(s\omega_1 t) + D$$
 (2.80)

angegeben werden, wobei D die jeweilige Gleichgewichts-Lösung bezeichnet. Alle anderen Summanden klingen mit den Raten  $\tilde{a}$  bzw.  $\tilde{b}$  ab, die ihrerseits zwar für die drei Spezialfälle verschiedene, aber einfache Funktionen der Relaxationszeiten sind. Während das Abklingverhalten des Terms mit der Amplitude A rein exponentiell ist, vollführen die Terme mit den Amplituden B und C/s gedämpfte Schwingungen um die Nullpunktlage. Die Stärke der Dämpfung und damit die Beantwortung der Frage, ob es vor Erreichen des Gleichgewichtszustands zu einer echten Schwingung oder nur zum 'Kriechfall' kommt, hängt vom Verhältnis der HF-Feldstärke  $\omega_1$  zu den Relaxationszeiten ab. Insbesondere im Falle kleiner HF-Felder ( $\omega_1 T_1, \omega_1 T_2 \ll 1$ ) dominieren die Dämpfungs- über die Schwingungsterme, womit ein echter Einschwingvorgang verhindert wird.<sup>12</sup> In diesem Fall ist aber auch die Lösung der Ratengleichung korrekt, da sie für  $Wt \ll 1$ , d.h. für

$$1 \gg Wt = \underbrace{WT_1}_{\ll 1} \frac{t}{T_1}$$

gilt und somit t je nach Kleinheit von  $WT_1$  deutlich größer als  $T_1$  werden darf. Für verschwindende HF-Feldstärke wird die Zeitspanne der Gültigkeit sogar beliebig lang, so daß damit auch die Richtigkeit der asymptotischen Lösung im ungesättigten Bereich gezeigt ist. Für den Fall höherer HF-Leistungen muß jedoch gesagt werden, daß die Zeitabhängigkeit der Lösung der Ratengleichung zu konstanter Übergangswahrscheinlichkeit i.A. falsch und daher der Gleichgewichtswert der Besetzungszahldifferenz zweifelhaft ist. Die Tatsache, daß die Lorentzkurve hier insofern eine Sonderstellung einnimmt, als daß sie den korrekten Gleichgewichtswert liefert, kann durch folgende Überlegung plausibel gemacht werden: Der Ansatz einer Lorentz'schen Linienformfunktion ist äquivalent mit der Annahme, daß das Frequenzspektrum durch einen freien, exponentiell verlaufenden Zerfall bestimmt wird. Übertragen auf die Magnetisierung bedeutet dies, daß nach nach einer Zeit  $t \gg T_1, T_2$  jegliche Korrelation zwischen ihren Komponenten verloren gegangen ist. Der störungstheoretische Ansatz für die Übergangswahrscheinlichkeit, der anschaulich gesprochen nichts weiter bewirkt, als die Kohärenz des HF-Felds zu ignorieren, wirkt sich aber nach dem Verschwinden der Korrelation zwischen den Komponenten nicht mehr schädlich aus. Für diese Interpretation spricht auch die Möglichkeit, aus den drei gekoppelten Bloch-Gleichungen selbst eine entsprechende Ratengleichung zu gewinnen, wenn man eben diese Korrelation durch Annahme von  $\dot{u} = \dot{v} = 0$  künstlich

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Diese sind (a)  $\delta = 0$  (Linienmitte) (b)  $T_1 = T_2$  (longitudinale und transversale Relaxationszeit identisch) sowie (c)  $\alpha, \beta \ll 1$ , wobei  $\alpha := 1/\omega_1 T_1$  und  $\beta := 1/\omega_1 T_2$ . Um den Eindruck zu vermeiden, daß die exponentiellen Abklingraten in Gl. (2.80) mit  $\omega_1$  ansteigen, wurden die Größen  $a = \tilde{a}/\omega_1$  und  $b = \tilde{b}/\omega_1$  aus [Tor49] umdefiniert.

 $<sup>^{12}</sup>$ Die Tatsache, daß es nach dem Einschalten der Störung zu einer Schwingung der Magnetisierung kommen kann, ist auch ohne explizite Rechnung evident, da die Einschwingphase – bis auf die endlichen Relaxationszeiten – der Situation eines isolierten Systems unter HF-Einstrahlung gleichkommt (vgl. Abschnitt 2.1.1), in der das magnetische Moment um die Achse des effektiven Magnetfelds präzessiert.

unterdrückt. Man erhält die Beziehung

$$-\omega_1 v = \frac{-\omega_1^2 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} M_z$$

die, eingesetzt in die z-Komponente der Bloch-Gleichung

$$\frac{d}{dt}M_z = -\omega_1 v + \frac{M_0 - M_z}{T_1} = \underbrace{-\frac{\omega_1^2 T_2}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2}}_{-2W}M_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

eine zu Gl. (2.62) identische Ratengleichung ergibt, wenn man für  $g(\omega)$  in W die Lorentzkurve wählt.

#### 2.4.2 Die Rabi-Formel

Die Diskussion in Abschnitt 2.2 hat gezeigt, daß der störungstheoretische Ansatz zwar die Möglichkeit bietet, eine von der Lorentzkurve abweichende Linienformfunktion einzuführen, er aber nur dann gerechtfertigt ist, wenn man von einer verschwindend kleinen Sättigung des Systems ausgehen kann. Dies ist nicht nur einfach ein Problem der angewandten Rechentechnik. Die korrekte Berechnung des Einschwingverhaltens setzt vielmehr die Kenntnis der Relaxation des Systems voraus. Hierdurch ist aber die Resonananzlinie in ihrer Form festgelegt und kann nicht als freier Parameter behandelt werden. Erst im Rahmen der Spintemperatur-Theorie wird die Integration der Bewegungsgleichung für die Magnetisierung im Bereich vollständiger Sättigung auch ohne genaue Kenntnis der Linienformfunktion möglich werden (siehe Abschnitt 3.2.1).



Abbildung 2.8: Nutationskegel der Magnetisierung. Dargestellt ist  $\vec{M}$ für at = 0 und  $at = \pi$ 

Trotzdem soll hier noch ein weiterer, auf der 'klassischen Theorie' beruhender Zugang diskutiert werden, da er einerseits, den Ansatz betreffend, komplementär zur störungstheoretischen Behandlung ist und andererseits die Berechnung der Besetzungszahldifferenz im Modell der inhomogenen Resonanzlinie erlaubt (Siehe nächstes Unterkapitel). Eine Gegenüberstellung dieser mit den aus der Spintemperatur-Theorie gewonnen Resultaten ist zudem sehr hilfreich für deren Verständnis. Im Vorgriff auf Abschnitt 2.5 wird die Larmorfrequenz mit  $\omega'$  bezeichnet.

Die Ausgangssituation sei die eines Spinsystems, das sich sowohl im internen, als auch im externen Gleichgewicht befinde; transversale und auch longitudinale Relaxationsprozesse seien also abgeschlossen:  $\vec{M} = (0, 0, M_0)$ . Trotz dieser so zustande gekommenen Anfangsbedingung geht man zunächst von einer relaxationsfreien Reaktion der Magnetisierung auf ein HF-Feld aus, welches zum Zeitpunkt t = 0 eingeschaltet werde. Die Lösung der Bewegungsgleichung eines isolierten Systems (Abschnitt 2.1.1) besteht in einer freien Präzessionsbewegung der Magnetisierung um die Achse des effektiven Feldes im rotierenden Koordinatensystem (RK). In Abb. 2.8 bezeichnen die Achsen x, y, z das RK,  $\tilde{x}, \tilde{y} = y$  und  $\tilde{z}$  sind die Achsen eines relativ zum RK um y mit  $\vartheta$  gekippten Koordinatensystems, so daß  $\tilde{z}$  entlang des effektiven Feldvektors ausgerichtet ist. Die Koordinaten des Magnetisierungsvektors bezüglich dieses Systems lassen sich sofort angeben

$$\tilde{\vec{M}} = M_0 \begin{pmatrix} -\sin\vartheta\cos at\\ \sin\vartheta\sin at\\ \cos\vartheta \end{pmatrix} , \qquad (2.81)$$

wobei hier die oben erwähnte Anfangsbedingung berücksichtigt wurde. Die Darstellung von  $\vec{M}$  im RK erhält man einfach durch Anwenden der inversen Drehmatrix:

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta & 0 & \sin\vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\vartheta & 0 & \cos\vartheta \end{pmatrix} \tilde{\vec{M}} = M_0 \begin{pmatrix} \sin\vartheta\cos\vartheta(1-\cos at) \\ \sin\vartheta\sin t \\ \sin^2\vartheta\cos at + \cos^2\vartheta \end{pmatrix}$$
(2.82)

Die z-Komponente von  $\vec{M}$  beschreibt die Ausrichtung des Spinsystems entlang der Achse des äußeren Magnetfelds. Sie ändert sich periodisch mit dem Nutationswinkel

$$\cos \alpha = \frac{M_z}{M_0} = \sin^2 \vartheta \cos at + \cos^2 \vartheta = 1 - 2\sin^2 \vartheta \sin^2(at/2) \qquad (2.83)$$

Der Winkel  $\vartheta$  zwischen effektivem und äußerem Feld ist durch Gl. (2.14) oder äquivalent durch

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\omega_1^2}{a^2} = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\omega' - \omega)^2}$$
(2.84)

gegeben. Die Beziehung (2.83) ist die auch aus der quantenmechanischen Bewegungsgleichung eines freien Spins ableitbare *Rabi-Gleichung* (siehe [Abr61] S.22f). Dieses Ergebnis läßt sich direkt auf die Betrachtungsweise in Form von Besetzungszahlen übertragen:

In dem selben Maße, in dem die Magnetisierung zwischen  $+M_0$  und  $-M_0$  hin- und herpendelt, variiert die auf ihren Anfangswert bezogene Besetzungszahldifferenz zwischen +1 und -1:

$$\frac{N_{-}(t) - N_{+}(t)}{N_{-}(0) - N_{+}(0)} = \frac{n(t)}{n(0)} = \frac{M_{z}(t)}{M_{0}} = 1 - 2\frac{\omega_{1}^{2}}{a^{2}}\sin^{2}(at/2)$$
(2.85)

Um den asymptotischen Wert der Besetzungszahldifferenz zu erhalten, muß an dieser Stelle eine Relaxationszeit eingeführt werden, da der Ausdruck (2.85) ungedämpft oszilliert und zwar um so hochfrequenter, je größer die HF-Feldamplitude  $\omega_1$  einerseits und der Abstand *a* zur Zentralfrequenz andererseits ist. Nennt man diese Relaxationszeit *T* und nimmt an, daß sie einen exponentiellen Angleich der Längsmagnetisierung an den Gleichgewichtswert verursacht, so kann man diesen wie folgt berechnen:

$$n_{gl}: = n(t \to \infty) = \frac{1}{T} \int_{0}^{\infty} e^{-t/T} n(t) dt = \frac{n(0)}{T} \int_{0}^{\infty} e^{-t/T} \left( 1 - 2\frac{\omega_{1}^{2}}{a^{2}} \sin^{2}(at/2) \right) dt$$
$$= n(0) \left( 1 - \frac{2}{T} \frac{\omega_{1}^{2}}{a^{2}} \int_{0}^{\infty} e^{-t/T} \sin^{2}(at/2) dt \right)$$
$$= n(0) \left( 1 - \frac{\omega_{1}^{2}}{a^{2}} \frac{T^{2} a^{2}}{1 + T^{2} a^{2}} \right) = n(0) \frac{1 + T^{2}(\omega' - \omega)^{2}}{1 + (\omega' - \omega)^{2}T^{2} + \omega_{1}^{2}T^{2}}$$
(2.86)

Mit dem Anfangswert  $n(0) = n_0$  entsprechend der thermischen Besetzungszahldifferenz erhält man schließlich den Ausdruck

$$\frac{n_{gl} - n_0}{n_0} = \frac{-\omega_1^2 T^2}{1 + (\omega' - \omega)^2 T^2 + \omega_1^2 T^2} \qquad , \tag{2.87}$$

den man mit dem störungstheoretischen Ergebnis nach Gl. (2.68) vergleichen kann. Beide Ausdrücke stimmen untereinander und damit auch mit der Bloch'schen Lösung für  $M_z$  überein, wenn man wiederum in der Übergangswahrscheinlichkeit  $W = (\pi/2) \omega_1^2 g(\omega)$  für g eine Lorentzkurve

$$g(\omega) = \frac{T/\pi}{1 + T^2(\omega' - \omega)^2}$$
(2.88)

verwendet. Auch die asymptotischen Werte der Quermagnetisierungen lassen sich mit Hilfe des obigen Verfahrens, d.h. durch Bildung von

$$(u,v)(t \to \infty) = M_0 \frac{1}{T} \int_0^\infty e^{-t/T} (u,v)(t) dt$$
 (2.89)

leicht bestimmen, womit im Rahmen dieses Zugangs auch beide Komponenten der Suszeptibilität festliegen und unter der Einschränkung  $T_1 = T_2 = T$  mit den Bloch'schen Ausdrücken identisch sind.

Diese Vorgehensweise zeigt noch einmal deutlich, wie die Vorgabe eines strikt exponentiellen Verhaltens, eingeführt durch die zeitliche Integration im Rechenweg (2.86), zwangsläufig auf die Lorentzkurve als Linienformfunktion führt.

#### Zusätzliche Bemerkungen:

Diese Ergebnisse beinhalten fast den gleichen Informationsgehalt wie die Lösungen der Bloch'schen Gleichungen, was darin begründet ist, daß man von einer (auch quantenmechanisch) korrekten und vollständigen Gleichung, nämlich der Rabi-Gleichung ausgeht. Die Notwendigkeit der Bedingung (2.88) folgt aus der Unwissenheit über das korrekte Relaxationsverhalten. Denn nur wenn man das System sich selbst überläßt, zerfallen Längs- und Quermagnetisierung unabhängig voneinander mit den zwei verschiedenen Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$ . Wird es aber durch ein HF-Feld angeregt, so geschieht die Dämpfung der entstehenden Schwingungen innerhalb einer Zeit, die zwar für alle Magnetisierungskomponenten gleich, aber eine von  $T_1$ und  $T_2$  abhängige Größe ist.<sup>13</sup> Formal erkennt man dies an der Tatsache, daß es i.A. nicht möglich ist, aus  $T_1$ und  $T_2$  eine Relaxationszeit T dergestalt zu konstruieren, daß Gl. (2.87) bzw. die entsprechenden Gleichungen für u und v mit den Bloch'schen Lösungen identisch sind. Einen Ausnahmefall bildet die Linienmitte, wo

$$\frac{-\omega_1^2 T^2}{1+\omega_1^2 T^2} = \frac{-\omega_1^2 T_1 T_2}{1+\omega_1^2 T_1 T_2}$$

zu fordern wäre. Das Ergebnis  $T^2 = T_1T_2$  steht allerdings, solange  $T_1 \neq T_2$ , im Widerspruch zu

$$T = \frac{2T_1T_2}{T_1 + T_2}$$

welche nach [Tor49] die gemeinsame Abklingzeit in der Linienmitte darstellt. Die drei Zugänge, d.h. über

- 1. die Bloch-Gleichungen,
- 2. die Übergangswahrscheinlichkeit und

 $<sup>^{13}</sup>$ Die Abklingrate  $\tilde{b}$  in Gl. (2.80) ist unabhängig von der Setzung  $y=u/M_0,\,v/M_0,\,M_z/M_0.$ 

#### 3. die gedämpfte Rabi-Gleichung

stehen jedoch miteinander in Einklang, wenn  $T_1 = T_2$ , d.h. wenn die Breite der Linienformfunktion durch  $T_1$ , also durch die Lebensdauer der Zustände gegeben ist.<sup>14</sup> In diesem Fall liefern die zweite und dritte Methode den Ausdruck (2.68), der dann die korrekte Besetzungszahldifferenz im Gleichgewicht wiedergibt, da die Integration der Rabi-Gleichung keinen Einschränkungen bezüglich des Sättigungsgrads unterworfen ist.

### 2.5 Ein allgemeinerer Zugang zur inhomogenen Resonanzlinie

Ein Ansatz zur Beschreibung inhomogen verbreiterter Resonanzlinien, der auf der Rabi-Gleichung aufbaut, wurde von [Hyd60] gegeben.<sup>15</sup> Dieser wird im Folgenden verwendet, um eine Vorstellung davon zu erhalten, in welcher Weise sich die Applikation eines sättigenden HF-Felds auf die Besetzungszahlverteilung eines inhomogenen Systems auswirkt. Die Verwendung der Rabi-Formel ist hierfür zwar nicht zwingend erforderlich, da man alternativ durch Ableitung von Gl. (2.71) an die differentielle Suszeptibilität und damit an die differentielle Besetzungszahlverteilung gelangen könnte, sie erlaubt aber eine geradlinigere Vorgehensweise dadurch, daß man von vornherein die Reaktion der individuellen Spinpakete betrachtet.

#### 2.5.1 Ableitung der Absorption

Nach Gl. (2.85) ist die Besetzungszahldifferenz in einem einzelnen Spinpaket nach einer Zeit t nach Einschalten des HF-Felds der Frequenz  $\omega$  durch

$$n(\omega,t) = n_0 \left( 1 - 2 \frac{\omega_1^2}{a^2} \sin^2(at/2) \right)$$
(2.90)

gegeben. Die Larmorfrequenzen der Spinpakete werden wiederum durch eine Verteilungsfunktion  $h(\omega_0 - \omega')$  um das Zentrum  $\omega_0$  der Resonanzlinie berücksichtigt. Die Besetzungszahldifferenz des Spinpakets mit der Larmorfrequenz  $\omega'$  innerhalb eines Frequenzintervalls  $\Delta \omega'$  zur Zeit t ist somit:

$$n(\omega', \omega, t) = n_0 h(\omega_0 - \omega') \Delta \omega' \left( 1 - 2 \frac{\omega_1^2}{a^2} \sin^2(at/2) \right)$$
(2.91)

Differenziert man diesen Ausdruck nach der Zeit, so erhält man die momentane Übergangsrate

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{HF}(\omega',\omega,t) = n_0 h(\omega_0 - \omega') \Delta \omega' \frac{\omega_1^2}{a} 2\sin(at/2) \cos(at/2)$$

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Siehe [Abr61] S.30ff, wo das sog. 'Strong Collision Model' eingeführt wird. 'Starke Zusammenstöße' werden insofern verlangt, als durch sie nicht nur die Korrelation der Querkomponenten der Spins zerstört, sondern gleichzeitig auch die longitudinale Relaxation ermöglicht werden soll.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Der Autor diskutiert die Frage, ob die explizite Annahme Lorentz-artiger Spinpakete (Siehe Gl. (2.73)), wie sie von [Por53] gemacht wird, nötig ist, um die beobachtete Unabhängigkeit des Absorptionssignals des inhohmogenen Spinsystems von der verwendeten HF-Amplitude zu erklären. Er kommt zu dem Ergebnis, daß dies tatsächlich unabhängig von der speziellen Linienformfunktion der individuellen Spinpakete möglich ist, solange ihre interne Wechselwirkung ausschließlich homogen ist und sie von einer, im Vergleich zur homogenen Breite, wesentlich breiteren inhomogenen Verteilung eingehüllt werden.

$$= \frac{n_0 h(\omega_0 - \omega') \Delta \omega' \omega_1^2}{\sqrt{\omega_1^2 + (\omega' - \omega)^2}} \sin(\sqrt{\omega_1^2 + (\omega' - \omega)^2} t)$$
(2.92)

und deren asymptotischen Wert

$$\begin{pmatrix} \frac{dn}{dt} \end{pmatrix}_{HF} (\omega', \omega) = \frac{n_0 h(\omega_0 - \omega') \Delta \omega' \omega_1^2}{T_1 \sqrt{\omega_1^2 + (\omega' - \omega)^2}} \int_0^\infty e^{-t/T_1} \sin(\sqrt{\omega_1^2 + (\omega' - \omega)^2} t) dt$$

$$= n_0 \omega_1^2 T_1 \frac{h(\omega_0 - \omega')}{1 + (\omega' - \omega)^2 T_1^2 + \omega_1^2 T_1^2} \Delta \omega'$$

$$(2.93)$$

Summiert man über die gesamte Linie unter Ausnutzung der Voraussetzung schmaler Spinpakete, so ergibt sich schließlich die totale Übergangsrate des inhomogenen Systems bei Einstrahlung des HF-Felds der Frequenz  $\omega$ :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{HF}(\omega_0 - \omega) = n_0 \,\omega_1^2 \, T_1 \, \int_0^\infty \frac{h(\omega_0 - \omega')}{1 + (\omega' - \omega)^2 T_1^2 + \omega_1^2 T_1^2} \, d\omega' = n_0 \, \frac{\pi \omega_1^2 h(\omega_0 - \omega)}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1^2}} \tag{2.94}$$

Durch Ausnutzung der Relation  $P = (\hbar \omega/2) \dot{n}_{HF} = 2\omega B_1^2 \chi''/\mu_0$  erhält man die Absorption

$$\chi''(\omega_0 - \omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{\pi h(\omega_0 - \omega)}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1^2}} , \qquad (2.95)$$

die mit dem Ausdruck (2.74) nach [Por53] identisch ist, sofern die Breite der Spinpakete durch die endliche Lebensdauer der Zustände, also durch  $T_1$  gegeben ist.

Diese Situation kann in relativ stark verdünnten paramagnetischen Substanzen (z.B. in schwach dotierten Alkali-Halogeniden) auftauchen, in denen die longitudinale Relaxation, also die Wechselwirkung mit den Phononen des Gitters, wesentlich stärker ist als diejenige zwischen den einzelnen Spins. Dann ist die charakteristische Zeit, in der die Korrelation der Quermagnetisierungen verlorengeht, nicht durch die Spin-Spinsondern durch die Spin-Gitter-Wechselwirkung gegeben, also durch  $T_1$  bestimmt.

#### 2.5.2 Die Besetzungszahl-Verteilung

Die Beschreibung einer inhomogen verbreiterten Resonanz mit Hilfe der Rabi-Gleichung gewährt außerdem einen Einblick in die spektrale Verteilung der Besetzungszahldifferenz unter Einwirkung eines HF-Felds und damit in die Besetzungszahl-Verteilung der Energieniveaus selbst. Die Gleichung (2.93) beschreibt die Anzahl der pro Zeiteinheit stattfindenden Übergänge nach Ablauf des Einschwingverhaltens. Daraus läßt sich sehr einfach ein Ausdruck für die spektrale Besetzungszahldifferenz gewinnen, indem man

$$n_{gl}(\omega',\omega) = n_0 h(\omega_0 - \omega') \Delta \omega' - T_1 \left(\frac{dn}{dt}\right)_{HF}$$
  
=  $n_0 h(\omega_0 - \omega') \Delta \omega' \left(1 - \frac{\omega_1^2 T_1^2}{1 + (\omega' - \omega)^2 T_1^2 + \omega_1^2 T_1^2}\right)$  (2.96)

bildet. Die Größe

$$\hat{n}_{gl}(\omega',\omega) = \frac{n_{gl}(\omega',\omega)}{\Delta\omega'} = n_0 h(\omega_0 - \omega') \left(1 - \frac{\omega_1^2 T_1^2}{1 + (\omega' - \omega)^2 T_1^2 + \omega_1^2 T_1^2}\right)$$
(2.97)

ist per constructionem die Anzahl der Zustände pro Frequenzintervall im Spinpaket der Larmorfrequenz  $\omega'$ , wenn es unter Einwirkung eines HF-Felds der Frequenz  $\omega$  steht, und damit nichts anderes als die mit dem konstanten Faktor  $h(\omega_0 - \omega')$  gewichtete Besetzungszahldifferenz eines homogenen Systems der Larmorfrequenz  $\omega'$  im Gleichgewicht. Diese variiert als Funktion von  $\omega$  mit dem Abstand zur Linienmitte  $\omega'$ . Andersherum kann man aber auch die HF-Frequenz  $\omega$  festhalten und (2.97) als Funktion von  $\omega'$  auffassen. Dann beschreibt  $\hat{n}_{gl}(\omega')$  die Besetzungszahldichte der Resonanzlinie unter Einwirkung eines HF-Felds konstanter Frequenz. Teilt man Zähler und Nenner des Bruchs in Gl. (2.97) durch  $T_1^2$  und setzt  $\Gamma^2 = 1/T_1^2 + \omega_1^2$ ,

$$\hat{n}_{gl}(\omega',\omega) = n_0 h(\omega_0 - \omega') \left(1 - \frac{\omega_1^2}{\Gamma^2 + (\omega' - \omega)^2}\right) ,$$
 (2.98)

so sieht man besonders deutlich, was unter HF-Einstrahlung mit der Besetzungszahlverteilung geschieht:

- 1. Die Abweichung von der ungestörten Linienform wächst mit  $\omega_1^2$  solange  $\omega_1^2 \ll 1/T_1^2$ .
- 2. Die volle Halbwertsbreite der entstehenden 'Delle' in der Verteilung am Ort  $\omega$  ist durch die doppelte Dämpfungskonstante  $2\Gamma$  des Resonanznenners gegeben.
- 3. Die Größe von  $\Gamma$  und damit der Anteil des Spektrums, der mit dem HF-Feld wechselwirkt, wird entweder durch  $\omega_1$  oder durch  $1/T_1$  bestimmt, je nachdem welcher Wert größer ist.

Die Abbildungen 2.9 (a) und (b) geben die spektrale Verteilung der Besetzungszahldifferenz als Funktion der Übergangsfrequenz  $\omega'$  für verschiedene Sättigungsgrade ( $\omega_1 T_1$ ) wieder, wobei angenommen wurde, daß die Spinpakete von einer Gaußverteilung eingehüllt sind. Im Fall (a) beträgt die Breite  $\sigma$  der Gaußverteilung das Zehnfache der vollen Halbwertsbreite  $(2/T_1)$  der Spinpakete. Bei genauem Hinsehen erkennt man, daß die Einbuchtung in der Verteilung nicht nur mit steigendem Sättigungsgrad tiefer wird, sondern ebenso deren Breite für  $\omega_1 T_1 > 1$  (in Übereinstimmung mit Punkt 3) zunimmt. Solange aber  $\omega_1 \ll \sigma$  bleibt, weicht die gesamte Besetzungszahldifferenz (Integral der Verteilung) nur unwesentlich vom ungestörten Wert ab. In (b) ist die Halbwertsbreite der Spinpakete mit  $2/T_2 = \sigma$  im Vergleich zur Einhüllenden dagegen wesentlich größer und man sieht, daß auch schon für  $\omega_1 T_1 < 1$  ein substanzieller Teil der Verteilung betroffen ist, wodurch sich auch die Gesamtdifferenz der Besetzungszahlen entsprechend verkleinert. In Abb. 2.9 (c) ist die Verteilung der Besetzungszahlen beider Energieniveaus dargestellt. Die gestrichelten Kurven beschreiben (wie in (a) und (b)) den ungestörten Fall, hier bei einem Verhältnis n/N = 0.5, also einer Polarisation von 50%. Wie im Fall (a) ist die Verteilung aus schmalen Paketen zusammengesetzt. Ein starkes HF-Feld der Energie  $2(E_0 - \Delta E)$  führt zu einer lokalen Sättigung am Ort  $\Delta E$  außerhalb des Zentrums der Verteilungen, d.h. zu einem lokalen Verschwinden der Besetzungszahldifferenz in der Nähe der Resonanzbedingung eines bestimmten Spinpakets.<sup>16</sup> An diesen Stellen stimmen die jeweiligen Besetzungszahldichten mit den Werten der unpolarisierten Verteilungen überein (graue Kurven).

Der Effekt der lokalen Reduktion der Besetzungszahldichte in einem inhomogenen System mittels eines starken HF-Felds wird oft als 'Hole Burning' bezeichnet.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Man sollte sich darüber im Klaren sein, das die Besetzungszahlverteilungen innerhalb der Niveaus, dargestellt in Abhängigkeit von ihrer absoluten Energie, nur die Halbe Breite der Verteilung der Besetzungszahldifferenz als Funktion der Übergangsenergie bzw. -frequenz besitzt.



Abbildung 2.9: Besetzungszahldichte eines inhomogenen Spinsystems mit Gaußscher Einhüllender unter Einstrahlung eines HF-Felds in 1 $\sigma$  Abstand zum Linienzentrum. (a) und (b): Dichte der Besetzungszahldifferenz für verschiedene Sättigungsgrade als Funktion der Übergangsfrequenz in Einheiten der vollen Halbwertsbreite der Lorentz-artigen Spinpakete. (c): Besetzungszahldichten des oberen und unteren Niveaus bei Einstrahlung eines sättigenden HF-Felds der Frequenz  $\omega$ .

#### 2.5.3 Spektrale Charakterisierung des homogenen und inhomogenen Systems

Nachdem in diesem Kapitel die fundamentalen Eigenschaften des homogenen und inhomogenen Spinsystems anhand der Bloch-Gleichungen und ihren Verallgemeinerungen dargelegt wurden, werden diese abschließend nocheinmal einander gegenübergestellt. Die exakte Abgrenzung dieser beiden Extremfälle gegeneinander ist vor dem Hintergrund des nächsten Kapitels, in dem Systeme betrachtet werden, die sowohl einen homogenen als auch einen inhomogenen Charakter aufweisen, von einiger Bedeutung.

#### Absorption und Besetzungszahlen

Zunächst einmal ist es notwendig, die unterschiedliche Bedeutung der Größen

- 1. Besetzungszahlverteilung bzw. deren Differenz einerseits und
- 2. Absorption bzw. das durch sie verursachte Absorptionssignal andererseits

generell und in Bezug auf die beiden Spinsysteme streng voneinander zu trennen. Dabei ist es wichtig festzuhalten, daß die Besetzungszahl**verteilung** erst im Zusammenhang mit der inhomogenen Verbreiterung auftaucht. Die Resonanzlinie des homogen verbreiterten Systems, d.h. das an ihm gemessene Absorptionssignal erhält seine Breite dagegen aus der endlichen Lebensdauer der transversalen oder longitudinalen Magnetisierung. Dies wird besonders deutlich in der Vorgehensweise über die Ratengleichung für die Besetzungszahldifferenz, indem die Verteilungsfunktion  $g(\omega)$  der Übergangsfrequenzen in Verbindung mit der Übergangswahrscheinlichkeit W auftaucht. Während die Besetzungszahlverteilung also eine Funktion von  $\omega$  ist, sind  $N_-, N_+$  bzw.  $n = N_- - N_+$  simple Zahlen:

Im homogenen System hat man es mit 'monoenergetischen' Zuständen zu tun, zwischen denen (aufgrund ihrer natürlichen Linienbreite) Übergänge aber auch durch solche HF-Quanten induziert werden können, deren Frequenz nicht exakt mit der Larmorfrequenz des Systems übereinstimmt. Die zusätzliche Verbreiterung des Absorptionssignals (und des Dispersionssignals) bei sättigender HF-Einstrahlung ist eine Folge der unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten für verschiedene Frequenzen. Nahe der Larmorfrequenz wird die Besetzungszahldifferenz stärker erniedrigt als in einiger Entfernung von ihr. Dies wirkt sich verbreiternd auf die Suszeptibilitäten als Funktion der Übergangsfrequenz aus, da diese im homogenen Fall proportional zur totalen Besetzungszahldifferenz sind.

Im Unterschied dazu sind die Energieniveaus des inhomogenen Spinsystems um eine mittlere Larmorfrequenz  $\omega_0$  herum verteilt, was durch die Einführung der Verteilungsfunktion  $h(\omega_0 - \omega')$  zu berücksichtigen war. Die Übergangsraten sind nicht nur abhängig vom Frequenzabstand des HF-Felds zur Larmorfrequenz eines individuellen Spinpakets, sondern auch davon, mit welcher Häufigkeit man Mitglieder dieses Pakets im System findet:

Die Raten, beschrieben durch die Gln. (2.92) bzw. (2.93), sind Funktionen von  $\omega$  und  $\omega'$ . Dementsprechend muß die Besetzungszahldifferenz in den Gln. (2.96) und (2.97) ebenfalls als Funktion beider Frequenzen aufgefaßt werden. Setzt man ein inhomogenes System eine Zeit  $t \gg T_1$  einem starken HF-Feld aus, so bildet sich eine Verteilung der Besetzungszahldifferenzen entsprechend den Abbildungen 2.9 (a) und (b) aus. Diese Verteilung kann dann mit einem zweiten, schwachen Feld abgetastet und das Ausheilen der lokalen Vertiefung beobachtet werden.<sup>17</sup>

Die meisten konventionellen magnetischen Resonanzspektrometer stellen jedoch nur eine HF-Quelle zur Verfügung. In diesem Fall muß auf die inhomogene Natur der Resonanzlinie indirekt, d.h. durch Verfolgung des Sättigungsverhaltens von Absorption und Dispersion, geschlossen werden. Man befindet sich gewissermaßen immer 'mitten im Loch', das sich während der Signalaufnahme durch das 'Spektrum frißt'. Für diesen Fall ist das Verhalten des Absorptionssignals  $v \sim \omega_1 \chi''$  durch Gl. (2.95) schon bekannt. Dennoch ist es erhellend, nocheinmal zur differentiellen Formulierung zurückzukehren:

$$\chi''(\omega',\omega) = \frac{1}{2} \frac{\omega_0}{\omega_1^2} \chi_0 \left(\frac{dn}{dt}\right)_{HF} (\omega'-\omega) = \frac{1}{2} \omega_0 \chi_0 T_1 \frac{h(\omega_0-\omega')}{1+(\omega'-\omega)^2 T_1^2 + \omega_1^2 T_1^2} \Delta\omega'$$
(2.99)

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>Werden die Abtastvorgänge häufig genug durchgeführt, so läßt sich aus der Ausheilzeit die Spin-Gitter-Relaxationszeit bestimmen. Dieses Verfahren ist allerdings mit einer aus dem Modell folgenden und daher bemerkenswerten Einschränkung verbunden: Die schmälsten Strukturen, die mittels eines nichtsättigenden HF-Felds in einer Besetzungszahlverteilung verzerrungsfrei beobachtet werden können, müssen deutlich breiter als  $1/T_1$  sein.

Man hat es mit der Situation zu tun, in der durch ein HF-Feld ein Signal gemessen wird, welches seinen Ursprung in einer Besetzungszahlverteilung hat, die von genau demselben Feld beeinflußt wird. Für den obigen Ausdruck bedeutet dies nichts anderes, als daß  $\omega' = \omega$  zu setzen ist.

$$\chi''(\omega' = \omega) = \frac{1}{2} \omega_0 \chi_0 T_1 \frac{h(\omega_0 - \omega)}{1 + \omega_1^2 T_1^2} \Delta \omega$$
(2.100)

Nach dem bisher Gesagten ist aber das vom HF-Feld beeinflußte Frequenzintervall  $\Delta \omega$  von der Größe 2 $\Gamma$ :

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2}\omega_0 \chi_0 T_1 \frac{h(\omega_0 - \omega)}{1 + \omega_1^2 T_1^2} 2\sqrt{1/T_1^2 + \omega_1^2} = \omega_0 \chi_0 \frac{h(\omega_0 - \omega)}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1^2}}$$
(2.101)

Dieses Resultat stimmt bis auf den Faktor  $\pi/2$  mit dem korrekten Ergebnis überein und bedeutet anschaulich die zunächst trivial klingende Aussage, daß das Absorptionssignal aus dem Teil der Besetzungszahlverteilung gespeist wird, das mit dem HF-Feld in Wechselwirkung steht. Nicht trivial ist aber die Folgerung:

Im Unterschied zum homogenen System ist das Absorptionssignal des inhomogenen Systems nicht proportional zur totalen, sondern zur lokalen Besezungszahldifferenz.

Letztere gewinnt man ganz analog zu obiger Überlegung durch Annahme eines effektiven Wechselwirkungsbereichs  $\Delta \omega = \pi \Gamma = \pi \sqrt{1/T_1^2 + \omega_1^2}$ . Aus Gl. (2.97) ergibt sich mit  $\omega' = \omega$ 

$$\tilde{n}_{gl} = \left(\frac{n_{gl}(\omega',\omega)}{\Delta\omega'}\right)_{\omega'=\omega} \Delta\omega = n_0 \frac{\pi h(\omega_0 - \omega)}{T_1 \sqrt{1 + \omega_1^2 T_1^2}} \qquad (2.102)$$



Abbildung 2.10: Effektiv wechselwirkendes Frequenzintervall einer inhomogenen Resonanzlinie Der Vergleich von Gl. (2.102) mit Gl. (2.101) zeigt sofort, daß  $\tilde{n}_{gl} \sim \chi''$ , und somit die eigentlich nur für homogene Systeme gültige Relation zwischen absorbierter Leistung und Besetzungszahldifferenz

$$P = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(\frac{dn}{dt}\right)_{HF} = \hbar \omega \,\tilde{n}_{gl} \,W \quad (2.103)$$

auch für inhomogene Systeme verwendet werden darf, solange man sie auf den effektiven Wechselwirkungsbereich  $\Delta \omega$  einschränkt. Durch Ausnutzung von (2.94) und (2.103) ergibt sich das erwartete Ergebnis für die lokale Übergangswahrscheinlichkeit in Form von

$$W = \frac{1}{2}\omega_1^2 T_1 = \frac{1}{2}\pi\omega_1^2 g(\omega' = \omega) \qquad (2.104)$$

Nimmt man weiterhin für die ungestörte Besetzungszahldifferenz im Intervall  $\Delta \omega$ 

$$\tilde{n}_0 = n_0 h(\omega_0 - \omega) \Delta \omega = n_0 h(\omega_0 - \omega) \frac{\pi}{T_1} \sqrt{1 + \omega_1^2 T_1^2}$$
(2.105)

an, läßt sich sogar der störungstheoretische Gleichgewichtswert

$$\tilde{n}_{gl} = \frac{\tilde{n}_0}{1 + 2WT_1} \tag{2.106}$$

im effektiv wechselwirkenden Frequenzintervall reproduzieren.

Im Unterschied zum homogenen System kann man also zusammenfassen:

Das inhomogene Spinsystem besteht aus Zuständen, deren Larmorfrequenzen in einer bestimmten Weise um einen mittleren Wert verteilt sind. Durch die in realen Systemen zusätzlich vorhandene dipolare Wechselwirkung lassen sich diesen Zustände 'Spinpakete' mit bestimmten Larmorfrequenzen zuordnen. Die relative Stärke dieser Pakete wird durch eine Verteilungsfunktion beschrieben, deren Form von der zugrundeliegenden inhomogenen Wechselwirkung bestimmt wird. Solange die spektroskopische Breite der einzelnen Pakete gering im Vergleich zur Breite dieser Verteilung ist, kann die Übergangswahrscheinlichkeit als konstant über das gesamte Spektrum aufgefaßt werden. Die Stärke des Absorptionssignals an einer bestimmten Stelle des Spektrums ist dann proportional zum Produkt aus der Besetzungszahldifferenz an dieser Stelle und der Größe des wechselwirkenden Frequenzintervalls, welche von der HF-Amplitude und den Relaxationszeiten abhängt. Solange dieser Bereich schmal im Vergleich zum gesamten Spektrum bleibt, gibt die Form des Absorptionssignals die Form der inhomogenen Verteilung wieder.

# Kapitel 3

# Spintemperatur und ihre Konsequenzen

Dieses Kapitel widmet sich der Spintemperatur-Theorie, deren Grundlagen von A. G. Redfield Mitte der 50er Jahre gelegt wurden. Hiermit wurde es erstmals möglich, die Beobachtungen, die in sättigenden NMR-Experimenten an Festkörpern gemacht wurden, zu erklären. Diese frühe Fassung wurde von B.N. Provotorov Anfang der 60er zu einer Theorie weiterentwickelt, die nicht nur – wie der Redfield'sche Ansatz – den vollständig saturierten Bereich erfaßt, sondern in der Lage ist, die magnetische Resonanz von Festkörper-Spinsystemen unabhängig von der Stärke des verwendeten Hochfrequenzfelds zu beschreiben. In den folgenden Jahren wurde das Spintemperatur-Konzept von A. Abragam und M. Goldman weiter ausgearbeitet und auf den Effekt der dynamischen Kernspin-Polarisation, der erstmalig 1957 in Nicht-Metallen beobachtet wurde, übertragen. In dieser Form stellt die Spintemperatur-Theorie noch heute die 'Grand Unified Theory' der unterschiedlichen Polarisationsmechanismen, die für die Erklärung des DNP-Effekts in verschiedenen Festkörpern entwickelt wurden, dar. Gerade die Aufgabe der Optimierung von Festkörper-Targetmaterialien verlangt ein modellübergreifendes Verständnis der physikalischen Vorgänge während des dynamischen Polarisationsprozesses. Aus diesem Grund wird der Spintemperatur-Theorie im Rahmen dieser Arbeit ein hoher Stellewert eingeräumt. Die Grundidee einer von der Umgebungstemperatur unabhängigen Spintemperatur, die die Besetzungszahlverteilung eines Spinsystems beschreibt, wird zunächst anhand des leicht zu durchschauenden Vorgangs der adiabatischen Entmagnetisierung vorgestellt. Das sich hieraus ergebende Bild kann zwanglos auf die Situation eines Spinsystems unter Einwirkung eines starken Hochfrequenzfelds übertragen werden. In einem nächsten Schritt, der auf Redfields Formulierung der Theorie führt, wird der Einfluß der Umgebung des Spinsystems in Form eines möglichen Energieaustauschs mit dem Gitters des Festkörpers berücksichtigt. Der Schritt zur Provotorov-Theorie vollzieht sich durch die Einführung zweier, i.A. voneinander verschiedener Spintemperaturen zur Parametrisierung der Besetzungszahlverteilungen von Zeemanund Nicht-Zeemanwechselwirkung. Auf Grundlage der Provotov-Gleichungen wird es möglich sein, Formulierungen für die experimentell zugänglichen Größen eines Resonanzexperiments, d.h. für die Absorptions- und Dispersionssignale, zu finden. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die in dem Targetmaterial Lithiumdeuterid gewonnenen Resonanzlinien des paramagnetischen F-Zentrums auf der Grundlage der Spintemperatur-Theorie analysiert.

# 3.1 Das Temperatur-Konzept

In [Sli90] Kap. 6 findet sich eine einführende Darstellung zu diesem Thema, die deshalb besonders lesenswert ist, da sie ohne viel Formalismus die wesentlichen Folgerungen dieses Konzepts erläutert. Der nun folgende Abschnitt lehnt sich den logischen Aufbau betreffend hieran an, versucht aber auch, die zum Teil sehr abstrakten Begriffe durch weitergehende Betrachtungen etwas mit Leben zu füllen. Einen weiteren, aber sehr kompakt gehaltenen Einblick in die Materie gewähren außerdem die einführenden Kapitel von [Abr61] und [Gol70].

Sofern nicht ausdrücklich eine Spin-Gitter-Kopplung vorausgesetzt wird, sei das im folgenden betrachtete Spinsystem von seiner Umgebung isoliert, d.h. es finde kein Energieaustausch und daher kein Temperaturangleich zwischen ihm und dem Gitter des Festkörpers statt. Diese Einschränkung erleichtert zunächst einmal das Verständnis der auftretenden Phänomene. Im letzten Teil dieses Abschnitts wird man sehen, daß die Ankopplung des Systems an seine Umgebung die Möglichkeit negativer Spintemperaturen eröffnet, ein Effekt, der üblicherweise besonders große anschauliche Schwierigkeiten verursacht.

#### 3.1.1 Die zentralen Größen der Theorie

Ein System aus N gleichen und ortsfesten Spins I mit gyromagnetischem Verhältnis  $\gamma$ , welches einem äußeren Magnetfeld der Stärke  $B_0$  ausgesetzt ist, gehorcht der Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}\psi_m = (\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D)\psi_m = E_m\psi_m \tag{3.1}$$

mit dem Zeeman-Anteil

$$\mathcal{H}_Z = -\hbar \gamma B_0 \sum_{i=1}^N I_z^i$$
(3.2)

und dem dipolaren Anteil

$$\mathcal{H}_D = \sum_{i < j}^N \frac{\hbar^2 \gamma_i \gamma_j}{r_{ij}^3} \left[ \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3(\vec{I}_i \cdot \hat{\vec{r}}_{ij})(\vec{I}_j \cdot \hat{\vec{r}}_{ij}) \right]$$
(3.3)

des Hamiltonoperators, wobei  $r_{ij}$  den jeweiligen Abstand zwischen den Spins mit den Nummern iund j angibt. Anstatt zu versuchen, diese Gleichung, welche von den Koordinaten von  $10^{22}$  Spins abhängt, zu lösen, nimmt man an, das System stehe im Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir der Temperatur  $\mathcal{T}$ . Diese Annahme ist einleuchtend, wenn das System mit seiner Umgebung in Wechselwirkung steht. Dann besteht dieses Wärmereservoir aus der Summe aller Gitterschwingungen, die sich ihrerseits z.B. mit der Temperatur eines Kryostaten im Gleichgewicht befinden. Die Spintemperatur-Hypothese geht aber noch einen wesentlichen Schritt weiter und postuliert die Existenz einer die Besetzungszahlwahrscheinlichkeiten bestimmenden Temperatur auch ohne einen äußeren Wärmekontakt. Dies ist äquivalent mit der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit, das System in einem Zustand n zu finden, durch den Boltzmann-Faktor

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k\mathcal{T}} \tag{3.4}$$

ausgedrückt werden kann, wobei

$$Z = \sum_{m} e^{-E_m/k\mathcal{T}}$$
(3.5)

die Zustandssumme, also die Summe aller vom System einnehmbaren Zustände ist.<sup>1</sup> Jeder Zustand  $|\phi\rangle$  des Systems kann wegen der Vollständigkeit der Eigenvektoren  $|m\rangle$  von  $\mathcal{H}$  als Linearkombination aus diesen geschrieben werden:

$$|\phi\rangle = \sum_{m} a_{m} |m\rangle \tag{3.6}$$

Man definiert die Dichtematrix des Systems

$$\sigma_{ij} = \langle i|\sigma|j\rangle = a_i a_j^* \qquad (3.7)$$

so daß deren Diagonalelemente

$$\sigma_{nn} = a_n a_n^* = |a_n|^2 \tag{3.8}$$

den Besetzungszahlwahrscheinlichkeiten entsprechen. Befindet sich das Spinsystem im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur  $\mathcal{T}$ , so sind die Wahrscheinlichkeiten  $p_n$  (Gl. (3.4)) gerade durch die Diagonalelemente  $\sigma_{nn}$  gegeben, während die Mittelwerte über die Nicht-Diagonalelemente verschwinden. Das System ist durch die Diagonalelemente der Dichtematrix also nur dann vollständig charakterisiert, wenn es sich im Gleichgewicht befindet.

Als Beispiel sei ein Spin-1/2-System aus N Teilchen betrachtet. Die Zustände seien durch die Vektoren

$$|\phi_n \rangle = a_-^n |-\rangle + a_+^n |+\rangle , \qquad |a_-^n|^2 + |a_+^n|^2 = 1$$

mit den Koeffizienten  $a_{-}^{n}$ ,  $a_{+}^{n}$  gegeben. Aus den Diagonalelementen  $|a_{-}^{n}|^{2}$  bzw.  $|a_{+}^{n}|^{2}$  läßt sich die Längsmagnetisierung

$$M_z = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{N} \hbar \gamma \left( |a_{-}^{m}|^2 - |a_{+}^{m}|^2 \right)$$

aus den Nicht-Diagonale lementen lassen sich die Quermagnetisierungen  $M_{\pm} = 1/2(M_x \pm M_y)$ 

$$M_+ = \sum_{m=1}^{N} a_+^{m*} a_-^m$$
 bzw.  $M_- = \sum_{m=1}^{N} a_-^{m*} a_+^m$ 

berechnen. Es sei die Situation betrachtet, in der zu einem bestimmten Zeitpunkt die Koeffizienten  $a_{+}^{m}$  und  $a_{+}^{m}$  jeweils für alle Spins identisch sind. Die Quermagnetisierungen sind dann i.A. ungleich Null. Sie verschwinden nur dann, wenn für alle m einer der beiden Koeffizienten Null ist, was aber nur bei vollständiger Polarisation des Systems richtig sein kann. Die Tatsache, daß im Gleichgewicht  $M_{+} = M_{-} = 0$  gilt, bedeutet, daß die einzelnen Koeffizienten mit der Zeit außer Phase geraten, so daß für die Mittelwerte über alle Spins gilt:

$$\overline{a_{\mp}a_{\pm}^{*}} = \frac{1}{N} \sum_{n}^{N} a_{\mp}^{n} a_{\pm}^{n*} = 0$$

Da also die Dichtematrix per constructionem die vollständige Information über das System enthält, lassen sich aus ihr insbesondere die Observablen des Systems bestimmen. Der Erwartungswert eines Operators Q berechnet sich in diesem Formalismus durch Spurbildung mit der Dichtematrix.

$$\langle Q \rangle = tr(\sigma Q) \tag{3.9}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Strengenommen gilt diese einfache Interpretation der Zustandssumme nur, wenn die Boltzmannfaktoren aller Zustände gleich Eins sind, also im Gültigkeitsbereich der Hochtemperaturnäherung (siehe unten). Im allgemeinen Fall entspricht sie der Summe aller einnehmbaren Zustände, die zusätzlich mit ihrer jeweiligen Wahrscheinlichkeit gewichtet sind.

Der Zustand eines Systems mit der größten Wahrscheinlichkeit ist derjenige, in dem die Entropie maximal ist. Hieraus gewinnt man die Form von  $\sigma$  im Gleichgewicht

$$\sigma = \frac{1}{Z} e^{-\mathcal{H}/kT} = \frac{e^{-\mathcal{H}/kT}}{tr\left(e^{-\mathcal{H}/kT}\right)} \qquad (3.10)$$

Die weitreichendste Einschränkung der Spintemperatur-Theorie ist die, daß fast alle ihrer quantitativen Resultate auf der Hochtemperatur-Näherung basieren, in der vorausgesetzt wird, daß die Energie  $\langle \mathcal{H} \rangle$  des Systems als klein gegenüber der thermischen Energie  $k\mathcal{T}$  angesehen werden kann. Dies wird schon an dieser Stelle benutzt, indem man die Dichtematrix nach Potenzen von  $\mathcal{H}/k\mathcal{T}$ entwickelt, so daß für die Zustandssumme gilt:

$$Z = tr\left(e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}}\right) \simeq tr\left(1 - \frac{\mathcal{H}}{k\mathcal{T}} + \dots\right) = (2I+1)^N$$
(3.11)

Der Term linear in  $\mathcal{H}/k\mathcal{T}$  verschwindet, da sowohl  $\mathcal{H}_Z$  als auch  $\mathcal{H}_D$  spurfrei sind,<sup>2</sup> so daß das Ergebnis durch die Summation der Identität zustande kommt. Dieses Resultat gewinnt man aber auch schon aus der Anschauung:

Ist die Temperatur nur hoch genug, so kann jeder Spin mit gleicher Wahrscheinlichkeit 2I + 1Zustände besetzten. Mit N Spins erhält man

$$\underbrace{(2I+1)(2I+1)\dots(2I+1)}_{N \ mal} = (2I+1)^N \tag{3.12}$$

verschiedene Möglichkeiten, die das System einnehmen kann.

Für die nachfolgenden Betrachtungen sind zwei Observable von besonderer Bedeutung, nämlich die Gesamtenergie E und die Magnetisierung  $\vec{M}$ , deren Berechnung unter Verwendung der Hochtemperaturnäherung im Anhang A.2 vorgeführt ist. Mit der Curie-Konstanten

$$C = N \frac{\hbar^2 \gamma^2 I(I+1)}{3k}$$
(3.13)

erhält man gemäß der Gln. (A.11) und (A.13)

$$E = E_Z + E_D = -C \frac{B_0^2 + B_l^2}{\mathcal{T}}$$
 sowie (3.14)

$$\vec{M} = C \frac{\vec{B}_0}{T} \quad , \tag{3.15}$$

wobei sich wegen des Vektorcharakters der letzteren Gleichung die wesentliche Feststellung ergibt, daß sich im Gleichgewicht die Richtung von  $\vec{M}$  an der Richtung des externen Feldes  $\vec{B}_0$  orientiert. Die Größe  $B_l$  bezeichnet das durch die benachbarten Spins erzeugte 'lokale Feld'.

Im ersten Moment mag es erstaunen, daß die Energie in Gl. (3.14) quadratisch von den entsprechenden Magnetfeldern abhängt. Man würde zumindest für die Zeemanenergie, die ja durch  $-\vec{M} \cdot \vec{B}_0$  gegeben ist, eine lineare Abhängigkeit erwarten. Dies gilt aber nur für eine konstante Magnetisierung. Hier betrachtet man dagegen ein System, dessen Magnetisierung erst durch die Anwesenheit eines Magnetfelds entsteht, so daß  $\vec{M}$  selbst linear und somit  $E_Z = \vec{M} \cdot \vec{B}_0$  quadratisch von  $B_0$  abhängt. Gleichung (3.15) bringt zwei interessante Konsequenzen mit sich:

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Für den Zeeman-Anteil ist dies sofort ersichtlich, da seine Eigenwerte m spiegelsymmetrisch um m = 0 sind, so daß sich die Terme zu jeweils zwei Eigenwerten kompensieren.

- 1. Betrag und Richtung der Magnetisierung sind ausschließlich durch das externe Magnetfeld gegeben, auch wenn dieses so schwach ist, daß es mit der Stärke des lokalen Feldes vergleichbar ist. In diesem Fall orientieren sich die Spins zwar an dem durch die Nachbarn erzeugten lokalen Feld, die Netto-Magnetsierung ist aber nach wie vor durch die externe Feldstärke vorgegeben.
- 2. Hieraus folgt insbesondere, daß die Magnetisierung verschwindet, wenn das externe Feld verschwindet: Angenommen, in einem zuvor im Gleichgewicht befindlichen System wird das Magnetfeld plötzlich abgeschaltet, d.h. so schnell erniedrigt, daß die Magnetisierung nicht in der Lage ist, der Feldänderung in synchroner Weise zu folgen. Dann sagt obige Gleichung, daß in der Zeit, in der die Magnetisierung noch ungleich Null ist, das System nicht durch eine Temperatur beschrieben werden kann.

Durch explizite Berechnung von Gl. (A.10) unter Berücksichtigung der Form (3.3) der Dipolenergie ergibt sich das lokale Feld am Ort des *i*-ten Spins zu

$$B_l^2 = \hbar^2 \gamma^2 I (I+1) \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}^6} \qquad (3.16)$$

Eine der zentralen Größen der Spintemperatur-Theorie ist die Entropie des Systems. In einem reversiblen, also *adiabatischen* Vorgang, bleibt diese erhalten (isentroper Prozess). In Hochtemperaturnäherung lautet sie:

$$S = k tr(\sigma \ln \sigma) = k \ln tr(1) - \frac{1}{2} \frac{E}{T} = k N \ln(2I+1) - \frac{C}{2} \frac{B_0^2 + B_l^2}{T^2}$$
(3.17)

Zur Herleitung siehe Anhang A.3.

#### 3.1.2 Energieerhaltende Prozesse

Zunächst sei die Situation betrachtet, in der sich das System unter einem zeitunabhängigen Hamiltonoperator enwickelt. Da in diesem Fall die Gesamtenergie eine Erhaltungsgröße darstellt können nur solche Prozesse ablaufen, die diese nicht ändern. Für  $B_0 \gg B_l$  bedeutet dies insbesondere, daß die Zeemanenergie und damit die Magnetisierung konstant bleiben, da eine Änderung der Zeemanenergie nicht durch eine Änderung der dipolaren Energie kompensiert werden kann. Für diesen Fall sind beide Energien separat erhalten. Formal wird dieser Tatsache Rechnung getragen, indem nur der säkulare, d.h. der mit  $\mathcal{H}_Z$  vertauschende Anteil  $\mathcal{H}_D^0$  des Dipoloperators betrachtet wird. Der vollständige Dipoloperator (3.3) kann wie folgt zerlegt werden:

$$\mathcal{H}_D = \sum_{i < j}^{N} \frac{\hbar^2 \gamma^2}{r_{ij}^3} [(A+B) f_1(\hat{\vec{r}}_{ij}) + C f_2(\hat{\vec{r}}_{ij}) + D f_2^{\star}(\hat{\vec{r}}_{ij}) + E f_3(\hat{\vec{r}}_{ij}) + F f_3^{\star}(\hat{\vec{r}}_{ij})]$$
(3.18)

Die Funktionen  $f_i(\hat{r}_{ij})$  hängen nur von den Relativkoordinaten der jeweiligen Spins ab und sollen hier nicht weiter betrachtet werden.<sup>3</sup> Die Koeffizienten  $A, B, \ldots, F$  beinhalten die nach den z-Komponenten sowie den Auf- und Absteige-Komponenten zerlegten Drehimpulsoperatoren:

$$A = I_i^z I_j^z \qquad B = -\frac{1}{4} \left( I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+ \right) \qquad C = -\frac{3}{2} \left( I_i^z I_j^+ + I_i^+ I_j^z \right) D = -\frac{3}{2} \left( I_i^z I_j^- + I_i^- I_j^z \right) \qquad E = -\frac{3}{4} \left( I_i^+ I_j^+ \right) \qquad F = -\frac{3}{4} \left( I_i^- I_j^- \right)$$
(3.19)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Die Koordinatenfunktionen  $f_k(\hat{\vec{r}}_{ij})$  findet man z.B. in [Gol70] S.214.

Der säkulare Teil des Dipoloperators besteht nur aus den Komponenten mit den Koeffizienten A und B. Term A ändert die Gesamtenergie trivialerweise nicht, während B einen simultanen Spinflip zweier Spins mit ausgeglichener Energiebilanz hervorruft.

$$\mathcal{H}_{D}^{0} = \sum_{i$$

In der Tat ist es gerade der 'Flip-Flop-Operator' B, der für das Zustandekommen einer gemeinsamen Spintemperatur verantwortlich ist. An dieser Stelle muß man zwischen Spin-1/2-Systemen und solchen mit I > 1/2 unterscheiden. In ersteren ist die einzige Bedingung, die zur Definition einer solchen Temperatur notwendig ist, die Möglichkeit, das System mit Hilfe von Besetzungszahlen vollständig beschreiben können. Dies bedeutet, wie schon erwähnt, daß die Nicht-Diagonalelemente der Dichtematrix verschwinden müssen. Genau dies wird vom Operator B bewerkstelligt, der in einer Zeit  $T_2$  die Koeffizienten der Einteilchenzustände  $|\phi_n\rangle$  außer Phase geraten läßt. Hat man es mit nur zwei Niveaus zu tun, kann diesen sofort eine Boltzmann-Verteilung mit einer bestimmten Temperatur zugeordnet werden.<sup>4</sup> In Systemen mit I > 1/2 ist dies nicht notwendigerweise so. Man stelle sich z.B. ein System aus Spin-1-Teilchen vor, dessen Niveau zu m = 0 stärker als das zu m = -1, aber auch stärker als das zu m = +1 besetzt sein soll. Dieses System besitzt eine definierte Magnetisierung und doch läßt sich keine Exponentialfunktion der Form  $\exp(-E_m/kT)$  finden, die mit den relativen Besetzungszahlen der drei Niveaus übereinstimmt. Aber auch in diesem Fall wird sich aufgrund von energieerhaltenden Flip-Flop-Prozessen in einer mit  $T_2$  vergleichbaren Zeit der Zustand maximaler Wahrscheinlichkeit, also eine Boltzmann-Verteilung, unter den Niveaus einstellen. Ist nämlich I > 1/2, so können die durch den Operator B induzierten Flip-Flop-Prozesse auch die relativen Besetzungszahlen der Niveaus beeinflußen, was den äquidistanten Abständen der Zeemanlevels zu verdanken ist. Zum Beispiel erhält der Prozess  $|0, 0 \rangle \rightarrow |1, -1 \rangle$  die totale Zeemanenergie und damit die Magnetisierung eines Systems aus zwei Spin-1 Teilchen, bevölkert aber die äußeren Niveaus auf Kosten des mittleren.

Die Situation eines Spinsystems im starken Magnetfeld hat noch eine weitere wesentliche Eigenheit. Die Tatsache, daß Zeeman- und Dipolenergie separat erhalten sind, es also keinen Energieaustausch zwischen beiden Energiereservoiren gibt, führt dazu, daß diese i.A. nicht durch eine sondern durch zwei verschiedene Temperaturen zu beschreiben sind. Erst auf der Zeitskala der Spin-Gitter-Relaxation  $(T_1 \gg T_2)$  werden sich diese beiden Temperaturen der Gittertemperatur und damit auch gegenseitig annähern, da sowohl das Zeeman- als auch das Dipolreservoir mit dem Gitter in Kontakt steht.

Die Situation eines Spinsystems im schwachen Magnetfeld ist eine völlig andere. Die dipolare Energie ist von ähnlicher Größe wie die Zeemanenergie, so daß z.B. die bei einem Spinflip aufzuwendende oder freiwerdende Energie vom dipolaren Reservoir bereitgestellt werden kann. Dieser Energieaustausch impliziert die Existenz einer einzigen Spintemperatur, mit der im Gleichgewicht die Besetzungszahlen der Zustände zum Gesamt-Hamiltonoperator beschrieben werden können. In diesem

 $<sup>^{4}</sup>$ Sollte es nach Ablauf dieser Zeit noch Unterschiede in der lokalen Verteilung der Besetzungszahlen geben, werden auch diese durch *B* ausgeglichen, da durch die gegenseitigen Spinflips eine *Spindiffusion* in Gang gesetzt wird, die tatsächlich einer Diffusionsgleichung gehorcht (siehe [Abr61] S.138f). Dadurch wird jedoch die globale Spintemperatur nicht beeinflußt, da sie sich aus den Besetzungszahldifferenzen ergibt, die durch diesen Diffusionsprozess nicht geändert werden. Diese Ausgleichsprozesse verzögern also nicht den Zeitpunkt, ab dem eine Spintemperatur definiert werden kann, sondern nur den Zeitpunkt, ab dem von einer homogenen Spintemperatur gesprochen werden kann.

sind sämtliche Anteile der Aufstellung (3.19), d.h. der vollständige Dipoloperator, zu berücksichtigen. Die Vorstellung, das Spinsystem als 'Summe' individueller Dipole aufzufassen, wird, da sie störungstheoretisch motiviert ist, sinnlos und muß durch die Betrachtung der Zustände und Energieniveaus des gesamten Ensembles ersetzt werden (siehe [Abr61] und die Verweise darin.).

Streng genommen ist es auch im Fall des starken Magnetfelds nicht korrekt, von Zuständen in Form von individuellen Spins mit den Quantenzahlen I und  $m_i$  zu sprechen, da Zeemanoperator und säkularer Dipoloperator zwar kommutieren, letzterer aber bezüglich der Darstellung  $|m_1, \ldots, m_N >$  von  $\mathcal{H}_Z$  nicht diagonal ist. Vielmehr sind die Drehimpulse aller miteinander in Wechselwirkung stehender Spins zu einem Gesamtspin zu koppeln.

Während diese Aufgabe für den Fall, daß ein Spin gleich mit mehreren Nachbarn in Wechselwirkung steht, schnell sehr komplex wird, läßt sie sich für nur zwei wechselwirkende Spin-1/2-Teilchen noch so einfach bewältigen, daß die entsprechende Rechnung zur Illustration hier durchgeführt wird:

Die Eigenzustände zur Zeemanwechselwirkung sind

$$m_1, m_2 > = |++>, |-->, |+->, |-+>$$

Zwei Spin-1/2-Teilchen koppeln zu den beiden Gesamtdrehimpulsquantenzahlen  $I_1 + I_2 = 1$  und  $I_1 - I_2 = 0$ . Das Triplett enthält die drei symmetrischen Zustände |J, M >

$$|1,1\rangle = |++\rangle$$
,  $|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle+|-+\rangle)$ ,  $|1,-1\rangle = |++\rangle$ 

und das Singlett den antisymmetrischen Zustand |J, M >

$$|1,0> = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+->-|-+>)$$

Um die Eigenwerte von  $\mathcal{H}_D^0$  zu berechnen ist es am einfachsten, ihn in der Form

$$\mathcal{H}_D^0 = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \gamma^2}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta) (3I_1^z I_2^z - \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2)$$

zu schreiben, denn dann kann man die Relation

$$\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 = \frac{1}{2} \left( \vec{J}^2 - \vec{I}_1^2 - \vec{I}_2^2 \right)$$

mit den Ergebnissen 1/4 für das Triplett und -3/4 für das Singlett ausnutzen. Insgesamt erhält man die Eigenwerte des Gesamt-Hamiltonoperators für die beiden Multipletts:

$$\langle J = 1, M = 1 | \mathcal{H} | J = 1, M = 1 \rangle = -\hbar\gamma B_0 + \frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \gamma^2}{r^3} (1 - 3\cos\theta)$$
  
$$\langle J = 1, M = 0 | \mathcal{H} | J = 1, M = 0 \rangle = -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \gamma^2}{r^3} (1 - 3\cos\theta)$$
  
$$\langle J = 1, M = -1 | \mathcal{H} | J = 1, M = -1 \rangle = +\hbar\gamma B_0 + \frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \gamma^2}{r^3} (1 - 3\cos\theta)$$
  
$$\langle J = 0, M = 0 | \mathcal{H} | J = 0, M = 0 \rangle = 0$$

Die zuvor bezüglich der Zeemanenergie entarteten Zustände  $|+-\rangle$  und  $|-+\rangle$  sind nun in Form von Linearkominationen Mitglieder der beiden Multipletts, die durch die Dipolwechselwirkung leicht verschiedene Energien aufweisen.

Da man i.A. die Wechselwirkung vieler Spins miteinander zu berücksichtigen hat  $(\mathcal{H}_D \sim r^{-3})$ , erhält man eine große Menge von Multipletts (jeweils zu einem anderen Gesamtdrehimpuls) und somit eine ähnlich große Menge von Zuständen zu jeweils gleicher magnetischer Gesamtquantenzahl  $\sum_i m_i$ , die gegeneinander durch die Wirkung des Dipoloperators um bestimmte Energiebeträge verschoben sind. Im Falle eines starken Feldes sind diese Verschiebungen aber so klein im Vergleich zu den Differenzen der Zeemanenergien, daß die Zustände des Systems immer noch näherungsweise durch die Einteilchenzustände  $|\phi_n\rangle$  beschrieben werden können, deren Zeemanaufspaltungen bezüglich verschiedener magnetischer Quantenzahlen m durch die dipolare Wechselwirkung leicht variiert werden.



Abbildung 3.1: (a) Verschiebung der Übergangsenergien des Spin-1/2-Teilchens 1 in Abhängigkeit von der Orientierung des Spin-1/2-Teilchens 2, (b) Schematische Darstellung der quasikontinuierlichen Besetzungszahlverteilung eines Spin-1/2-Sytems mit dipolarer Wechselwirkung unter dem Einfluß eines starken externen Magnetfelds (Energieaufspaltung nicht maßstäblich).

Stellt man sich z.B. für den Fall des obigen Beispielsystems zweier Spin-1/2-Teilchen vor, daß deren Verbindungslinie senkrecht zum äußeren Feld verläuft und betrachtet die Gesamtenergie von Teilchen 1 im Feld von Teilchen 2, so ist diese im Zustand  $|++\rangle$  leicht angehoben und im Zustand  $|-+\rangle$  um den gleichen Betrag abgesenkt, während für  $|+-\rangle$  und  $|--\rangle$  genau das Gegenteil zutrifft (Abb. 3.1 (a)). Der Fall vieler wechselwirkender Spin-1/2-Teilchen ist in Abb. 3.1 (b) illustriert, in dem die dipolare Energieverschiebung zur Ausbildung eines Quasikontinuums (Energieband) innerhalb des jeweiligen Zustands zu m = +1/2 und m = -1/2 führt. In dem dargestellten Beispiel befinden sich sowohl die Differenz der Besetzungszahlen beider Niveaus, als auch die Besetzungszahlverteilung innerhalb der Energiebänder bei derselben Temperatur  $\mathcal{T}$ .

# 3.1.3 Adiabatische Änderung des Hamiltonoperators im Laborsystem

In diesem und dem nächsten Abschnitt wird die Reaktion eines Spinsystems unter einer *adiabatischen* Änderung seiner Energie untersucht. Diesen Betrachtungen kommt eine Schlüsselstellung im Hinblick auf das Verständnis der *dynamischen Kühlung* eines Spinsystems zu. Dieser Effekt ist nicht nur für den Prozess der dynamischen Kernspinpolarisation, sondern auch für das Verhalten des Spinsystems in magnetischen Resonanzexperimenten, in denen starke Hochfrequenzfelder verwendet werden, verantwortlich. Es wird vorausgesetzt, daß sich das System im Ausgangszustand sowohl im *internen* als auch im *externen* Gleichgewicht befindet. Der Begriff des internen Gleichgewichts ist gleichbedeutend mit der Existenz einer einzigen Temperatur, mit der bei gegebenem Magnetfeld die Besetzungszahlverhältnisse bezüglich der Zeeman- und der Dipolenergie beschrieben werden können. Der Zustand externen Gleichgewichts wird dann durch die Bedingung erfüllt, daß diese Temperatur mit der der Umgebung (des Gitters) identisch ist. Die einfachste Möglichkeit für eine adiabatische Zustandsänderung eines Spinsystms ist die Reduktion des wirksamen Magnetfelds. Dies kann sowohl im Laborsystem durch Änderung des statischen als auch im rotierenden Koordinatensystem durch Änderung des effektiven Magnetfelds geschehen.

Damit die entsprechenden Vorgänge adiabatisch, d.h. unter Erhaltung der Entropie (isentrop) ablaufen, müssen die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- 1. Das System sei während des Prozesses von seiner Umgebung isoliert, d.h. es darf kein Wärmefluß in das System oder aus ihm heraus stattfinden. Dies wird im Experiment dadurch realisiert, daß man die externen Parameter in einer Zeitspanne ändert, die kurz gegenüber  $T_1$  ist.
- 2. Die Geschwindigkeit der Änderung muß langsam gegenüber denjenigen Prozessen ablaufen, die das interne Gleichgewicht herstellen. Die hierfür wesentliche Zeit ist  $T_2$ .

Insgesamt muß also für die experimentelle Zeitspanne T (in einer etwas unpräzisen Definition)

$$T_2 \ll T \ll T_1$$

gelten, eine Bedingung, die aber in einem Festkörper leicht zu realisieren ist. Im folgenden wird nicht zwischen der Situation eines starken und der eines schwachen Feldes unterschieden.

Hierzu noch eine Bemerkung: In [Abr61] findet man auf S.150 eine Rechtfertigung dieser Vereinfachung. Es wird darauf hingewiesen, daß ein System nur dann ein thermodynamisches System im eigentlichen Sinne ist, wenn die Gesamtenergie die einzig erhaltene Größe darstellt (Ergodizität). Dies ist in Spinsystemen unter hohem Feld aber gerade nicht der Fall, da die nichtsäkularen Anteile des Dipoloperators, die für einen Energieaustausch zwischen Zeeman- und Dipolreservoir verantwortlich sind (Terme C und D in der Aufstellung (3.19)), wegen der hohen Energiedifferenzen der Zeemanniveaus nicht resonant sind. Dipol- und Zeemanenergie sind auf Zeitskalen lang gegenüber den experimentellen als gegeneinander isoliert zu betrachten und stellen somit separat Konstanten der Bewegung dar. In diesem Zustand kann das System aber dennoch als näherungsweise ergodisch angesehen werden, da die Zeemanenergie aufgrund ihrer Größe mit der Gesamtenergie gleichgesetzt werden kann. Wird nun das Magnetfeld verringert, so geschehen zwei Dinge: Zum einen sinkt die Zeemanenergie, so daß deren Identifikation mit der Gesamtenergie immer zweifelhafter wird, zum anderen aber nehmen die Austauschprozesse zwischen beiden Reservoirs an Geschwindigkeit zu, bis sie schließlich schneller vonstatten gehen, als die durch die Absenkung des Feldes verursachte Energieänderung des Systems. Hat das Magnetfeld diesen kritischen Wert B erreicht, so ist das System im eigentlichen Sinne als ergodisch zu bezeichnen, da in ihm nur noch die Gesamtenergie eine Erhaltungsgröße dartellt. Ist dieser Feldwert groß im Vergleich zum lokalen Feld  $B_l$ , was dadurch erreicht werden kann, daß die Variation des Magnetfelds hinreichend langsam stattfindet, so kann das System über den gesamten Feldbereich als näherungsweise ergodisch angesehen werden. Der Grad der Irreversibilität dieses Vorgangs ist dann von der Größenordnung  $B_1^2/\tilde{B}^2$ .

Aus der Konstanz der Entropie läßt sich bei gegebener initialer und finaler Feldstärke  $B_i$  bzw.  $B_f$  das Verhältnis von Anfangs- und Endwert der Spintemperaturen mit Hilfe von Gl. (3.17) berechnen:

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{B_f^2 + B_l^2}{B_i^2 + B_l^2}\right)^{1/2} \simeq \frac{B_l}{B_i} \ll 1 \quad , \qquad (3.21)$$

wobei die Näherung für  $B_f = 0$  und  $B_i \gg B_l$  gilt. Wird also eine Probe zuvor ins thermische Gleichgewicht mit dem Wärmebad eines Kryostaten gebracht und daraufhin das Magnetfeld von einem anfänglich hohen auf einen niedrigen Wert reduziert, erniedrigt sich ihre Spintemperatur auf einen Bruchteil der anfänglichen Gleichgewichtstemperatur. Dieser kann minimal  $B_l/B_i$  betragen.<sup>5</sup> Durch Anwendung von Gl. (3.15) erhält man hieraus den finalen Wert der Magnetisierung:

$$M_{f} = C \frac{B_{f}}{\mathcal{T}_{f}} = C \frac{B_{f}}{\mathcal{T}_{i}} \left( \frac{B_{i}^{2} + B_{l}^{2}}{B_{f}^{2} + B_{l}^{2}} \right)^{1/2} = M_{i} \left( \frac{B_{f}^{2} + \left(\frac{B_{f}B_{l}}{B_{i}}\right)^{2}}{B_{f}^{2} + B_{l}^{2}} \right)^{1/2} \simeq \frac{M_{i}B_{f}}{\sqrt{B_{f}^{2} + B_{l}^{2}}}$$
(3.22)

Die Näherung gilt für  $B_i \gg B_l$ , d.h. für ein initiales Feld groß gegenüber dem lokalen Feld von typischerweise ein paar Gauß.



Abbildung 3.2: Spintemperaturen und Magnetisierungen im Verhältnis zu ihrem ursprünglichen Wert nach adiabatischer Entmagnetisierung für verschiedene lokale Felder:  $B_l = 0.2B_i$  durchgezogen,  $B_l = 0.05B_i$  lang gestrichelt und  $B_l = 0.01B_i$  kurz gestrichelt.

Abb. 3.2 zeigt die finalen Temperaturen und Magnetisierungen für verschiedene Stärken des lokalen Feldes. Die Achsenbeschriftung gilt für den Fall  $B_l = 0.2 B_i$ . Die Temperatur verhält sich linear für  $B_f \gg B_l$  und erreicht für kleine Werte des finalen Feldes  $B_f$  ihren Minimalwert von  $(B_l/B_i)\mathcal{T}_i$ . Die Magnetisierung verringert sich nur wenig für  $B_f \gg B_l$ , während sie für  $B_f \leq B_l$ immer schneller abfällt und unabhängig von der Stärke des lokalen Feldes bei  $B_f = 0$  verschwindet. Verfolgt man die Veränderung dieser Entmagnetisierungskurven für verschiedene Werte des lokalen Feldes, so fällt auf: Je kleiner dieses wird, desto länger verharrt die Magnetisierung bei ihrem anfänglichen Wert. Im Grenzübergang für  $B_l \rightarrow 0$  bleibt sie über den gesamten Bereich von  $B_f$  konstant, um bei  $B_f = 0$  plötzlich auf Null abzufallen. Dieser Fall entspricht natürlich keiner

echten physikalischen Situation, da auch bei hochgradiger Verdünnung des Spinsystems das lokale Feld nicht völlig verschwindet. Trotzdem ist es interessant zu sehen, was in diesem Grenzfall mit der Entropie geschieht. Ist  $B_l = 0$ , so ist diese ausschließlich durch das externe Feld und die Temperatur gegeben:

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Wartet man anschließend eine Zeit  $t > T_1$ , so stellt sich auch ein externes thermisches Gleichgewicht mit dem Gitter des Festkörpers ein, und abhängig von den Wärmekapazitäten des Zeemanreservoirs bzw. des Gitters führt dieser Vorgang zu einer tatsächlichen Erniedrigung der Probentemperatur! Adiabtische Entmagnetisierung wird verwandt, um sehr tiefe Temperaturen zu erzeugen.

$$S|_{B_l=0} = konst - \frac{C}{2} \frac{B_0^2}{T^2} = konst - \frac{1}{2C} M^2$$
 (3.23)

Die gesamte Ordnung des Systems wird durch die Magnetisierung bereitgestellt und Entropieerhaltung ist gleichbedeutend mit der Erhaltung der Magnetisierung in Übereinstimmung mit Abb. 3.2.

Diese Betrachtung erlaubt den Vergleich mit dem naiven Bild eines wechselwirkungsfreien Spinsystems:

• Der Übergang  $B_l \rightarrow 0$  zeigt, daß das Konzept einer die Magnetisierung bestimmenden Temperatur, die nicht mit der Umgebungstemperatur identisch sein muß, nicht an das Vorhandensein eines dipolaren Reservoirs gebunden ist:

Reduziert man das Magnetfeld eines ihm unterworfenen, gedachten Spinsystems ohne Dipolwechselwirkung in adiabatischer Weise, so hat dies die Konstanz der Entropie und damit nach Gl. (3.17) bzw. Gl. (3.23) eine Reduktion der Temperatur gemäß Gl. (3.21)

$$\mathcal{T}_f = \frac{B_f}{B_i} \mathcal{T}_i$$

zur Folge. Die Energie des Spinsystems wird dabei um den Betrag

$$\Delta E = E_f - E_i = -C \frac{B_f^2}{T_f} + C \frac{B_i^2}{T_i} = C \frac{B_i}{T_i} (B_i - B_f)$$

angehoben.

• Der Fall eines vernachlässigbaren lokalen Feldes kann auch vom naiven Standpunkt aus, d.h. ohne Einbeziehung einer Spintemperatur, korrekt behandelt werden. Von ihm aus gesehen bedeutet eine adiabatische Feldreduktion a priori eine Erhaltung der Magnetisierung, da dieser Prozess in einer Zeitspanne kurz gegenüber  $T_1$  ausgeführt wird, also

$$\Delta E = E_f - E_i = -M_i B_i + M_i B_f = M_i (B_i - B_f)$$

in Übereinstimmung mit dem obigen Ergebnis.

• In beiden Herangehensweisen erwartet man eine anschließende Abkühlung des Gitters. Im Bild der Spintemperatur erfolgt ein Temperaturangleich des 'warmen' Gitters ( $\mathcal{T}_L$ ) an das 'kalte' Spinsystem ( $\mathcal{T}_f$ ) unter Berücksichtigung der jeweiligen Wärmekapazitäten. Ist die gemeinsame Endtemperatur  $\mathcal{T}'_f$ , so lautet die Magnetisierung im Gleichgewicht mit dem Gitter:

$$M'_f = C \frac{B_f}{T'_f} \qquad , \qquad \mathcal{T}_f < \mathcal{T}_f' < \mathcal{T}_L$$

Im naiven Bild zerfällt die Magnetisierung im Laufe der Zeit infolge der Spin-Gitter-Relaxation auf den obigen Wert. Hierzu ist Energie notwendig, die dem Gitter in Form von Wärme entzogen wird. Die Konstanz der Entropie sorgt aber nicht nur für eine entsprechende Veränderung der Spintemperatur, sondern auch für die Reversibilität des adiabatischen Entmagnetisierungsvorgangs:

Auf diesen kann man eine adiabatische Remagnetisierung folgen lassen, die dann bis auf geringe Verluste durch den endlichen Wert der longitudinalen Relaxationszeit bzw. durch eine nicht vollständige Ergodizität (s.u.) die Magnetisierung wiederherstellt. Dabei ist die Reversibilität, also die Erhaltung der Entropie, nicht davon abhängig, ob das Magnetfeld zwischenzeitlich völlig abgeschaltet oder nur auf einen geringen Wert reduziert war. Wenn sich aber die Entropie als Maß für die Ordnung eines Systems während einer adiabatischen Feldreduktion nicht ändert, stellt sich die Frage, wohin diese Ordnung für den Fall  $B_f = 0$  'verschwunden' ist. Die einzige mögliche Antwort darauf ist, daß sie in einen Zustand erhöhter Ordnung des dipolaren Systems übergegangen sein muß. Daß dieser Vorgang gleichbedeutend mit einer Temperaturerniedrigung des dipolaren Reservoirs ist, zeigt folgendes, besonders prägnantes Beispiel:

Ein zunächst magnetfeldfreies Spinsystem, das sich anfänglich im inneren und äußeren thermischen Gleichgewicht  $(t \gg T_1)$  mit der Gitter-Temperatur  $\mathcal{T}_L$  befunden hat, zeigt durch adiabatisches Einschalten eines Feldes auf den Endwert  $B_f$  eine Magnetisierung, die sich praktisch sofort, d.h. in einer Zeit kurz gegenüber der üblichen Spin-Gitter-Relaxationszeit aufbaut. Auch hierfür liefert die Theorie ein quantitatives Ergebnis auf der Grundlage der Entropiekonstanz. Mit  $\mathcal{T}_i = \mathcal{T}_L$  und  $B_i = B_l$  liefert die Rechnung

$$M_f = C \frac{B_l}{\mathcal{T}_L} \left( \frac{B_f^2}{B_f^2 + B_l^2} \right) \simeq C \frac{B_l}{\mathcal{T}_L} \quad ,$$

also die Gleichgewichtsmagnetisierung, die ein Spinsystem bei der Gittertemperatur  $\mathcal{T}_L$  unter einem Magnetfeld erreichen würde, das die Stärke des lokalen Feldes besitzt. Dies zeigt explizit, daß durch die reine Abkühlung des dipolaren Reservoirs eine Ordnung erzeugt wird, die sich unter dem Einfluß eines externen Magnetfelds als Magnetisierung manifestiert.

Die vollständige adiabatische Entmagnetisierung  $(B_f = 0)$  ist also nur im Rahmen der Spintemperaturtheorie unter Einbeziehung einer dipolaren Wechselwirkung konsistent behandelbar. Die bei diesem Vorgang beobachtete Konstanz der Entropie bis hinunter zu verschwindendem Magnetfeld wird durch das von der Dipolwechselwirkung gebildete Energiereservoir sichergestellt. Seine Wärmekapazität ist unabhängig vom externen Feld durch die Stärke des lokalen Feldes gegeben. Es ist damit in der Lage, die Ordnung des Systems, die bei hohem Feld  $(B \gg B_l)$  durch die Magnetisierung gegeben ist, bei schwachem Feld  $(B \ll B_l)$  und somit für  $M \to 0$ , in sich aufzunehmen.

Vor dem Hintergrund dieser Betrachtungen ist es sinnvoll, das Problem der nur näherungsweise vorhandenen Ergodizität im Bereich hoher Felder nocheinmal anzusprechen:

Solange das Feld so hoch ist, daß die Gesamtenergie in etwa der Zeemanenergie entspricht, also  $B \gg B_l$ gilt, ist die Entropie in guter Näherung durch (3.23) gegeben. Ihre Erhaltung ist somit durch die Konstanz der Magnetisierung gewährleistet. Erst bei Werten des Magnetfelds, die so niedrig sind, daß auch die Magnetisierung deutlich abnimmt, wird die Fähigkeit des dipolaren Reservoirs 'Ordnung zu speichern' wichtig. Dies wird möglich, sobald  $B < \tilde{B}$  ist. Ist das kritische Feld  $\tilde{B}$  also nur groß genug gegenüber  $B_l$ , d.h. groß genug gegenüber dem Wert des Magnetfelds, unterhalb dessen die Magnetisierung drastisch abfällt, ist auch die Entropie während des gesamten Prozesses näherungsweise erhalten und dieser damit fast vollständig reversibel.

#### 3.1.4 Adiabatische Entmagnetisierung im rotierenden Bezugssystem (ADRF)

Die im vorherigen Abschnitt betrachteten Phänomene einer Absenkung der Spintemperatur durch adiabatische Entmagnetisierung im Laborsystem, können ohne Einschränkungen in das mit der Frequenz  $\omega$  eines Hochfrequenzfelds rotierende Koordinatensystem übernommen werden. In diesem System ist das auf den Spin einwirkende Magnetfeld in z-Richtung um den Betrag  $\omega/\gamma$  geringer als das äußere Feld. Das gesamte, effektive Magnetfeld  $\vec{B}_e$  im RK ist durch die vektorielle Addition dieses abgeschwächten Feldes mit der (im RK statischen) HF-Feldamplitude  $B_1$  gegeben. Siehe Gl. (2.12) und Abb. 2.2 (a). Eine adiabatische Entmagnetisierung kann dann wie folgt stattfinden: Zunächst befinde sich das Spinsystem wiederum im internen und externen Gleichgewicht mit der Gittertemperatur bei gegebenem äußeren Feld  $B_0$ . Weit außerhalb der Resonanzbedingung  $(B_0 \gg \omega/\gamma)$  werde das HF-Feld der Stärke  $B_1$  angeschaltet und dessen Frequenz in Richtung der Resonanzbedingung verändert. Während dieses Vorgangs ist der Betrag der Magnetisierung durch Gl. (3.22) mit der Ersetzung  $B_f = B_e$ . Wegen des Vektorcharakters des Curie-Gesetzes gilt sogar

$$\vec{M} = C \frac{\vec{B}_e}{\mathcal{T}(B_e)} \simeq M_i \frac{\vec{B}_e}{\sqrt{B_e^2 + B_l^2}} ,$$
 (3.24)

d.h. die Magnetisierung zeigt immer in Richtung des effektiven Feldes.<sup>6</sup>  $\vec{M}$  bleibt also parallel zur z-Achse, solange  $B_e \gg B_1$ ,  $B_l$  und beginnt, sich mit Erreichen der Resonanzbedingung in Richtung der x'-Achse zu drehen. Auch entnimmt man Gl. (3.24) zusammen mit Abb. 3.2, daß der Betrag von  $\vec{M}$  bei diesem Vorgang näherungsweise konstant bleibt, falls  $B_1 \gg B_l$  gilt. Dann ist nämlich auch  $B_e \gg B_l$  für alle Werte von  $\omega$ . Unter diesen Umständen läßt sich die Magnetisierung also vollständig (d.h. unter Erhaltung ihres Betrages) in die x', y'-Ebene legen. Ist die Voraussetzung eines gegenüber dem lokalen Feld starken HF-Felds nicht gegeben, so wird zwar  $|\dot{M}|$  in der Nähe der Resonanz kleiner, man gewinnt aber den ursprünglichen Betrag zurück, wenn man sich nach An- oder Durchfahren der Resonanzbedingung wieder weit genug von ihr entfernt hat. Wird die Resonanz komplett durchfahren, d.h. startet man z.B. mit  $\omega \ll \omega_0$  und variiert die Frequenz adiabatisch, bis man  $\omega \gg \omega_0$  erreicht hat, so zeigt das effektive Feld im Endzustand in die dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzte Richtung und die Magnetisierung ist verlustfrei in einen Zustand antiparallel zu ihm übergegangen.<sup>7</sup>. Hält man aber den Vorgang exakt in der Resonanz an und verringert  $B_1$  daraufhin adiabatisch bis zum völligen Verschwinden, so ist – wiederum aufgrund des Curie-Gesetzes – auch die Magnetisierung gleich Null, und die gesamte Ordnung des Zeeman-Systems wurde in eine Ordnung des dipolaren Systems überführt, genau wie im Fall der adiabatischen Entmagnetisierung im Laborsystem.

Im ADRF-Experiment wird also die maximale Kühlung der Spinsystems durch das Aufeinanderfolgen zweier Entmagnetisierungsprozesse erreicht:

 Adiabatische Erniedrigung der z-Komponente des effektiven Feldes durch Anfahren der Resonanzfrequenz: Das effektive Feld wird dadurch in die Ebene senkrecht zum äußeren Feld gelegt.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Dafür ist es natürlich notwendig, das System als vom Gitter entkoppelt zu betrachten, das entsprechende Experiment also in einer Zeit kurz gegenüber  $T_1$  durchzuführen. Was passiert, wenn man diese Voraussetzung fallen läßt, wird im nächsten Abschnitt untersucht.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Diese wichtige Technik der Polarisationsumkehr nennt man Adiabatic Fast Passage (AFP)

2. Weitere Verringerung des effektiven Feldes durch Reduzierung der HF-Feldstärke bis zu ihrem Verschwinden.

Die minimal erreichbare Spintemperatur und damit auch die Temperatur des dipolaren Reservoirs ist wie im Fall der Entmagnetisierung im Laborsystem durch den Ausdruck (3.21) gegeben. Der Grad der Unterkühlung hängt sowohl von der Stärke des lokalen als auch von der des anfänglichen, effektiven Magnetfelds ab. Die finale Spintemperatur ist insbesondere umso kleiner, je schwächer das lokale Feld, also die dipolare Wechselwirkung im Festkörper ist.<sup>8</sup>

Bevor im folgenden Abschnitt die kontinuierliche Kühlung des Spinsystems unter Berücksichtigung der Spin-Gitter-Kopplung betrachtet wird, ist es nützlich, nocheinmal zum Bild der quasikontinuierlichen Energiebänder, die durch die dipolare Wechselwirkung entstehen, zurückzukehren. Man kann sich eine geradezu mechanisch funktionierende Vorstellung davon machen, wie sich die Spintemperatur während der Absenkung des Magnetfelds, sei es des statischen im LS oder des effektiven im RK, verändert.



Abbildung 3.3: Ein 'mechanisches Modell' eines Zwei-Niveau-Systems unter adiabatischer Magnetfeldreduktion. Zeeman- und Dipolenergie befinden sich miteinander im Gleichgewicht, beschrieben durch die lineare Verteilungsfunktion  $1 - \mathcal{H}/k\mathcal{T}$  im Hochtemperaturlimit: (a) Ausgangssituation bei der Temperatur  $\mathcal{T}_a$  im Feld  $B_0$ . Die Zeemanniveaus befinden sich bei der Energie  $\pm E_0$ . (b) Das Magnetfeld wurde auf rund die Hälfte des Ausgangswertes verringert, während es in (c) etwa den Wert des lokalen Feldes erreicht hat.

Abbildung 3.3 (a) zeigt ein Zwei-Niveau-System unter einem äußeren Feld der Stärke  $B_0$  mit den Zeemanenergien  $\pm E_0$ . Dies entspricht exakt der schon in Abb. 3.1 illustrierten Situation. Man denke sich die durch die Dichtematrix in Hochtemperaturnäherung gegebene Gerade der Form

$$Z \sigma \simeq 1 - \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{kT} = 1 + C \frac{B_e^2 + B_l^2}{kT^2}$$

an den Enden der Energiebänder 'dreh- und verschiebbar aufgehängt'. Wird das effektive Feld  $B_e$  adiabatisch verringert, so sinkt die Energiedifferenz zwischen beiden Niveaus gemäß

$$\Delta E = \hbar \gamma B_e$$

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Beide Abhängigkeiten geben schon hier einen 'Vorgeschmack' auf die Bedingungen, unter denen in einem Experiment zur dynamischen Kernspin-Polarisation die Unterkühlung des (elektronischen) dipolaren Reservoirs optimiert werden kann.
Solange  $B_e \gg B_l$  gilt, bleibt die Magnetisierung und damit die Besetzungszahldifferenz zwischen den Niveaus erhalten. Schiebt man diese also in Gedanken zusammen, so neigt sich die oben definierte Gerade immer mehr. Ihre Neigung ist ein Maß für die fortschreitende Temperaturabnahme. Je niedriger das effektive Feld wird, desto stärker werden auch die Energiebänder 'abgeschrägt', d.h. die dipolare Ordnung erhöht. In Abb. 3.3 (c) hat das effektive Feld die Größe des lokalen erreicht, die Bänder beginnen zu überlappen und die niedrigst mögliche Temperatur ist erreicht. Das 'mechanische' Modell stößt hier an seine Grenzen, da die Magnetisierung für Felder kleiner als das lokale stark absinkt. Da die Gesamtenergie

$$E = -C \frac{B_e^2 + B_l^2}{\mathcal{T}}$$

aufgrund der Erhaltung der Entropie im selben Maße abnimmt wie die Temperatur, bleibt die Verteilungsfunktion unverändert und es ist

$$1 - \frac{\langle \mathcal{H} \rangle_a}{\mathcal{T}_a} = 1 - \frac{\langle \mathcal{H} \rangle_b}{\mathcal{T}_b} = 1 - \frac{\langle \mathcal{H} \rangle_c}{\mathcal{T}_c}$$

## 3.1.5 Redfields Idee der unterschiedlichen 'transversalen' Relaxationszeiten

Ein Angleich des Systems mit dem Gitter wurde bisher nur als gegeben angenommen, wenn eine definierte Ausgangssituation für die betrachteten Vorgänge nötig war, während diese selbst auf der Voraussetzung einer Isolation des Systems von seiner Umgebung beruhten. Dies kann in reellen Experimenten dadurch erreicht werden, daß die Zeitskala, auf der sie stattfinden, kurz gegenüber der Spin-Gitter-Relaxationszeit gehalten wird. Oftmals hat man es aber mit stationären Bedingungen, also mit Vorgängen, die auf einer Zeitskala lang gegenüber  $T_1$  stattfinden, zu tun. Beispiele hierfür sind Resonanzexperimente, in denen die Resonanzbedingung langsam durchfahren wird, oder aber auch der Prozess der dynamischen Kernspin-Polarisation. Das Energiereservoir des Spinsystems steht dann via Spin-Phonon-Wechselwirkung mit dem Gitter des Festkörpers und über dieses mit einem äußeren Wärmebad in Kontakt. Wegen der 'unendlichen hohen' Wärmekapazität dieses Bades nimmt das Spinsystem nach einer Zeit  $T_D$  (dipolare Relaxationszeit), die mit  $T_1$  vergleichbar ist, die Temperatur  $\mathcal{T}_L$  des Gitters an. Dies gilt natürlich nur ohne eine zeitabhängige Störung, d.h. nur wenn der Hamiltonoperator im Laborsystem zeitunabhängig ist. Wird dagegen ein HF-Feld kontinuierlich in der Nähe der Resonanzbedingung appliziert, so wird die Spintemperatur einen dynamischen Gleichgewichtszustand einnehmen, der einem Kompromiss zwischen der Kühlung durch das HF-Feld und der Heizung durch das Gitter entspricht. Bei welchem Wert sich dieses Gleichgewicht einstellen wird, hängt nicht nur von der relaxationsfreien (internen) Gleichgewichtstemperatur und der Temperatur des Gitters ab, sondern auch von den Zeitkonstanten der Kühlung einerseits bzw. der Heizung andererseits. Dieser Wert wird umso näher am internen Gleichgewichtswert liegen, je größer das Verhältnis aus HF-Übergangsrate zu dipolarer Relaxationsrate ist. Im Sinne einer Maximierung dieses Verhältnisses muß daher die Sättigungsbedingung  $WT_1 \gg 1$ der klassischen magnetischen Resonanztheorie erfüllt sein (Maximierung der HF-Übergangsrate). Zusätzlich zu dieser Bedingung ist es auch im stationären Fall wichtig, daß die internen Angleichprozesse wesentlich schneller als die externen ablaufen. Es hat also nach wie vor  $T_2 \ll T_1$  zu gelten, so daß man von einem Zustand internen Gleichgewichts und daher von einer das System beschreibenden Temperatur ausgehen kann, welche dann von der Temperatur des Gitters nur noch mehr oder weniger stark in ihrem Wert beeinflußt wird. Die Berücksichtigung der Relaxationsprozesse

geschieht genau wie im Fall der Bloch-Theorie durch Annahme eines exponentiellen Verhaltens. Im RK gelte

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = \frac{M_0 - M_z}{T_Z}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{u}{T'_Z}$$

$$\frac{\partial \langle \mathcal{H}_D^0 \rangle}{\partial t} = \frac{\langle \mathcal{H}_D^0 \rangle_L - \langle \mathcal{H}_D^0 \rangle}{T_D} , \qquad (3.25)$$

wobei aber nur diejenigen Größen berücksichtigt sind, deren Relaxation über einen Energieaustausch mit dem Gitter ablaufen.<sup>9</sup> Während der Relaxationsterm für die z-Komponente der Magnetisierung unverändert aus der Bloch-Theorie übernommen werden kann, wird nun angenommen, daß der Zerfall der x-Komponente nicht in der Zeit  $T_2$ , sondern in einer Zeit  $T'_Z$  abläuft, die in ihrer Größe mit  $T_Z$  vergleichbar ist. Die Notwendigkeit dieser Annahme beruht auf der Tatsache, daß nicht nur die z-, sondern auch die x-Komponente eine Magnetisierung entlang eines Magnetfelds, letztere nämlich entlang des HF-Felds, darstellt. Befindet man sich z.B. in Resonanz, d.h. ist das effektive in z-Richtung wirkende Magnetfeld  $b_0 := B_0 - \omega/\gamma = 0$ , so liegt  $\vec{M}$  parallel zur x'-Achse und die Relaxation von  $\vec{M}$  muß als longitudinal bezüglich  $\vec{B}_1 = B_1 \vec{ex'}$  angesehen werden. Die entsprechende Relaxationszeit ist damit ebenfalls eine longitudinale, d.h. sie ist genauso wie  $T_Z$ mit einem Energietransfer zum Gitter verknüpft.<sup>10</sup> Zu den Größen, die während ihrer Relaxation einen Energieaustausch mit dem Gitter erfordern, gehört auch die dipolare Energie, die in einer ebenfalls mit  $T_Z$  vergleichbaren Zeit  $T_D$  ihren Gleichgewichtswert  $\langle \mathcal{H}_D^0 \rangle_L$  einnimmt. Dagegen bleibt die Magnetisierung v entlang der y'-Achse unberücksichtigt, da deren Zerfall ausschließlich durch interne Prozesse stattfindet, deren Energiebilanz ausgeglichen ist.

Man erhält eine Bewegungsgleichung, die den Angleich der Spintemperatur  $\mathcal{T}$  an ihren Gleichgewichtswert  $\mathcal{T}_{eq}$  beschreibt, wenn man die Änderung der Gesamtenergie

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B}_e + \langle \mathcal{H}_D^0 \rangle = -C \frac{B_e^2 + B_l^2}{\mathcal{T}} \qquad (3.26)$$

verursacht durch die Variationen der Größen (3.25)

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \left( -M_z \, b_0 - u \, B_1 + \langle \mathcal{H}_D^0 \rangle \right) = -b_0 \frac{\partial M_z}{\partial t} - B_1 \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathcal{H}_D^0 \rangle \tag{3.27}$$

mit ihrer Änderung, verursacht durch die Variation der Spintemperatur,

$$\frac{dE}{dt} = -C \left(B_e^2 + B_l^2\right) \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T}\right) = -C \left(b_0^2 + B_1^2 + B_l^2\right) \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T}\right)$$
(3.28)

 $<sup>{}^{9}</sup>T_{Z}$  ist mit der bisher benutzten Größe  $T_{1}$  gleichzusetzen. Im Folgenden wird von  $T_{Z}$  bzw.  $T_{D}$  die Rede sein, wenn sie voneinander unterschieden werden müssen. Da beide Relaxationszeiten von ähnlicher Größe sind, wird für sie gemeinsam das Symbol  $T_{1}$  weiterverwendet, sofern es sich um vergleichende Angaben mit anderen, stark verschiedenen Zeitkonstanten handelt.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Tatsächlich beobachtet man das sog. Spin-Locking, d.h. die Möglichkeit, die Magnetisierung nach einem exakt in Resonanz beendeten ADRF-Vorgang für eine Zeit vergleichbar mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit aufrecht erhalten zu können.

vergleicht. Berücksichtigt man, daß

$$M_0 = C \frac{B_0}{\mathcal{T}_L} , \qquad M_z = C \frac{b_0}{\mathcal{T}} , \qquad u = C \frac{B_1}{\mathcal{T}} , \qquad \langle \mathcal{H}_D^0 \rangle = -C \frac{B_l^2}{\mathcal{T}}$$
(3.29)

gilt und vernachlässigt  $\langle \mathcal{H}_D^0 \rangle_L$ , so ergibt sich für die Spintemperatur die Gleichung

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\mathcal{T}}\right) = \frac{1}{T_{SL}}\left(\frac{1}{\mathcal{T}_{eq}} - \frac{1}{\mathcal{T}}\right) \qquad , \tag{3.30}$$

welche äquivalent zu der Bewegungsgleichung

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{T_{SL}} \left( M_{eq} - M \right) \tag{3.31}$$

für den Betrag der Magnetisierung ist. Für die Spin-Gitter-Angleichzeit  $T_{SL}$  der Temperatur sowie deren Gleichgewichtswert  $\mathcal{T}_{eq}$  wurden die Abkürzungen

$$\frac{1}{T_{SL}} = \frac{b_0^2/T_Z + B_1^2/T_Z' + B_l^2/T_D}{b_0^2 + B_1^2 + B_l^2} \quad \text{sowie:} \quad \frac{1}{T_{eq}} = \frac{B_0 b_0}{\mathcal{T}_L T_Z} \left( b_0^2/T_Z + B_1^2/T_Z' + B_l^2/T_D \right)^{-1}$$
(3.32)

verwendet. Man sieht, daß beide Größen Funktionen des effektiven Magnetfelds  $b_0$  in z-Richutng, also der Frequenzdifferenz bezüglich der Resonanzmitte, sind. Während sich der Gleichgewichtswert der inversen Spintemperatur  $1/\mathcal{T}_{eq}$  umso schneller einstellt, je kürzer alle drei Relaxationszeiten sind, wird sein Betrag umso größer, je kleiner das Verhältnis von Zeeman- zu Dipolrelaxationszeit  $T_Z/T_D$  ist. Insbesondere

(a) verschwindet die Magnetisierung

$$\vec{M}_{eq} = C \, \frac{1}{\mathcal{T}_{eq}} \, \vec{B}_e$$

nur exakt in Resonanz, ihr Betrag bezüglich der Richtung von  $\vec{B}_e$  ist positiv für  $b_0 > 0$  und negativ für  $b_0 < 0$ , wobei

(b) dieser Vorzeichenwechsel von einem Vorzeichenwechsel der Spintemperatur  $\mathcal{T}_{eq}$  verursacht wird.

Bedenkt man also, daß das Vorzeichen von M durch die Projektion von  $\vec{M}$  auf die Richtung des effektiven Magnetfelds bestimmt wird, so wird klar, daß ein negativer Betrag der Spintemperatur und damit der Magnetisierung nichts anderes bedeutet, als daß diese antiparallel zum effektiven Feld ausgerichtet ist. Bezüglich der z-Richtung ist  $\vec{M}$  nach wie vor positiv. Hierin unterscheidet sich die Kühlung durch kontinuierliche HF-Einstrahlung von derjeigen, die durch einen ADRF-Prozess erreicht wird. Während im letzteren Fall die Magnetisierung auch dem Betrage nach immer parallel zum effektiven Feld bleibt, ist es im Fall der kontinuierlichen Kühlung die Spin-Gitter-Wechselwirkung, welche vermittels der Relaxation der Zeemanenergie die Magnetisierung in die Richtung des externen Feldes zwingt. Wegen der vektoriell gültigen Form des Curie-Gesetzes und der Tatsache, daß das effektive Feld je nach Frequenz jede Orientierung in der x', z-Ebene einnehmen kann, ist  $\vec{M}$  zwar der Richtung, aber nicht notwendigerweise dem Betrage nach parallel zum effektiven Feld. Abb. 3.4 zeigt die Verhältnisse für (a):  $\omega < \omega_0$ , (b):  $\omega = \omega_0$  und (c):  $\omega > \omega_0$ . Die Lage der Magnetisierung für den ungefähren Resonanzfall  $\omega - \omega_0 = \pm \epsilon$  wird durch den kurzen Doppelpfeil in (b) angedeutet.



Abbildung 3.4: Orientierung der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem unter Einfluß eines sättigenden HF-Felds im Bild der Spintemperatur-Theorie: (a)  $b_0 = B_0 - \omega/\gamma > 0$ :  $\vec{M}_{eq}$  parallel zu  $\vec{B}_e$ , (b)  $b_0 = 0$ :  $\vec{M}_{eq} = \vec{0}$ , (c)  $b_0 < 0$ :  $\vec{M}_{eq}$  antiparallel zu  $\vec{B}_e$ .

Die Spin-Gitter-Wechselwirkung hat aber noch einen anderen, fast paradox zu nennenden Effekt: Zum einen ist sie für den Ausgleich der durch das HF-Feld verursachten Verringerung der Magnetisierung verantwortlich, indem die z-Komponente der Magnetisierung über die Relaxation der Zeemanenergie ihren Gleichgewichtswert mit dem Gitter anzunehmen sucht. Die Spin-Gitter-Wechselwirkung liefert also den 'Magnetisierungsnachschub' und hält damit eine gewisse Ordnung des Zeeman-Systems aufrecht. Andererseits begrenzt sie aber auch die minimal erreichbare Spintemperatur, da sie ebenfalls einen Energieaustausch zwischen dem 'kalten Dipolreservoir' und dem 'warmen Gitter' ermöglicht. Das Gleichgewicht in diesen gegeneinanderarbeitenden Prozessen wird also tatsächlich durch das Verhältnis der entsprechenden Relaxationszeiten  $T_Z/T_D$  entscheidend mitbestimmt.

# 3.2 Die Sättigungstheorie nach Provotorov

Mit den bisherigen theoretischen Grundlagen lassen sich die zwei folgenden Extremsituationen der HF-Bestrahlung eines Spinsystems in einem Festkörper beschreiben.

- 1. Das HF-Feld ist so schwach ( $WT_1 \ll 1$ ), daß die Besetzungsverhältnisse der Niveaus kaum verändert werden. Die Form der Resonanzlinie ist durch die ungestörten Besetzungszahldifferenzen gegeben. Es gilt insbesondere  $v \sim g(\omega)$  mit der Linienformfunktion  $g(\omega)$ .
- 2. Das HF-Feld ist so stark ( $WT_1 \gg 1$ ), daß sich das Spinsystem in einem Zustand internen Gleichgweichts, charakterisiert durch eine Spintemperatur im rotierenden Koordinatensystem, befindet. Das Absorptionssignal verschwindet identisch, obwohl die Magnetisierung bis auf den Fall der exakten Resonanz ungleich Null ist.

Den zweiten Punkt entnimmt man am einfachsten der Tatsache, daß im Zustand internen Gleichgewichts die Magnetisierung entlang des effektiven Feldes gerichtet ist, welches selbst keine Komponente in y'-Richtung des RK besitzt. Das Absorptionssignal ist aber per definitionem die um  $\pi/2$  gegenüber  $\vec{B_1} = B_1 \vec{e_x}'$  phasenverschobene Magnetisierungskomponente.

Mit der Sättigungstheorie nach Provotorov wird es möglich werden, auch den dazwischenliegenden Bereich der 'partiellen' Sättigung zu erfassen, in dem die durch das HF-Feld induzierten Übergänge mit einer ähnlichen Rate wie die Spin-Gitter-Relaxationsprozesse ablaufen. Die grundlegenden Gleichungen dieser Theorie sind die *Provotorov-Gleichungen*, die die Entwicklung der Temperatur des Zeemanreservoirs einerseits und des dipolaren Reservoirs andererseits im rotierenden Koordinatensystem beschreiben. Es wird also nicht wie bisher von einer einzigen, für das gesamte System gültigen Temperatur ausgegangen, sondern explizit berücksichtigt, daß aufgrund von Relaxationsprozessen Magnetisierung und dipolare Ordnung durch verschiedene Temperaturen bestimmt sein können. Der Zugang zu diesen Gleichungen erfolgt im Rahmen der vorliegenden Darstellung nicht durch Reproduktion der Ableitung nach Goldman [Gol70] S.77ff, obwohl diese diesbezüglich die Standardreferenz darstellt. Vielmehr wird ein Weg gewählt, der zwar sicher nicht als eine Alternative im Sinne einer strengen Ableitung gelten kann, dessen Verständnis aber aufgrund der Nähe zu den bisherigen Betrachtungen sehr viel leichter fällt.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst nocheinmal auf das vereinfachende Bild eines isolierten Spinsystems zurückgegriffen. Die so 'motivierten' Gleichungen werden dann im weiteren in Analogie zur Bloch'schen Vorgehensweise durch phänomenologische Relaxationsterme erweitert, die die Ankopplung des Zeeman- und des Dipolreservoirs an das Gitter mit je einer longitudinalen Relaxationszeit berücksichtigen. Die stationären Lösungen dieser Gleichungen werden benutzt, um Absorptionsund Dispersionssignale sowohl im stationären, als auch im Fall eines modulierten externen Magnetfelds zu gewinnen. Aber auch hier wird im Sinne einer einfacheren Nachvollziehbarkeit so weit wie möglich auf komplizierte Rechnungen verzichtet und versucht, die entsprechenden Größen unter Ausnutzung der Zusammenhänge der klassischen Resonanztheorie zu gewinnen. Für ein tieferes Verständnis der zugrundeliegenden Theorie der Resonanzsignale im Bild der Spintemperatur-Theorie wird auf die Monographie [Gol70] sowie auf die Publikation [Gol64] verwiesen.

Auf Grundlage der theoretischen Ausdrücke für die Resonanzsignale lassen sich die Sättigungskurven, d.h. die Funktionen, die Signalamplitude und -breite in Abhängigkeit von der Stärke des applizierten HF-Felds beschreiben, näherungsweise bestimmen und mit dem Experiment vergleichen. Das experimentell untersuchte System ist allerdings kein System aus Kernspins, so wie es als Modellfall für alle bisherigen theoretischen Überlegungen benutzt wurde, sondern besteht aus strahleninduzierten paramagnetischen Fehlstellen in einem Ionenkristall, dem Lithiumdeuterid (<sup>6</sup>LiD). Die Konzentration der *F-Zentren* ist hierbei so hoch (ca.  $2 \cdot 10^{19} \, cm^{-3}$ ), daß die dipolare Wechselwirkungsenergie in einer Größenordnung liegt, wie sie auch unter Kernspins im dort üblichen Abstand von wenigen Å auftritt. Obwohl die Form des Absorptionssignals bei kleinem HF-Feld durch Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung des F-Zentrums mit den benachbarten Kernspins gegeben ist, beobachtet man im Bereich stärkerer Felder ( $WT_1 \geq 1$ ) eine Veränderung der Signalform, wie sie für Systeme charakteristisch ist, deren Resonanzlinienform durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmt wird. Das Verhalten dieses elektronischen Systems kann – zumindest qualitativ – mit Hilfe der Spintemperatur-Theorie erklärt werden.

# 3.2.1 Die Provotorov-Gleichungen im isolierten System

### Störungstheoretische Annahmen

Der Hamiltonoperator eines Spinsystems, das den Einflüssen sowohl eines hohen Magnetfelds  $(B_0 \gg B_l)$  als auch eines HF-Felds der Frequenz  $\omega$  unterliegt, lautet im mitrotierenden Koordinatensystem

$$\mathcal{H}' = -\hbar\Delta I_z + \mathcal{H}_D^0 - \hbar\omega_1 I_x \quad , \qquad (3.33)$$

wobei

$$\Delta = (\omega_0 - \omega) = \gamma (B_0 - \omega/\gamma) = \gamma b_0$$

den Frequenzabstand zur Resonanzfrequenz, und  $\mathcal{H}_D^0$  den säkularen Anteil des Dipoloperators (3.18) bezeichnet.  $\Delta$  ist somit größer Null für Frequenzen unterhalb und kleiner Null für Frequenzen oberhalb der Resonanzfrequenz. Für die weitere Vorgehensweise ist es wichtig, den mit dem HF-Feld verknüpften Teil des Hamiltonoperators als Störung auffassen zu können, d.h. dieser muß klein sein im Vergleich zu den Energien des Systems sowohl bezüglich des effektiven Magnetfelds als auch bezüglich der dipolaren Wechselwirkung. Mit der lokalen Frequenz

$$D = \gamma B_l \quad \text{wobei} \quad B_l^2 = \frac{tr[(\mathcal{H}_D^0)^2]}{\hbar^2 \gamma^2 tr(I_z^2)}$$
(3.34)

bedeutet dies

$$\omega_1 \ll D$$
 sowie  $\omega_1 \ll \Delta$  (3.35)

Während die Sättigungsbedingung  $WT_1 \gg 1$  in Festkörpern auch schon für Feldstärken  $B_1$ , die klein im Vergleich zum lokalen Feld sind, erfüllt werden kann, und die erste Bedingung daher keine weitere Einschränkung bedeutet, verbietet die zweite Bedingung zunächst die Behandlung des Problems nahe der Resonanzbedingung.<sup>11</sup> Wegen der Bedingungen (3.35) läßt sich der Hamiltonoperator (3.33) in einen Hauptanteil

$$\mathcal{H}_0' = -\hbar\Delta I_z + \mathcal{H}_D^0 = \mathcal{H}_z' + \mathcal{H}_d^0$$
(3.36)

und einen Störterm

$$\mathcal{H}_1' = -\hbar\omega_1 I_x \tag{3.37}$$

aufspalten, so daß  $\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_0 + \mathcal{H}'_1$  ist. Die Lösungen von  $\mathcal{H}'$  sind dann näherungsweise durch die Lösungen des ungestörten Anteils  $\mathcal{H}'_0$  gegeben, so daß die Dichtematrix in Hochtemperaturnäherung

$$\sigma = \frac{1}{Z} \left( 1 + \alpha' \Delta I_z - \frac{\beta}{\hbar} \mathcal{H}_D^0 \right) = \frac{1}{Z} \left( 1 + (\alpha' - \beta) \Delta I_z - \frac{\beta}{\hbar} \mathcal{H}_0' \right)$$
(3.38)

lautet.  $\alpha'$  und  $\beta$  sind die sog. 'inversen Spintemperaturen im rotierenden Koordinatensystem', definiert durch

$$\alpha' = \frac{\hbar}{kT'_Z} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{\hbar}{kT_{SS}}$$
(3.39)

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Es wird sich zeigen, daß auch diese Bedingung keine ernsthafte Einschränkung für die Allgemeingültigkeit der Lösungen darstellt.

Zur Notation: Formal wird die Transformation der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi$$

in das RK vollzogen, indem die Zeitabhängigkeit des Hamilton-Operators

$$\mathcal{H} = -\hbar[\omega_0 I_z - \omega_1 e^{-i\omega_z t I_z} I_x e^{i\omega_z t I_z}] + \mathcal{H}_D^0$$

auf die Zustände im RK

 $\psi' = e^{i\omega_z t I_z} \psi$ 

'abgewälzt' wird. Wegen der Vertauschbarkeit von  $\mathcal{H}_Z$  und  $\mathcal{H}_D^0$  mit  $I_z$  lautet damit die Schrödinger-Gleichung im RK

$$i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} = \underbrace{\left(-\hbar \left[\left(\omega_0 + \omega_z\right)I_z + \omega_1 I_x\right] + \mathcal{H}_D^0\right)}_{\mathcal{H}'}\psi'$$

wobei  $\omega_z = \vec{\omega} \cdot \vec{e}_z = -\omega$  der Betrag der Winkelgeschwindigkeit  $\vec{\omega}$  ist.<sup>12</sup> Aus dem Zeeman-Hamiltonoperator im Laborsystem (LS)  $\mathcal{H}_Z = -\hbar\omega_0 I_z$  wird also beim Übergang ins RK  $\mathcal{H}'_Z = -\hbar\Delta I_z$ . Wegen der Unabhängigkeit der Besetzungszahlwahrscheinlichkeiten und damit der Dichtematrix vom Bezugssystem ist  $\alpha' \mathcal{H}'_Z = \alpha \mathcal{H}_Z$ . Somit berechnet sich die Zeemantemperatur im RK aus derjenigen im LS durch

$$\alpha' = \frac{\omega_0}{\Delta} \alpha \qquad , \tag{3.40}$$

für den Erwartungswert von  $I_z$  gilt daher

$$\langle I_z \rangle = \frac{M_z}{N\hbar\gamma} = \alpha \,\omega_0 \left(\frac{tr(I_z^2)}{Z}\right) = \alpha' \Delta \left(\frac{tr(I_z^2)}{Z}\right) \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\langle I_z \rangle}{\langle I_L \rangle} = \frac{\alpha'}{\alpha'_L} \qquad (3.41)$$

Der säkulare Dipolanteil  $\mathcal{H}_D^0$  behält dagegen seine ursprüngliche Form bei, so daß nicht zwischen einer Spin-Spin-Temperatur im LS und einer im RK unterscheiden werden muß. Da aber im weiteren die Zeemantemperatur im Laborsystem nicht mehr explizit auftaucht, wird  $\alpha'$  in  $\alpha$  umbenannt.

Die Tatsache, daß die Störung mit keinem der beiden Anteile von  $\mathcal{H}'_0$  vertauscht, führt zu einer Mischung zwischen  $\mathcal{H}'_Z$  und  $\mathcal{H}^0_D$  und damit letztlich zu einem Angleich der beiden Temperaturen. Schreibt man die Dichtematrix so wie im zweiten Teil von Gl. (3.38), dann führt dieser Angleich zu einem besonders einfachen Ausdruck für  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{1}{Z} \left( 1 - \frac{\beta}{\hbar} \mathcal{H}'_0 \right)$$

Das System wird durch nur noch eine Temperatur bezüglich der Summe von Zeeman- und Dipolenergie beschrieben.

 $<sup>^{12}</sup>$ Siehe hierzu auch den Übergang von Gl. (2.11) nach Gl. (2.12).

## Motivation der Provotorov-Gleichungen

Für den nun folgenden Zugang zu den Provotorov-Gleichungen gelte zusätzlich zu den oben erwähnten Annahmen:

- (A) Die z-Komponente der Magnetisierung relaxiere nach Anschalten eines HF-Felds exponentiell gegen einen Gleichgewichtswert.
- (B) Während einer Zeitspanne  $t \ll 1/W$  nach Einschalten der Störung gelte die im Abschnitt 2.2 störungstheoretisch abgeleitete Angleichrate  $1/\tau = -2W$  (für  $T_1 \to \infty$ ).
- (C) In dem Zeitraum, den das System zum Aufbau des internen Gleichgewichts benötigt, sei die Gesamtenergie im RK erhalten.

Annahme (C), also die Energieerhaltung, kann man gleich in mehrfacher Hinsicht ausnutzen:

Es ist unter Berücksichtigung von  $\langle E \rangle = tr(\sigma \mathcal{H}'_0)$  und des Ausdrucks für die Dichtematrix (3.38)

$$E \equiv const = -\hbar \left(\frac{trI_z^2}{Z}\right) \left(\alpha \,\Delta^2 + \beta \,D^2\right) =: -\hbar \,NA \left(\alpha \,\Delta^2 + \beta \,D^2\right)$$
(3.42)

1. Umformung nach  $\beta$  ergibt

$$\beta = -\left(\frac{E}{\hbar N A D^2} + \alpha \frac{\Delta^2}{D^2}\right) \tag{3.43}$$

2. Gleichsetzen der Energie im Anfangs- und Endzustand

$$E = -\hbar NA \left(\alpha_i \,\Delta^2 + \beta_i \,D^2\right) \stackrel{!}{=} -\hbar NA \,\alpha_{eq} \left(\Delta^2 + D^2\right) \tag{3.44}$$

ergibt die Gleichgewichtstemperatur

$$\alpha_{eq} = \beta_{eq} = \frac{\alpha_i \Delta^2 + \beta_i D^2}{\Delta^2 + D^2} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\alpha_i - \alpha_{eq}}{\alpha_i} = \left(1 - \frac{\beta_i}{\alpha_i}\right) \frac{D^2}{\Delta^2 + D^2} \qquad . \tag{3.45}$$

3. Durch Nullsetzen der zeitlichen Ableitung von Eerhält man die Änderung von  $\beta$  in Abhängigkeit von derjenigen von  $\alpha$ 

$$\frac{dE}{dt} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{d\beta}{dt} = -\frac{\Delta^2}{D^2}\frac{d\alpha}{dt} \qquad . \tag{3.46}$$

Annahme (A) ist gleichbedeutend mit der Bewegungsgleichung für  $M_z$ 

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{1}{T_m} \left( M_z - M_{z,eq} \right) \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{T_m} \left( \alpha - \alpha_{eq} \right) \tag{3.47}$$

Aus Annahme (B) folgt für die Änderung von  $\alpha$  direkt nach Einschalten der Störung

$$\left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{t=0} = -\frac{1}{T_m} \left( \alpha_i - \alpha_{eq} \right) \stackrel{!}{=} -2W \alpha_i \quad , \qquad (3.48)$$

d.h. für die Angleichrate

$$\frac{1}{T_m} = 2W \frac{\alpha_i}{\alpha_i - \alpha_{eq}} \stackrel{(3.45)}{=} 2W \left(1 - \frac{\beta_i}{\alpha_i}\right)^{-1} \frac{\Delta^2 + D^2}{D^2} \quad , \tag{3.49}$$

so daß, eingesetzt in Gl. (3.47),

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{2W}{1-\beta_i/\alpha_i} \left(\frac{\Delta^2 + D^2}{D^2}\right) (\alpha - \alpha_{eq})$$

$$\stackrel{(3.44)}{=} -\frac{2W}{1-\beta_i/\alpha_i} \left(\frac{\Delta^2 + D^2}{D^2}\right) \left(\alpha + \frac{E}{\hbar N A (\Delta^2 + D^2)}\right)$$

$$= -\frac{2W}{1-\beta_i/\alpha_i} \left(\alpha + \frac{E}{\hbar N A D^2} + \frac{\Delta^2}{D^2}\alpha\right)$$
(3.50)

gilt. Mit Hilfe von (3.43) und (3.46) erhält man die Provotorov-Gleichungen für ein vom Gitter isoliertes System

$$\frac{d\alpha}{dt} = -2W(\alpha - \beta) \tag{3.51}$$

$$\frac{d\beta}{dt} = 2W \frac{\Delta^2}{D^2} (\alpha - \beta) \qquad , \qquad (3.52)$$

wenn man das Verhältnis der anfänglichen Temperaturen im RK  $(\beta_i/\alpha_i)$  vernachlässigt:

$$\frac{\beta_i}{\alpha_i} = \frac{\beta_L}{(\omega_0/\Delta)\beta_L} = \frac{\Delta}{\omega_0} \ll 1 \qquad (3.53)$$

Hierbei wird davon ausgegangen, daß sich das System vor dem Einschalten der Störung eine Zeit  $t \gg T_1$  unter dem Einfluß der Gittertemperatur  $\mathcal{T}_L$  in einem starken Feld befunden hat.

Natürlich ist das Problem durch die Einführung von  $\beta$  in die Bewegungsgleichung von  $\alpha$  künstlich verkompliziert worden, da durch (3.50) und die Energieerhaltung schon die entkoppelte Gleichung inklusive ihrer Lösung

$$(\alpha(t) - \alpha_{eq}) = (\alpha_i - \alpha_{eq}) e^{-t/T_m} \quad \Rightarrow \quad \alpha(t) = \frac{(\alpha_i - \beta_i)D^2}{\Delta^2 + D^2} e^{-t/T_m} + \frac{\alpha_i \Delta^2 + \beta_i D^2}{\Delta^2 + D^2} \quad (3.54)$$

$$\simeq \alpha_i \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + D^2} \left( 1 + \frac{D^2}{\Delta^2} e^{-t/T_m} \right)$$
(3.55)

bekannt ist.<sup>13</sup> Auch die Lösung der Bewegungsgleichung für die inverse Spin-Spin-Temperatur  $\beta$  läßt sich durch Integrieren von (3.46) sowie der expliziten Lösung von  $\alpha$  sofort angeben:

$$\beta(t) = -\frac{(\alpha_i - \beta_i)\Delta^2}{\Delta^2 + D^2} e^{-t/T_m} + \frac{\alpha_i \Delta^2 + \beta_i D^2}{\Delta^2 + D^2} \simeq \alpha_i \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + D^2} \left(1 - e^{-t/T_m}\right)$$
(3.56)

Berücksichtigt man jedoch in einem nächsten Schritt die Ankopplung an das Gitter, sind die Gleichgewichtswerte  $\alpha_{eq}$  und  $\beta_{eq}$  nur im Fall eines sehr starken HF-Felds identisch. Gleichung (3.45) ist

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Diese Gleichung stellt den Einschwingvorgang der Magnetisierung für eine beliebige Linienformfunktion dar, der in Abschnitt 2.4.1 aufgrund der Verletzung der störungstheoretischen Voraussetzung einer nur kurzzeitig einwirkenden Störung nicht gefunden werden konnte. Man beachte, daß Gl. (3.55) via  $T_m$  von der Linienformfunktion  $g(\omega)$  abhängt.

dann nur noch in diesem Grenzfall gültig, und die Gleichungen (3.51) und (3.52) können i.A. nicht entkoppelt werden.



Abbildung 3.5: Angleich der Spintemperaturen  $\alpha$ (durchgezogen) und  $\beta$  (gestrichelt) für verschiedene Verhältnisse von Zeeman- und dipolarer Wärmekapazität.

Abb. 3.5 zeigt die Evolution der beiden Spintemperaturen gemäß der Gln. (3.55) und (3.56) für verschiedene Verhältnisse von Frequenzdifferenz  $\Delta$  und Linienbreite *D*. Definiert man die Wärmekapazitäten der Zeeman- bzw. der Dipolwechselwirkung im RK durch

$$C_{Z} = tr\{(\mathcal{H}'_{Z})^{2}\} = N A \hbar \Delta^{2}$$
  

$$C_{D} = tr\{(\mathcal{H}^{0}_{D})^{2}\} = N A \hbar D^{2} , \quad (3.57)$$

so daß

$$E = -\mathcal{C}_Z \alpha - \mathcal{C}_D \beta \qquad (3.58)$$

gilt, entspricht der gemeinsame Endwert der inversen Spintemperaturen

$$\alpha_{eq} = \beta_{eq} = \frac{\alpha_i \mathcal{C}_Z + \beta_i \mathcal{C}_D}{\mathcal{C}_Z + \mathcal{C}_D} \qquad (3.59)$$

dem Mittelwert der Anfangstemperaturen der Reservoirs, gewichtet mit den jeweiligen Wärmekapazitäten.

# 3.2.2 Die vollständigen Gleichungen und ihre stationären Lösungen

Die Ankopplung des Spinsystems ans Gitter wird analog zur Bloch'schen Vorgehensweise durch Addition der jeweiligen Spin-Gitter-Relaxationsterme an die Gleichungen des isolierten Systems vorgenommen. Die Angleichrate  $1/T_m$  ist nach Gl. (3.49) von der Größenordnung der Übergangswahrscheinlichkeit W, während alle anderen Prozesse, insbesondere diejenigen, die zur Ausbildung der jeweiligen Temperaturen von Zeeman- und Dipolreservoir führen, auf wesentlich kürzeren Zeitskalen ( $\simeq T_2$ ) ablaufen. Man hat also nur die longitudinalen Relaxationszeiten  $T_Z$  und  $T_D$  zu berücksichtigen, während derer sich die Zeemantemperatur und die Spin-Spin-Temperatur mit der Gittertemperatur angleichen. Damit wird aus den Gleichungen (3.51), (3.52)

$$\frac{d\alpha}{dt} = -W(\alpha - \beta) - \frac{1}{T_Z}(\alpha - \alpha_L)$$
(3.60)

$$\frac{d\beta}{dt} = W \frac{\Delta^2}{D^2} (\alpha - \beta) - \frac{1}{T_D} (\beta - \beta_L) \quad , \qquad (3.61)$$

wobei hier und im folgenden unter W die doppelte Übergangswahrscheinlichkeit, nämlich  $\pi \omega_1^2 g(\Delta)$ , zu verstehen ist. Wie schon in Gl. (3.53) verwendet wurde, ist  $\beta_L$  identisch mit der inversen Gittertemperatur, da sich die Spin-Spin-Temperatur durch den Übergang ins RK nicht ändert, während die Zeemantemperatur im RK um den Faktor  $\omega_0/\Delta$  kleiner als im LS ist, also  $\alpha_L = (\omega_0/\Delta)\beta_L$  gilt. Unter Vernachlässigung von  $\beta_L \ll \alpha_L$  erhält man die stationären Lösungen aus den Bedingungen  $d\alpha/dt = d\beta/dt = 0$ :

$$\frac{\alpha}{\alpha_L} = \frac{1 + WT_D(\Delta^2/D^2)}{1 + W(T_Z + (\Delta^2/D^2)T_D)}$$
(3.62)

$$\frac{\beta}{\alpha_L} = \frac{WT_D(\Delta^2/D^2)}{1 + W(T_Z + (\Delta^2/D^2)T_D)}$$
(3.63)

$$\frac{\alpha - \beta}{\alpha_L} = \frac{1}{1 + W(T_Z + (\Delta^2/D^2)T_D)}$$
(3.64)

#### Schwaches HF-Feld

Mit  $WT_Z$ ,  $WT_D \ll 1$  bleibt  $\alpha = \alpha_L$ , und die Magnetisierung  $M_z$  ist identisch mit der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_{z,L}$  bei der Gittertemperatur. Die Größe  $\beta/\alpha_L$  ist in diesem Fall sehr klein und verschwindet für  $W \to 0$ . Die Inkonsistenz mit dem korrekten Wert  $\Delta/\omega_0$  ist gerade eine Folge der Vernachlässigung von  $\beta_L$  bei der Berechnung der stationären Lösungen.

## Starkes HF-Feld

Ist umgekehrt  $WT_Z$ ,  $WT_D \gg 1$ , so kann man gegenüber diesen Termen die 1 in Zähler und Nenner der drei Lösungen vernachlässigen, und es ergibt sich mit dem Verhältnis der Relaxationszeiten  $\delta = T_Z/T_D$ 

$$\frac{\alpha}{\alpha_L} = \frac{\beta}{\alpha_L} = \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + \delta D^2} \qquad , \tag{3.65}$$

was genau mit den Ergebnissen des vorherigen Abschnitts (Gln. (3.55, 3.56)) übereinstimmt, wenn man berücksichtigt, daß die Größe  $\delta$  in Abwesenheit der Spin-Gitter-Kopplung nicht definiert ist. Das System besitzt wiederum nur eine Temperatur, genauso, als wäre es vom Gitter isoliert. Ein sehr starkes HF-Feld läßt den Energieaustausch zwischen beiden Reservoirs so schnell werden, daß durch die dipolare Relaxation, die ja zunächst nur auf  $\beta$  wirkt, keine Temperaturdifferenz mehr herbeigeführt werden kann. Drückt man die Temperaturen im Verhältnis zur Gittertemperatur aus

$$\frac{\alpha}{\beta_L} = \frac{\beta}{\beta_L} = \frac{\omega_0 \Delta}{\Delta^2 + \delta D^2} \qquad , \tag{3.66}$$

so sind die Lösungen der Provotorov-Gleichungen in diesem Grenzfall auch mit dem Ergebnis des Ansatzes nach Redfield identisch (Abschnitt 3.1.5), der ja a priori von einer gemeinsamen Spintemperatur ausgeht. Übersetzt man Gl. (3.32) in die hier verwendete Notation

$$\frac{\mathcal{T}_L}{\mathcal{T}_{eq}} = \frac{\beta}{\beta_L} = \frac{\alpha}{\beta_L} = \frac{\omega_0 \Delta}{\Delta^2 + (T_Z/T_Z')\omega_1^2 + \delta D^2} \qquad , \tag{3.67}$$

so stimmt diese Beziehung mit (3.66) überein, wenn man  $\omega_1 \ll \Delta$ , *D* annimmt. Diese Voraussetzung gilt aber wegen des störungstheoretischen Ansatzes von vornherein (siehe Gl. (3.35)).



Abbildung 3.6: Lösungen der Provotorov-Gleichungen  $\langle I_z \rangle / \langle I_L \rangle = \alpha / \alpha_L$  und  $\beta / \beta_L$  für  $T_Z = T_D$  unter partieller Sättigung (gestrichelte Kurve) und vollständiger Sättigung (durchgezogene Kurve).

Abbildung 3.6 zeigt das Verhalten der stationären Lösungen der Provotorov-Gleichungen in Abhängigkeit von  $\Delta/D$ , des auf die dipolare Breite normierten Frequenzabstands zur Linienmitte. Der Quotient  $\alpha/\alpha_L$  entspricht der relativen Magnetisierung  $\langle I_z \rangle / \langle I_L \rangle$ . Wiederum wird eine Gleichbesetzung der Niveaus trotz vollständiger Sättigung (durchgezogene Kurve) nur im Linienzentrum erreicht. Der Quotient  $\beta/\beta_L$  gibt die inverse Spin-Spin-Temperatur bezüglich der inversen Gittertemperatur wieder. Diese Größe wechselt im Linienzentrum ihr Vorzeichen und besitzt Extrema, deren Position und Amplitude vom Sättigungsgrad, aber auch von der Stärke des lokalen Feldes (der lokalen Frequenz D) sowie vom Verhältnis  $\delta$  der Relaxationszeiten abhängig sind. Für  $WT_Z, WT_D \gg 1$  ist die maximale Unterkühlung an der Position

$$\left(\frac{\Delta_{max}}{D}\right)^2 = \frac{T_Z}{T_D} \quad \text{durch} \quad \frac{|\beta_{max}|}{\beta_L} = \frac{\omega_0}{2D}\sqrt{\frac{T_D}{T_Z}} = \frac{\omega_0}{2|\Delta_{max}|} \quad (3.68)$$

gegeben.<sup>14</sup> Das qualitative Verhalten der inversen Spin-Spin-Temperatur zeigt die gleichen Abhängigkeiten wie in der Redfield'schen Behandlung des Problems mit der Ausnahme, daß mit Hilfe der Provotorov-Theorie auch der Bereich der nicht vollständigen Sättigung abgedeckt wird:

Bei festgehaltenem Sättigungsgrad wird die inverse Spin-Spin-Temperatur um so höher, also die Temperatur selbst um so niedriger, je geringer die dipolare Breite D im Verhältnis zur Larmorfrequenz  $\omega_0$  und je kleiner das Verhältnis  $T_Z/T_D$  ist:

Ein Wärmebad wird durch kontinuierliche Abfuhr einer bestimmten Wärmemenge pro Zeiteinheit umso effizienter gekühlt, je geringer seine Wärmekapazität (~  $D^2$ ) einerseits und je schlechter sein Kontakt (~  $1/T_D$ ) zur (wärmeren) Umgebung andererseits ist.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Im Falle partieller Sättigung hängt die maximale Unterkühlung zusätzlich von der tatsächlichen Linienform ab, da  $W = W(\Delta) = \pi \omega_1^2 g(\Delta)$  ist.

## 3.2.3 Stationäre Resonanzsignale

Mit der Kenntnis der stationären Lösungen der Provotorov-Gleichungen ist es nur noch ein kleiner Schritt hin zur Beschreibung der dynamischen Kernspinpolarisation mit Hilfe des 'Donkey-Effekts' [Bor68] (Dynamic Orientation of Nuclei by Cooling of Electron spin-spin Interactions). Siehe hierzu Abschnitt 4.1.2.

Der Rest dieses Kapitels widmet sich jedoch zunächst einmal den Konsequenzen der Spintemperatur-Theorie, wie sie sich durch Resonanzexperimente im betreffenden Spinsystem selbst beobachten lassen. Mit Hilfe der Spintemperaturen im dynamischen Gleichgewicht nach (3.62) und (3.63) lassen sich die stationären und unter bestimmten Voraussetzungen auch die magnetfeldmodulierten Resonanzsignale berechnen. Anstelle der quantenmechanisch korrekten Ableitung des Absorptionssignals  $v \sim \langle I_y \rangle$  (siehe [Gol70] S.83ff) wird hier die schon oft verwendete Beziehung zwischen der Leistungsabsorption P und dem Absorptionssignal v ausgenutzt:

$$\omega B_1 v = P = H \left. \frac{d\langle M_z \rangle}{dt} \right|_{HF} \tag{3.69}$$

$$= \hbar \gamma N H \left. \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} \right|_{HF} = A N \hbar \omega \Delta \left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{HF}$$
(3.70)

Hierin wurde verwendet, daß  $\langle M_z \rangle = \hbar \gamma N \langle I_z \rangle$  und  $\langle I_z \rangle = A \Delta \alpha$  gilt. Mit Gl. (3.60) erhält man das stationäre Absorptionssignal

$$v = \hbar \gamma N A \frac{1}{\omega_1} W \Delta (\alpha - \beta)$$
 worin  $A = \frac{tr I_z^2}{Z} \simeq \frac{I(I+1)}{3}$ , (3.71)

das man auch in der Form

$$v = \frac{1}{\omega_1} W \left( \Delta \alpha - \Delta \beta \right) = \frac{1}{\omega_1} W \left( \hat{I}_z - \Delta \beta \right)$$
(3.72)

schreiben kann. Bei dieser Umdefiniton von v, die geschieht, um die Notation einfach zu halten, wurde der Faktor  $\hbar\gamma NA$  in Gl. (3.71) weggelassen. Hierdurch wird v einheitslos. Weiterhin wurde der auf A normierte Erwartungswert der z-Komponente des Drehimpulses  $\hat{I}_z = \Delta \alpha$  eingeführt, um die nicht meßbare Größe  $\alpha$  aus der Beschreibung zu eliminieren. Dagegen ist, neben  $\hat{I}_z$  als Maß für die Magnetisierung, auch  $\beta$  eine Größe, die experimentell zugänglich ist.

Es ist z.B. möglich, durch ein starkes HF-Feld, appliziert an der Position  $\Delta_0$  der Resonanzlinie, eine Magnetisierung  $I_z^0$  (bzw.  $\hat{I}_z^0$ ) sowie eine dipolare Temperatur  $\beta^0$  zu erzeugen, die für eine gegenüber  $T_1$  kurze Zeitspanne erhalten bleiben. Dieser quasistationäre Zustand kann dann im folgenden durch eine Messung bei schwachem HF-Feld untersucht werden. Alternativ hierzu ist natürlich auch eine Messung des Absorptionssignals, die simultan zu einer sättigenden Bestrahlung einer bestimmten Stelle der Resonanzlinie stattfindet, denkbar, aber schwieriger zu realisieren. Bei Einstrahlung eines starken HF-Felds erreichen die Größen  $\hat{I}_z$  und  $\beta$  gemäß Gl. (3.65) die Werte

$$\widehat{I}_z^0 = \widehat{I}_L \frac{\Delta_0^2}{\Delta_0^2 + \delta D^2}$$

bzw.

$$\beta^0 = \alpha_L \frac{\Delta_0^2}{\Delta_0^2 + D^2} = \frac{\hat{I}_z^0}{\Delta_0}$$

so daß in der nachfolgenden Messung bei schwachem HF-Feld das Absorptionssignal

$$v = \frac{1}{\omega_1} W\left(\langle \hat{I}_z^0 \rangle - \Delta \beta^0\right) = \pi \omega_1 \, \hat{I}_L \, \frac{\Delta_0^2}{\Delta_0^2 + D^2} \, g(\Delta) \left(1 - \frac{\Delta}{\Delta_0}\right) \tag{3.73}$$

in Abhängigkeit von  $\Delta$  beobachtet wird.



Abbildung 3.7: Absorptionssignal eines zuvor an der Position  $\Delta_0$  der Resonanzlinie gesättigten Systems: Die gestrichelte Kurve entspricht dem ungestörten System. Die Punkte markieren die jeweiligen Bestrahlungsfrequenzen.

Abbildung (3.7) zeigt die aus Gl. (3.73) gewonnenen Signale für verschiedene Bestrahlungspositionen  $\Delta_0$ . Die gestrichelte Kurve ist das ungestörte (hier Gaußförmige) Signal. Je näher die Bestrahlungsfrequenz an die Mittenfrequenz heranrückt, um so kleiner wird die Besetzungszahldifferenz zwischen den Zeemanniveaus (~  $\hat{I}_Z$ ), so daß die Linienform in immer stärkerem Maße durch die Spin-Spin-Temperatur, d.h. durch die Besetzungszahlverteilung innerhalb der Zeemanniveaus (~ $\beta$ ), bestimmt wird. Bemerkenswert ist weiterhin, daß für Frequenzen  $\Delta > \Delta_0$  eine negative Absorption, d.h. eine Emission auftritt. Durch ein solches Experiment konnte erstmalig nachgewiesen werden, daß Spintemperatureffekte, wenn sie nur schnell genug gegenüber den Spin-Gitter-Relaxationsprozessen ablaufen, das Sättigungsverhalten auch in verdünnten elektronischen Systemen bestimmen [AR72].

Die etwas willkürlich annutende Feststellung, daß nicht  $\alpha$  sondern  $I_z$  die physikalische Größe darstellt, wird durch die experimentelle Beobachtung, die tatsächlich von Gl. (3.73) reproduziert wird, bestätigt. Wäre die Größe  $\alpha$  diejeinige, die das System nach der sättigenden HF-Bestrahlung charakterisiert, so hätte man anstatt  $\hat{I}_z^0 - \Delta\beta^0$  den Ausdruck  $\Delta(\alpha^0 - \beta^0)$  zu bilden. Hieraus ergäbe sich aber für das Absorptionssignal der zu Gl. (3.73) völlig verschiedene Ausdruck:

$$v = \frac{\delta}{\omega_1} \frac{D^2/T_D}{\Delta_0^2 + D^2}$$

Abbildung 3.8 illustriert die Situation nocheinmal anhand des in Abschnitt 3.1.2 eingeführten Zweiniveau-Schemas (Abb. 3.1). Das starke HF-Feld hat zunächst zu einer ungleichmäßigen Besetzungszahlverteilung innerhalb der Zeemanniveaus, dargestellt durch die abgeschrägten Bänder, geführt.<sup>15</sup> Bei der nachfolgenden Messung werden die so erzeugten Besetzungszahlverhältnisse abgetastet. Es ergibt sich bei Frequenzen  $\Delta < \Delta_0$  die übliche Unterbesetzung des energiehöheren Niveaus mit der damit verbundenen Absorption. Für  $\Delta > \Delta_0$  ist das energiehöhere Niveau jedoch überbesetzt, was zu einem Übergewicht von induzierten Emissionsprozessen gegenüber den Absorptionsprozessen führt. Entsprechend zeigt das Signal in (Abb. 3.7) einen Bereich negativer Absorption.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Tatsächlich müßte eine realistischere Darstellung der Energieniveaus außer den gezeigten 'Bändern' auch die Linienformfunktion  $g(\Delta)$  berücksichtigen. Hierauf wird aber aus Gründen der Klarheit verzichtet.



Abbildung 3.8: Absorption und Emission eines Systems im Zustand unterkühlter Spin-Spin-Temperatur. Die Balken symbolisieren die jeweiligen Besetzungszahldifferenzen.

Mit den in Gl. (3.72) eingeführten Konventionen und der Näherung  $\beta_L = 0$  wird aus den Provotorov-Gleichungen Gln. (3.60) und (3.61)

$$\frac{d\hat{I}_z}{dt} = -W(\hat{I}_z - \Delta\beta) - \frac{1}{T_Z}(\hat{I}_z - \hat{I}_L) \qquad (3.74)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = W \frac{\Delta}{D^2} \left( \hat{I}_z - \Delta\beta \right) - \frac{1}{T_D} \beta \qquad (3.75)$$

mit den stationären Lösungen:

$$\frac{I_z}{I_L} = \frac{\widehat{I}_z}{\widehat{I}_L} = \frac{1 + WT_D(\Delta^2/D^2)}{1 + W(T_Z + (\Delta^2/D^2)T_D)}$$
(3.76)

$$\frac{\beta}{\beta_L} = \frac{\beta}{\widehat{I}_L} \omega_0 = \frac{WT_D(\Delta\omega_0/D^2)}{1 + W(T_Z + (\Delta^2/D^2)T_D)} \quad (3.77)$$

$$\frac{\hat{I}_z - \Delta\beta}{\hat{I}_L} = \frac{1}{1 + W(T_Z + (\Delta^2/D^2)T_D)} \quad (3.78)$$

Verwendung von (3.72) führt auf das stationäre Absorptionssignal

$$v = \hat{I}_L \frac{\pi \omega_1 g(\Delta)}{1 + \pi \omega_1^2 g(\Delta) (T_Z + (\Delta^2 / D^2) T_D)} , \qquad (3.79)$$

welches sich für schwache HF-Felder von

$$v = \pi \widehat{I}_L \,\omega_1 \,g(\Delta) \tag{3.80}$$

hin zu starken Feldern gemäß

$$v = \hat{I}_L \frac{1}{\omega_1} \frac{1}{T_Z + (\Delta^2/D^2)T_D}$$
(3.81)

verändert.<sup>16</sup> Für schwache HF-Felder steigt die Amplitude des Resonanzsignals zunächst linear mit der HF-Feldamplitude  $\omega_1$  an, um für sehr starke Felder so wie die eines homogenen Absorptionssignals, d.h. mit  $1/\omega_1$ , abzufallen. Die Form des Resonanzsignals entspricht zunächst der ungestörten Linienformfunktion  $g(\Delta)$ , während sie sich mit wachsender Sättigung immer mehr einer Lorentzlinie angleicht, deren Halbwertsbreite durch das Verhältnis  $\delta$  sowie durch die Stärke des lokalen Feldes gegeben ist:

$$\Delta_{1/2}^2 = \frac{T_Z}{T_D} D^2 = \delta D^2$$
(3.82)

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Interessant ist auch hier ein Vergleich mit dem Absorptionssignal eines Systems ohne dipolares Reservoir. Dieses erhält man formal dadurch, daß man dessen Spin-Spin-Temperatur auf die Gittertemperatur setzt, d.h. indem man in Gl. (3.79)  $T_D = 0$  annimmt. Dann wird v identisch mit der störungstheoretisch gewonnenen Lösung (2.69) und damit nach Verwendung einer Lorentzkurve für  $g(\Delta)$  auch mit der entsprechenden Bloch'schen Lösung nach Gl. (2.27).

Das Absorptionssignal wird also unter Sättigung (im Unterschied zum homogenen System ohne Dipolreservoir) nicht notwendigerweise breiter. Setzt man z.B. für  $g(\Delta)$  eine Lorentzkurve an und verlangt, daß deren Halbwertsbreite durch D gegeben ist, so bleibt die Linienbreite konstant. Allgemein tritt eine Verbreiterung bzw. Verschmälerung ein, wenn  $\Delta_{1/2}$  nach Gl. (3.82) größer oder kleiner als die Halbwertsbreite der ungestörten Linienformfunktion ist. Die Abhängigkeit des Sättigungsverhaltens von der Größe  $\delta D^2$  wird auch bei den feldmodulierten Signalen (Abschnitt 3.2.6) auftauchen und die Sättigungskurven, insbesondere die der Linienbreite, in besonders signifikanter Weise beeinflussen. Da deren Berechnung aber nur mit einigem Aufwand und darüberhinaus nur näherungsweise möglich sein wird, ist es wichtig festzuhalten, daß dieser Effekt auch schon im viel einfacheren Fall des stationären Absorptionssignals auftritt.

Im Unterschied zum Absorptionssignal muß zur Berechnung des Dispersionssignals die exakte Theorie herangezogen werden. Die entsprechende Rechnung findet sich in [Gol70] S.91ff. Auf eine Reproduktion dieser Ableitung wird aus zweierlei Gründen verzichtet. Zum Einen ist sie dem qualitativen Verständnis der Phänomene, das hier im Vordergrund steht, in keiner Weise zuträglich, zum Anderen beruht die Analyse des im folgenden zu beschreibenden Experiments an den F-Zentren des Lithiumdeuterids auf einer Auswertung der Absorptionssignale, während die Dispersionssignale nur qualitativ mit der Theorie verglichen werden. Für den Fall eines starken HF-Felds ist allerdings keine weitere Rechnung nötig, da die Betrachtungen, die in Abschnitt 3.1.5 angestellt worden sind, gerade diesen Fall ( $\alpha = \beta$ ) behandeln. Die x-Komponente der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem nach Gl. (3.29) ist unter Berücksichtigung von  $\omega_1 \ll \Delta$ , D:

$$u = C \frac{B_1}{\mathcal{T}_{eq}} = \underbrace{(\hbar\gamma NA)}_{:=1} \alpha \,\omega_1 \stackrel{(3.67)}{=} \beta_L \,\omega_1 \frac{\omega_0 \Delta}{\Delta^2 + T_Z/T_Z' \,\omega_1^2 + \delta D^2} \simeq \beta_L \,\omega_1 \frac{\omega_0 \Delta}{\Delta^2 + \delta D^2} \quad (3.83)$$

Die Form von u unter vollständiger Sättigung ist die eines Dispersionssignals einer Lorentzartigen Linienformfunktion der Breite  $\Delta_{1/2} = \delta D^2$ .

## 3.2.4 Homogene, inhomogene und dipolare Systeme

Bevor im nächsten Abschnitt die Grundlage zur Analyse des absorptiven Sättigungsverhaltens in einem Resonanzexperiment unter Feldmodulation gelegt wird, ist es angebracht, die bisher gewonnenen Erkenntnisse über die jeweiligen Reaktionen der diskutierten Spinsysteme auf ein starkes HF-Feld einander gegenüberzustellen. Dieser Abschnitt versteht sich als eine Fortsetzung der Diskussion 2.5.3 unter Einbeziehung der Spintemperatur.

Ein homogenes System, wie es als Modellsystem zur Ableitung der Bloch-Gleichungen benutzt wird, besteht aus im Prinzip scharf definierten Energieniveaus. Die Breite des stationären Absorptionssignals ist eine Folge der endlichen Lebensdauer der Quermagnetisierung, die durch fluktuierende Dipolfelder begrenzt wird. Die Frequenz dieser Fluktuationen ist sehr hoch im Vergleich zur Larmorfrequenz  $\omega_0$  des Systems. Das zeitliche Auflösungsvermögen  $1/\Delta t \sim \omega_0$  eines Resonanzexperiments bei der Frequenz  $\omega_0$  ist sehr viel kleiner als die inverse Lebensdauer  $1/\tau_c$  bestimmter dipolarer Konfigurationen. Dies hat zur Folge, daß transversale und longitudinale Relaxation ungefähr gleich schnell ablaufen und daher durch die Dipolwechselwirkung kein zusätzliches Energiereservoir bereitgestellt wird. Ihre Wirkung beschränkt sich auf wechselseitige Spinflips, durch die alle Spins des Ensembles miteinander in engem Kontakt stehen. Ein HF-Feld, auch wenn es nicht exakt die Frequenz der Linienmitte besitzt, wirkt immer auf die totale Besetzungszahldifferenz, d.h. auf alle vorhandenen Spins. Wäre es möglich, an einem solchen System das im letzten Abschnitt besprochene Zweiphasen-Sättigungsexperiment durchzuführen, so würde man eine Absorptionslinie erhalten, deren Form bis auf eine verringerte Amplitude der ungesättigten Resonanz entspräche.

Ein vollständig inhomogenes System ist dagegen aus einzelnen als homogen angenommenen Spinpaketen verschiedener Larmorfrequenzen aufgebaut. Die Dipolwechselwirkung, d.h. die Frequenzverschiebung aufgrund ihrer statischen Komponente, spielt im Vergleich zu derjenigen, die durch inhomogene Effekte hervorgerufen wird, eine untergeordnete Rolle. Das durch schwache HF-Felder induzierte Absorptionssignal gibt die Verteilung der Besetzungszahldifferenzen der verschiedenen Spinpakete wieder. In völligem Gegensatz zum homogenen Fall ist ein starkes HF-Feld immer nur in der Lage, einen bestimmten Frequenzbereich dieser Verteilung abzusättigen. Das obige Experiment der Messung einer 'punktförmig saturierten' Absorptionslinie, ausgeführt an einem vollständig inhomogenen System, hat das in Abschnitt 2.5.2 beschriebene 'Loch' in der Resonanzlinie zur Folge. Genauer gesagt, der Frequenzbereich verringerter Besetzungszahldifferenz hat die Breite  $\omega_1$ , falls  $\omega_1 T_1 \gg 1$ , mindestens jedoch die Breite 1/T der individuellen Spinpakete, wobei T entweder der longitudinalen oder der transversalen Relaxationszeit entspricht, je nachdem welche kürzer ist.<sup>17</sup>

Die Resonanz in einem Festkörper-System mit einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung, welche durch ortsfeste magnetische Momente hervorgerufen wird,<sup>18</sup> nimmt, was den Ursprung ihrer Linienform betrifft, eine Mittelstellung zwischen rein homogenem und rein inhomogenem Fall ein:

In einem solchen System besitzen die einzelnen Spins zwar auch verschiedene Larmorfrequenzen, deren unterschiedliche Werte durch die lokalen Felder der jeweiligen Umgebung zustande kommen. Diese sind aber nicht fixiert, sondern hängen von der lokalen Orientierung der Nachbarnspins ab (Term A in der Aufstellung (3.19)). Andererseits besitzen dipolare Systeme aber auch eine Verwandtschaft zu homogenen Systemen, da auch in ihnen die Spins miteinander in Kontakt stehen und zwar insofern, als in ihnen Verluste in der Besetzungszahldifferenz an einem Punkt durch Spin-Diffusion aus anderen Bereichen der Linie ausgeglichen werden können (Term B in der Aufstellung (3.19)). Diese Überlegung bezieht sich sowohl auf den Frequenzraum als auch auf den Ortsraum, da die Absättigung eines bestimmten Frequenzbereichs an verschiedenen Orten innerhalb des Festkörpers geschieht. Die Sättigungsverluste an diesen Positionen werden durch eine räumliche Diffusion der Polarisation aus ungesättigten Bereichen ausgeglichen. Das statische lokale Feld ermöglicht also die Separation der Linie in Bereiche unterschiedlicher Übergangsfrequenzen (inhomogener Charakter der Dipol-Dipol-Wechselwirkung), während seine resonanten Fluktuationen den Transport von Polarisation zwischen (im Ortsraum) benachbarten Bereichen ermöglicht (homogener Charakter).

Die von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursachten Effekte sind aber noch weitreichender: Sie ist in der Lage, einen Energieüberschuß oder ein Energiedefizit aus den Zeemanübergängen aufzunehmen. Ein solches Energiemißverhältnis entsteht, wenn die Resonanzfrequenz des betreffenden Spins nicht exakt der Frequenz des HF-Felds entspricht. Diese ausgleichende Energieaufnahme

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>Beide Ergebnisse können als simple Folgen der Unschärferelation aufgefaßt werden: Für schwache Felder ist  $T_1$ bzw.  $T_2$  die lebensdauerbestimmende Zeit, woraus eine Frequenzunschärfe  $\Delta \omega \simeq 1/T_1$  ( $1/T_2$ ) entsteht, für starke Felder ist die ausschlaggebende Zeit diejenige, die ein Spin für einen Übergang benötigt, welche durch  $t \simeq 1/\omega_1$ gegeben ist. Die Frequenzunschärfe ist entsprechend  $1/t \simeq \omega_1$ .

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>Das so charakterisierte System wird im folgenden abkürzend als *dipolares System* bezeichnet

bzw. -abgabe ändert die Temperatur des dipolaren Reservoirs, und zwar um so mehr, je kleiner dessen Energieaufnahmevermögen, also dessen Wärmekapazität ist. Diese wiederum ist um so geringer, je schwächer die dipolare Wechselwirkung ist. Etwas weniger pauschal läßt sich dies auch folgendermaßen ausdrücken: Ein off-resonanter Spin erhält durch die Veränderung seines lokalen Feldes die für den betreffenden Übergang notwendige, zusätzliche Energie. Die Änderung des lokalen Feldes, erzeugt durch eine Umorientierung der Nachbarn (via Flip-Flop-Prozesse durch Term B), bewirkt aber ihrerseits eine Verschiebung der Larmorfrequenzen dieser 'lokalen Gruppe', was zur Folge hat, daß deren Mitglieder in andere Bereiche der Energiebänder und damit in andere Bereiche der Resonanzlinie übergehen. Die globale Form der Besetzungszahlverteilung innerhalb der Energiebänder ist eine Folge sehr vieler dieser einzelnen Umorientierungsprozesse. Die Kernaussage der Spintemperatur-Theorie ist die, daß die sich hieraus ergebende dynamische Gleichgewichtsverteilung durch eine Temperatur im Boltzmannschen Sinne zu beschreiben ist. Je nach applizierter HF-Frequenz kann diese dem Betrage nach sehr viel kleiner als die Umgebungstemperatur sein.

## 3.2.5 Das Absorptionssignal unter Feldmodulation

## Einfluß der Modulation auf Magnetisierung und Spin-Spin-Temperatur

Während in Experimenten zur dynamischen Kernspin-Polarisation die elektronische Spin-Spin-Temperatur zwar die erreichbare Polarisation entscheidend mitbestimmt, ist sie hierin aber nur ein indirekt beobachtbarer Parameter. Erst in ESR-Sättigungsexperimenten, ob gepulst oder im kontinuierlichen Modus, wird sie zu einer direkten Meßgröße. Neben der im letzten Abschnitt beschriebenen Methode, die aus zwei Phasen, einer Sättigungs- und einer Meßphase, besteht, ist es auch möglich, den Einfluß der Spin-Spin-Temperatur in einem kontinuierlichen Resonanzexperiment zu untersuchen, in dem Sättigung und Signalaufnahme mit demselben HF-Feld durchgeführt werden. Die Messung des stationären Absorptionssignals nach Gl. (3.72) ist hierfür jedoch weniger gut geeignet, da dessen Sättigungsverhalten nicht besonders signifikant ist. Dies ändert sich jedoch, wenn man die Resonanzlinie unter Feldmodulation mit Hilfe des Lock-In-Verfahrens gewinnt. Unter diesen Umständen zeigen beide Sättigungskurven, also die der Signalamplitude und die der Signalbreite, ein charakteristisches Verhalten. Die theoretischen Signalformen und ihre Sättigungskurven unter Feldmodulation werden im Folgenden abgeleitet.

Das Absorptionssignal kann in der Form

$$v = \frac{1}{\omega_1} W X \tag{3.84}$$

geschrieben werden. Diese Zerlegung in Übergangswahrscheinlichkeit und eine Größe

$$X = I_z - \Delta\beta = X_0 + \mathcal{R}e(X_1 e^{i\Omega t})$$
(3.85)

erlaubt die Untersuchung der zeitlichen Veränderung von v unter einer mit der Frequenz  $\Omega$  periodischen Variation des externen Magnetfelds. Formal völlig äquivalent hierzu ist eine Modulation der Frequenz des HF-Felds:

$$\Delta = \Delta_0 + \Delta_1 \mathcal{R}e\left(e^{i\Omega t}\right) \tag{3.86}$$

Konventionelle Magnetresonanz-Spektrometer benutzen aber üblicherweise einen auf eine feste Frequenz abgestimmten Schwingkreis, um die Amplitude des HF-Felds zu verstärken, so daß eine Frequenzvariation mit einer Änderung der effektiven HF-Amplitude einhergeht. Um die hieraus folgenden apparativen Effekte zu vermeiden, wird stattdessen ein zusätzliches, schwaches Modulationsfeld verwendet, dessen Feldrichtung parallel zum statischen Magnetfeld ausgerichtet ist. Hierdurch wird die Resonanzfrequenz des Spinsystems periodisch moduliert. Seine Reaktion in Form eines mit  $\Omega$ variierenden Absorptions- oder Dispersionssignals wird phasensensitiv verstärkt und aufgezeichnet. Üblicherweise werden hierbei die Signalkomponenten in Phase mit dem Modulationsfeld gemessen, da die um  $\pi/2$  verschobene Komponente im ungesättigten Bereich verschwindet. Daher muß nur der Anteil von  $X_1 e^{i\Omega t}$  betrachtet werden, der sich in Phase mit dem Modulationsfeld verändert. Dies ist in komplexer Schreibweise gerade dessen Realteil. Die alleinige Berücksichtigung der Änderung linear zum Modulationsfeld beruht auf der ersten der folgenden Bedingungen, die an das Modulationsfeld gestellt werden:

- 1. Die Modulationsamplitude sei sehr klein im Vergleich zur Signalbreite:  $\Delta_1 \ll D$
- 2. Die Modulationsfrequenz sei sehr klein im Vergleich zur Signalbreite: $\Omega \ll D$
- 3. Letztere sei aber groß gegenüber den Spin-Gitter-Relaxationsraten:  $\Omega \gg 1/T_Z, 1/T_D$

Während die ersten beiden Bedingungen notwendig sind, um die Gültigkeit der Provotorov-Theorie sicherzustellen, wird durch die dritte Bedingung gewährleistet, daß im Bereich kleiner HF-Felder weder die Zeemantemperatur noch die Spin-Spin-Temperatur den Magnetfeldveränderungen folgen kann. Magnetisierung und dipolare Ordnung bleiben also während eines Zyklus unverändert und nehmen einen zeitlichen Mittelwert an. Typischerweise ist die Modulationsfrequenz auf den Bereich einiger zehn Hertz bis etwa  $100 \, kHz$  beschränkt. Kernspinsysteme besitzen so lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten, daß Bedingung 3 leicht zu erfüllen ist. Anders liegt der Fall bei elektronischen Systemen. Hier muß man entweder zu sehr tiefen Temperaturen gehen oder ein System mit einer schwachen Spin-Gitter-Kopplung auswählen. Hier bieten sich als paramagnetische Zentren die sog. F-Zentren an, die wegen ihres verschwindenden Bahndrehimpulses einen vergleichsweise schwachen Kontakt zum Gitter besitzen.

Die Kleinheit des Modulationsamplitude erlaubt die Zerlegung auch der übrigen Größen in einen statischen Anteil sowie einen Anteil, der sich linear mit  $\Delta_1$  verändert:

$$W = W_0 + W_1 \mathcal{R}e(e^{i\Omega t})$$
  

$$\widehat{I}_z = \widehat{I}_{z0} + \mathcal{R}e(\widehat{I}_{z1}e^{i\Omega t})$$
  

$$\beta = \beta_0 + \mathcal{R}e(\beta_1 e^{i\Omega t})$$
(3.87)

Die Bedingungen  $\Omega \gg 1/T_z$ ,  $1/T_D$  folgen aus dem Wunsch, das System über einen Bereich der HF-Amplitude, angefangen vom völlig ungesättigten, über den partiell gesättigten, bis hin zum vollständig gesättigten Bereich, studieren zu können, ohne daß die Effekte der *Modulationssättigung* berücksichtigt werden müssen. Hierunter versteht man folgendes Phänomen:

Das Spinsystem kann Energie aus dem Modulationsfeld entnehmen. Diese Möglichkeit ist am Ende von Abschnitt 1.5 schon angesprochen worden. Eine Leistungsabsorption kommt dann zustande, wenn das Skalarprodukt

$$P = -\vec{M} \cdot d\vec{H}/dt$$

ungleich Null ist. Die zeitliche Ableitung  $d\vec{H}/dt$  des Magnetfelds ist um  $\pi/2$  gegenüber der Variation des Feldes selbst phasenverschoben. Absorption tritt also nur dann auf, wenn die Magnetisierung (oder auch  $\hat{I}_z$ ) eine Komponente in Phase mit  $d\vec{H}/dt$ , d.h. eine Komponente um  $\pi/2$  phasenverschoben gegenüber  $\vec{H}(t)$  (bzw.  $\Delta(t)$ ) besitzt. Die Frage, ob diese Komponente existiert, wird im Bereich kleiner HF-Felder ( $WT_Z \ll 1$ ) durch das Verhältnis von Spin-Gitter-Relaxationsrate  $1/T_Z$  und Modulationsfrequenz  $\Omega$  beantwortet. Für stärkere HF-Felder ist die Angleichzeit der Magnetisierung dagegen nicht mehr ausschließlich durch die Relaxationszeit, sondern durch eine Funktion von  $T_Z$ und der Übergangswahrscheinlichkeit  $W_0$  (siehe auch Gl. (2.65)) gegeben. Im Bereich  $W_0T_Z \gg 1$ spielt die Relaxationszeit überhaupt keine Rolle mehr und die Angleichzeit ist gemäß Gl. (3.49) proportional zu  $1/W_0$ . Mit der dritten Bedingung wird nun zumindest sichergestellt, daß diese phasenverschobene Komponente von  $\hat{I}_z$  nicht schon im völlig unsaturierten Bereich existiert. Wäre dies der Fall, würde sich die Modulationssättigung im gesamten HF-Leistungsbereich bemerkbar machen. Analoge Überlegungen gelten für die ozillierende Komponente  $\beta_1$  der inversen Spin-Spin-Temperatur  $\beta$ , wenn man  $T_Z$  durch  $T_D$  ersetzt. Verlangt man also zusätzlich, daß über einen nicht zu kleinen Bereich der HF-Amplitude nicht nur  $\Omega \gg 1/T_Z$ ,  $1/T_D$  sondern auch  $\Omega \gg W_0$  gelten soll, so gibt es ein Intervall

$$\Omega \gg W_0 \gg 1/T_Z, \ 1T_D$$

in dem das System vollständig saturiert ist und trotzdem ohne wesentlichen Einfluß der Modulationssättigung studiert werden kann (siehe Abb. 3.9). Dieser Bereich wird im Folgenden als *nichtadiabatischer Bereich* bezeichnet.<sup>19</sup>



Abbildung 3.9: Separation der Übergangswahrscheinlichkeit bzw. der HF-Amplitude im Fall der Feldmodulation in verschiedene physikalische Bereiche bezüglich des Sättigungsgrades  $W_0T_1$  (A) sowie des Grades der Adiabatizität  $W_0/\Omega$  (B). Während die verschiedenen Sättigungsgrade hauptsächlich auf die statische Amplitude der Magnetisierung  $\hat{I}_{z0}$  wirken, beeinflußt die Adiabatizität die Größe und Phasenlage der oszillierenden, phasenverschobenen Komponenten  $\hat{I}_{z1}$  bzw.  $\beta_1$  von Magnetisierung und inverser Spin-Spin-Temperatur. Hervorzuheben ist, daß ein Abschnitt des nichtadiabatischen Bereichs der Übergangswahrscheinlichkeit  $0 < W_0 \ll \Omega$  existiert, der alle drei Sättigungsgrade abdeckt. Zusätzlich sind die Gültigkeitsbereiche der Provotorov-Theorie und des Redfield'schen Ansatzes vermerkt.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>Dies geschieht in Anlehnung an die Standard-Notation, wie man sie z.B. in [Weg60] findet. Die Bedingung  $\Omega \gg 1/T_Z$ ,  $1/T_D$  wird als 'fast' bezeichnet. Verwandte Bezeichnungen, wie 'rapid' bzw. 'slow' charakterisieren das Verhältnis der momentanen Geschwindigkeit der Feldveränderungen dH/dt in Bezug auf die Relaxationszeiten.

Im Falle sehr hoher HF-Amplituden, wenn also  $W_0 \gg \Omega$  gilt, verringert sich die Leistungsabsorption des Spinsystems aus dem Modulationsfeld wieder, da die Magnetisierung in jedem Moment in Phase mit diesem mitschwingt (*adiabatischer Bereich*):<sup>20</sup>

$$\hat{I}_z(t) \sim H(t) \Rightarrow -\vec{M} \cdot d\vec{H}/dt \to 0$$

Hier ist das System in jedem Moment durch eine einzige Spintemperatur gekennzeichnet, so daß der Redfield'sche Ansatz zur Beschreibung ausreicht. Dazwischen hat man ein Gebiet, gegeben durch  $W_0 \simeq \Omega$ , in dem die Leistungsabsorption aus dem Modulationsfeld maximal ist. In diesem Bereich ist die oszillierende Komponente  $\hat{I}_{z1}$  von Null verschieden und nimmt einen deutlichen Phasenwinkel zum Modulationsfeld ein. In Abschnitt 1.5 wurde die verzögerte Reaktion des Systems durch eine komplexe Suszeptibilität  $\chi$  beschrieben. Ihr Phasenwinkel  $\alpha$  zur Feldmodulation hängt vom Produkt aus Modulationsfrequenz und Relaxationszeit  $\omega \tau$  ab. Das Verhalten von  $\chi$ , das in Abb. 1.6 dargestellt ist, läßt sich ohne Weiteres auf den hier vorliegenden Fall übertragen, wenn man  $\omega$  durch  $\Omega$  sowie  $\tau$  durch  $1/W_0$  ersetzt.

#### Das Absorptionssignal im nichtadiabatischen Bereich

Die weitere Vorgehensweise wäre im Prinzip nun, die Zerlegungen von  $\hat{I}_z$  und  $\beta$  gemäß (3.87) zusammen mit den entsprechenden Ausdrücken für W und  $\Delta$  (Gl. (3.86)) in die Provotorov-Gleichungen (3.74) und (3.75) einzusetzen. Man erhält vier Gleichungen jeweils für die stationären und oszillierenden Anteile von  $\hat{I}_z$  und  $\beta$ . Um das Absorptionssignal im nichtadiabatischen Bereich zu gewinnen, genügt es aber, nur die Terme, die die stationären Anteile von  $\hat{I}_z$  und  $\beta$  enthalten, mitzunehmen. Diese sind durch die Lösungen (3.76) und (3.77) schon bekannt. Zerlegt man die durch Gl. (3.85) definierte Größe X in ihren statischen und ihren oszillierenden Anteil bezüglich  $\hat{I}_z$  und  $\beta$ , so erhält man

$$X_{0} = \widehat{I}_{z0} - \Delta_{0}\beta_{0} - \frac{1}{2}\Delta_{1}\mathcal{R}e(\beta_{1}) \simeq \widehat{I}_{z0} - \Delta_{0}\beta_{0}$$
(3.88)

$$X_{1} = \hat{I}_{z1} - \Delta_{1}\beta_{0} - \Delta_{0}\beta_{1} \simeq -\Delta_{1}\beta_{0} \qquad .$$
(3.89)

Der in Phase mit dem Modulationsfeld oszillierende Teil des Absorptionssignals ist in linearer Näherung

$$v_{1} = \frac{1}{\omega_{1}} \Delta_{1} \left. \frac{d}{d\Delta} (WX) \right|_{\Delta_{1}=0} = \frac{1}{\omega_{1}} \underbrace{\Delta_{1} \left( \frac{dW}{d\Delta} \right)_{\Delta_{1}=0}}_{W_{1}} X_{0} + \frac{1}{\omega_{1}} W_{0} \underbrace{\Delta_{1} \left( \frac{dX}{d\Delta} \right)_{\Delta_{1}=0}}_{X_{1}}$$
(3.90)

und somit

$$v_1 = \frac{1}{\omega_1} \left( W_1 X_0 + W_0 X_1 \right) \simeq \frac{1}{\omega_1} \left( W_1 (\widehat{I}_{z0} - \Delta_0 \beta_0) - W_0 \Delta_1 \beta_0 \right) \quad , \qquad (3.91)$$

d.h. ausgeschrieben und unter Berücksichtigung von  $W_1 = \pi \omega_1^2 \Delta_1 (dg/d\Delta)$ :

$$v_1 = \pi \Delta_1 \omega_1 \frac{\hat{I}_L}{1 + \pi \omega_1^2 g(T_Z + (\Delta_0^2/D^2)T_D)} \left(\frac{dg}{d\Delta} - \pi \omega_1^2 gT_D \frac{\Delta_0}{D^2}\right)$$
(3.92)

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>Siehe auch das Sanduhr-Analogon am Ende von Abschnitt 1.5.

Das modulierte Absorptionssignal zeigt ein etwas anderes Sättigungsverhalten als das stationäre. Mit von Null an steigender HF-Amplitude  $\omega_1$  verhält sich  $v_1$  folgendermaßen:

Im Bereich  $WT_Z, WT_D \ll 1$  dominiert der erste Term in den Gln. (3.91) und (3.92) und hierin  $\hat{I}_{z0}$ , da  $\beta \simeq 0$ . Das ungesättigte Signal unter Feldmodulation ist

$$v_1 = \pi \Delta_1 \,\omega_1 \,\widehat{I}_L \,\frac{dg}{d\Delta} \tag{3.93}$$

und damit wie gewohnt proportional zur Linienformfunktion  $g(\Delta)$  bzw. zu deren Ableitung. Für  $WT_Z$ ,  $WT_D \simeq 1$  werden die lokalen Besetzungszahldifferenzen  $X_0 = \hat{I}_{z0} - \Delta_0 \beta_0$  immer geringer und der erste Term proportional  $X_0$  wird kleiner. Gleichzeitig steigt aber der Beitrag des zweiten Terms proportional zu  $X_1$  an. In diesem erreicht der zeitunabhängige Anteil der inversen Spin-Temperatur seinen asymptotischen Wert  $\beta_0^{max}$ . Es existiert also ein zweiter Ast

$$v_1 = -\pi \Delta_1 \,\omega_1 \,\widehat{I}_L \,g(\Delta_0) \,\frac{\Delta_0}{\Delta_0^2 + \delta D^2} \tag{3.94}$$

eines linearen Anstiegs von  $v_1$  mit  $\omega_1$ , obwohl das System vollständig gesättigt ist !<sup>21</sup> Dies gilt allerdings nur, solange  $W_0 \ll \Omega$  ist. Im Bereich der Modulationssättigung und darüber dürfen die Anteile proportional  $\hat{I}_{z1}$  und  $\beta_1$  von X nicht mehr vernachlässigt werden. Für  $W_0 \gg \Omega$  ist das System in jedem Moment im Gleichgewicht, d.h. mit  $X = \hat{I}_z - \Delta\beta = 0$  ist gemäß Gl. (3.84) v = 0 und damit auch seine oszillierende Komponente. Das Lock-In-Absorptionssignal ist also maximal in der Nähe der Bedingung  $W \simeq \Omega$  und nicht im Bereich einsetzender Sättigung, wie dies ohne Feldmodulation der Fall ist. Die Signalform (3.94) ist im Unterschied zu der des stationären Signals (3.81) nicht völlig unabhängig von der natürlichen Linienform, sondern besteht aus einem Produkt von  $g(\Delta)$  mit einer differenzierten Lorentzkurve. Die Veränderung der Linienbreite mit steigendem HF-Feld wird im nächsten Abschnitt im Rahmen der Sättigungskurven untersucht.

#### 3.2.6 Sättigungsverhalten unter Feldmodulation

Die folgenden Rechnungen werden technisch einfacher, wenn man (3.92) unter Verwendung der einheitslosen Größen

$$x := \frac{\Delta_0}{\sigma} \qquad \xi^2 := \frac{\delta D^2}{\sigma^2} \qquad a := \pi \left(\frac{\Delta_1}{\sigma}\right) \left(\frac{\omega_1}{\sigma}\right) \hat{I}_L$$
$$g(x) := \sigma g(\Delta_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-x^2/2)$$
$$S(x) := \left(\frac{W(\Delta_0)}{\sigma}\right) (\sigma T_Z) = \pi \omega_1^2 g(\Delta_0) T_Z = \pi \left(\frac{\omega_1}{\sigma}\right)^2 g(x) (\sigma T_Z) \qquad (3.95)$$

darstellt:

$$v_1(x) = -a \frac{xg(x) \left(1 + S(x)/\xi^2\right)}{1 + S(x) \left(1 + x^2/\xi^2\right)}$$
(3.96)

Hierbei wurde für die Linienformfunkion  $g(\Delta_0)$  eine Gaußkurve der Breite  $\sigma$  angenommen. Die Sättigungsfunktion S(x) wurde ganz analog zu Abschnitt 2.1.2 Gl. (2.29) eingeführt:  $S \sim WT_Z$ 

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>Unter welchen Konditionen dieser zweite vom ersten linearen Ast unterscheidbar ist, wird die folgende Untersuchung der Sättigungskurven zeigen.

entspricht dem Sättigungsgrad. Die Größe x ist die Frequenzabweichung relativ zur Linienmitte in Einheiten der Linienbreite, und  $\xi^2$  bezeichnet zunächst den mit dem Verhältnis der Relaxationszeiten  $\delta = T_Z/T_D$  gewichteten Anteil der durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung erzeugten quadratischen Linienbreite  $D^2$  an der quadratischen Gesamtbreite  $\sigma^2$ . Das feldmodulierte Signal ist eine ungerade Funktion von  $\Delta_0$  bzw. x. Um die Positionen  $x_{1,2}$  zu bestimmen, an denen die Funktion  $v_1(x)$  ihre Extrema besitzt, und damit ein Maß für die Linienbreite zu erhalten, wird deren Ableitung nach xgleich Null gesetzt und man erhält eine Bestimmungsgleichung, die man entweder nach Potenzen von x

$$S^{2} x^{4} + \left[S^{2} (1+\xi^{2})+3 S\xi^{2}+\xi^{4}\right] x^{2} - \left[S^{2}+S(1+\xi^{2})+\xi^{2}\right] \xi^{2} = 0 \qquad (3.97)$$

oder nach Potenzen von  ${\cal S}$ 

$$\left[x^{4} + x^{2}\left(1 + \xi^{2}\right) - \xi^{2}\right]S^{2} + \left[3x^{2} - \xi^{2} - 1\right]\xi^{2}S + \xi^{4}\left(x^{2} - 1\right) = 0$$
(3.98)

sortieren kann (vgl. Gln. (A.18) und (A.19)). Obwohl diese Gleichung recht einfach strukturiert ist, und man insbesondere die Formulierung (3.97) durch die Ersetzung  $y := x^2$  auf eine quadratische Gleichung zurückführen kann, läßt sie sich dennoch nicht in einfacher Weise lösen, da auch Seine Funktion von x ist. Bevor dieses Problem eingehender diskutiert und schließlich in Form einer Näherungslösung angegangen wird, soll zunächst der wesentlich übersichtlichere Fall eines 'spintemperaturfreien', homogenen Systems besprochen werden.

## Sättigungsverhalten der magnetischen Resonanz einer Flüssigkeit

Durch die schnellen Molekülbewegungen und die damit verbundene kurze Korrelationszeit ist das Spinsystem einer Flüssigkeit nicht in der Lage, eine Spintemperatur, die sich von der Umgebungstemperatur unterscheidet, aufrecht zu erhalten. Dieser Umstand kann formal berücksichtigt werden, indem man die dipolare Relaxationszeit  $T_D$  in Gl. (3.92) auf Null setzt. Das feldmodulierte Absorptionssignal nimmt damit die einfachere Form

$$v_1 = \pi \Delta_1 \,\omega_1 \,\frac{\hat{I}_L}{1 + \pi \omega_1^2 g T_Z} \,\frac{dg}{d\Delta} = a \,\frac{g'(x) \,(1 + S(x))}{1 + S(x)} \tag{3.99}$$

an. Durch Einsetzen der für ein solches homogenes Spinsystem gültigen Lorentz'schen Linienformfunktion

$$g(\Delta) = \frac{T_2/\pi}{1 + T_2^2 \Delta^2}$$

erhält man:

$$v_1(\Delta_0) = -\pi \Delta_1 \omega_1 \frac{2T_2^3 \Delta_0}{(1+T_2^2 \Delta_0^2)(1+T_2^2 \Delta_0^2+\omega_1 T_1 T_2)}$$
(3.100)

Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem nach  $\Delta = (\omega_0 - \omega)$  abgleiteten Ausdruck (2.27) für v

$$\left. \frac{dv}{d\Delta} \right|_{\Delta = \Delta_0} = -M_0 \,\omega_1 \, \frac{2 \, T_2^3 \Delta_0}{(1 + T_2^2 \, \Delta_0^2 + \omega_1^2 \, T_1 \, T_2)^2}$$

so sieht man, daß beide Ausdrücke nur im Fall vernachlässigbarer Sättigung, d.h. für  $\omega_1^2 T_1 T_2 \rightarrow 0$ , die gleiche funktionale Abhängigkeit von  $\Delta_0$  besitzen. Diese Tatsache ist von genereller Bedeutung und zeigt, daß das unter Feldmodulation gewonnene Signal nur dann der Ableitung des Absorptionssignals nach dem Felde entspricht, wenn im ungesättigten Bereich gemessen wird.

Durch Auswertung der Bedingung  $dv_1/d\Delta_0 = 0$  erhält man die Bestimmungsgleichung für die Extremwertpositionen  $x_{1,2} = \pm \sqrt{y} = \pm T_2 \Delta_{max}$  einer Flüssigkeitslinie

$$3y^{2} + (2 + \omega_{1}^{2}T_{1}T_{2})y - (1 - \omega_{1}^{2}T_{1}T_{2}) = 0$$

mit der Lösung



Abbildung 3.10: Sättigungskurven der feldmodulierten Flüssigkeitslinie: Signalbreite in Form der halben Distanz zwischen den Extrema (a) und Signalamplitude (b).

Abbildung 3.10 (a) zeigt das Verhalten des halben Abstands  $\Delta_{max} = |x_{1,2}|/T_2$  der Extremwertpositionen des feldmodulierten Signals, (b) das Verhalten der Signalamplitude an diesen Positionen. Im ungesättigten Bereich besitzt das feldmodulierte Signal seine natürliche Linienbreite von  $1/\sqrt{3}T_2$ entsprechend einer Halbwertsbreite von  $1/T_2$ . Der Abstand der Extremwerte nimmt mit steigendem Sättigungsfaktor  $s = \omega_1^2 T_1 T_2$  zu und erreicht seinen asysmptotischen Werte mit  $1/T_2$  für  $s \to \infty$ . Die Signalamplitude steigt für kleine *s* zunächst linear mit  $\omega_1$ , um für  $s \simeq 1$  durch ein Maximum zu gehen. Für  $s \to \infty$  fällt sie proportional zu  $\omega^{-1}$  ab.

## Lösung Sättigungsgleichung

Im Unterschied zum vorangegangenen Beispiel einer 'spintemperaturfreien' Flüssigkeitslinie, ist es für die 'spintemperaturbehaftete' Festkörperlinie nicht möglich, die entsprechende Bestimmungsgleichung ((3.97) bzw. (3.98)) analytisch so auszuwerten, daß man eine Funktion  $x(\omega_1)$  erhält, die die Positionen der Extrema unter variabler HF-Feldstärke  $\omega_1$  beschreibt. Der Grund hierfür besteht in der Abhängigkeit der Sättigungsfunktion S(x) von eben dieser Position. Zur Anpassung der Theorie an die Datem wird im folgenden näherungsweise angenommen, daß diese Abhängigkeit gegenüber den Koeffizienten, die Polynome in x enthalten, nur schwach ist, so daß man mit einem mittleren Wert für die Sättigungsfunktion  $\overline{S} = S(\bar{x})$  arbeiten kann. Die Rechtfertigung für diese Vorgehensweise geschieht anhand einer Betrachtung der invertierten Lösung dieser 'Sättigungsgleichung', die man im Unterschied zur Lösung selbst in geschlossener Form angeben kann. Hierzu sei nocheinmal Gl. (3.98)

$$A(x) S^{2}(x) + B(x) \xi^{2} S(x) + C(x) \xi^{4} = 0$$
(3.102)

mit den folgenden Definitionen

$$A(x) := x^{4} + x^{2}(1+\xi^{2}) - \xi^{2}$$
  

$$B(x) := 3x^{2} - \xi^{2} - 1$$
  

$$C(x) := x^{2} - 1$$

betrachtet. Formal läßt sich Gl.(3.102) als quadratische Gleichung in  $S^2(x)$  auffassen und entsprechend lösen:

$$S_{1,2}(x) = \pi \left(\frac{\omega_1}{\sigma}\right)^2 (\sigma T_Z) g(x) = \xi^2 \frac{-B(x) \pm \sqrt{B^2(x) - 4A(x)C(x)}}{2A(x)}$$
(3.103)

Definiert man den Sättigungsfaktor  $s := \omega_1^2 T_Z^2$ , so läßt sich diese Gleichung auch als

$$s_{\pm} = (\omega_1^2 T_Z^2)_{\pm} = \xi^2 (\sigma T_Z) \frac{-B(x) \pm \sqrt{B^2(x) - 4A(x)C(x)}}{2A(x)g(x)}$$
(3.104)

schreiben. Anstelle der gewünschten Linienbreite bei gegebener Sättigung erhält man den für eine bestimmte Linienbreite notwendigen Sättigungsfaktor, d.h. gerade die entsprechende Umkehrfunktion.



Abbildung 3.11: Invertierte Lösungen der Sättigungsgleichung für drei verschiedene  $\xi^2 = \delta D^2/\sigma^2$ :  $s_+$ entspricht dem positiven und  $s_-$  dem negativen Vorzeichen vor der Wurzel in Gl. (3.104). Deren Argument  $(B^2 - 4AC)$  ist als gestrichelte Kurve eingetragen. Die Nullstelle  $x_0$  von  $B^2 - 4AC$  ist gleichzeitig auch der maximale Wert der Linienbreite. Für  $\xi^2 > 2$  liegen sowohl  $s_+$  als auch  $s_-$  teilweise im physikalischen Wertebereich  $s_{\pm} > 0$ , so daß die Linienbreite ein lokales Maximum aufweist.

Abbildung 3.11 zeigt das Verhalten des Sättigungsfaktors s für drei verschiedene  $\xi^2$ . Die Lösung zerfällt in zwei Teile  $s_+$  und  $s_-$ , die dem Vorzeichen vor der Wurzel in Gl. (3.104) entsprechen;  $s_+$  besteht seinerseits (je nach Wert von  $\xi^2$ ) nocheinmal aus zwei Ästen. Der Wertebereich beider Teillösungen  $(s_+, s_-)$  wird durch das Argument unter der Wurzel (gestrichelte Kurven), welches positiv sein muß, eingeschränkt, d.h. die Nullstelle  $x_0$  dieses Arguments gibt auch die maximale Linienbreite an. Ferner gehen hier beide Lösungen in einander über. Für  $\xi^2 = 2$  ist  $x_0 = 1$ , für alle anderen Werte von  $\xi^2$  ist  $x_0 > 1$ . Die Frage, ob die Linienbreite tatsächlich mit fortschreitender Sättigung über die natürliche Linienbreite (gegeben durch x = 1) ansteigt, wird durch das Vorzeichen des Sättigungsfaktors an dieser Stelle entschieden. Für Werte von  $\xi^2 < 2$  ist  $s(x_0) < 0$ , für  $\xi^2 = 2$  ist  $s(x_0) = 0$  und für  $\xi^2 > 2$  wird  $s(x_0)$  schließlich positiv. Der physikalische Wertebereich des Sättigungsfaktors ist aber ausschließlich der positive, da s nur aus quadratischen Größen besteht. In einem Sättigungsexperiment, in dem man die Linienbreite in Abhängigkeit von der HF-Amplitude  $\omega_1$  mißt, erwartet man daher für  $\xi^2 \leq 2$  eine mit  $\omega_1$  monoton fallende und für  $\xi^2 > 2$  eine anfänglich wachsende und danach wieder sinkende Linienbreite. Aus demselben Grund, d.h. wegen seines negativen Vorzeichens, spielt der zweite Ast von  $s_+$  (gepunktet) keine Rolle.



Abbildung 3.12: Invertierte Sättigungskuven der Linienbreite als Wurzeln der Lösungen  $s_+(x)$  und  $s_-(x)$ für die obigen Werte von  $\xi^2$ . Für die asymptotische Linienbreite  $x_{min}$  läßt sich im Unterschied zur maximalen Breite  $x_0$  eine einfache Bestimmungsgleichung angeben (siehe Text).

Die Wurzeln aus den Lösungen  $s_{\pm}$ , d.h. die tatsächlichen invertierten Funktionen der Linienbreite sind in Abb. 3.12 nocheinmal für die drei Werte von  $\xi^2$  dargestellt. Für  $\xi^2 \leq 2$  ist diese ausschließlich durch  $\sqrt{s_+(x)}$  gegeben. Die Funktion  $\sqrt{s_-(x)}$  besitzt nur für  $\xi^2 > 2$  einen Wertebereich, in dem sie reell ist und somit zur meßbaren Linienbreite beiträgt. Die jeweilige asymptotische Breite  $x_{min}$ ist ein wichtiger Parameter, anhand dessen man die Größe  $\xi^2$  bestimmen kann auch ohne eine komplette Anpassung an die experimentellen Sättigungskurven vorzunehmen. Für  $x_{min}$  läßt sich in einfacher Weise eine Bestimmungsgleichung ableiten, wenn man  $v_1(x)$  für den Grenzfall  $S(x) \gg 1$  bzw.  $S(x) \gg \xi^2$  betrachtet. Dann vereinfacht sich Gl. (3.96) zu:

$$v_1(x)|_{S\gg 1,\xi^2} \simeq -a \frac{x g(x)}{\xi^2 + x^2}$$
 (3.105)

Aus der üblichen Extremwertbedingung erhält man:

$$x_{min}^4 + (1+\xi^2)x_{min}^2 - \xi^2 = 0$$
 bzw.  $\xi^2 = x_{min}^2 \frac{1+x_{min}^2}{1-x_{min}^2}$  (3.106)

Aus der zweiten Formulierung von Gl. (3.106) ist sofort ersichtlich, daß

1.  $x^2 < 1\,,\,\mathrm{d.h.}$  die asymptotische Linienbreite immer kleiner als die natürliche ist und, daß

- 2.  $x^2 \rightarrow 1 \;\; {\rm für} \;\; \xi^2 \rightarrow \infty \;\; {\rm sowie}$
- 3.  $x^2 \rightarrow 0$  für  $\xi^2 \rightarrow 0$  gilt.

Dieses Verhalten läßt sich anhand von Abb. 3.12 für die dort abgebildeten Fälle direkt nachvollziehen. Auch für den Wert  $x_0$  des lokalen Maximums der Linienbreite (falls vorhanden) läßt sich aus der Bedingung  $B^2 - 4AC$  eine entsprechende Gleichung ableiten. Mit seiner Kenntnis wäre der entsprechende Wert von  $\omega_1 T_Z$  und hieraus durch Vergleich mit den Daten die Relaxationszeit  $T_Z$  bestimmbar. Die Bestimmungsgleichung für  $x_0$  ist aber von 3. Ordnung in  $x^2$  und somit nicht explizit lösbar. Der einfachere Weg ist hier die Anpassung einer Näherungslösung der Funktion  $x(\omega_1)$  an die experimentellen Sättigungskurven.



sich, daß die Lösung der Sättigungsgleichung nur schwach von der Variation der Funktion  $S(x) = \pi (\omega_1/\sigma)^2 g(x) (\sigma T_Z)$  abhängt, so daß man für diese einen Mittelwert  $\overline{S} = S(\bar{x})$  entsprechend  $\overline{g} = g(\bar{x})$  wählen kann. Mit dieser Vereinfachung läßt sich die quadratische Gleichung (3.97) nach  $x^2$  auflösen und man erhält mit den Abkürzungen  $a := \overline{S}^2$ 

Hierzu muß allerdings ein Weg gefunden wer-

den, der es gestattet, die Linienbreite x als Funk-

tion des Parameters  $\omega_1 T_Z$  auszudrücken. Es zeigt

Abbildung 3.13: Vergleich der exakten und der  
genäherten, invertierten Funktion der Linienbrei-  
te für zwei verschiedene 
$$\xi^2$$
. Für die Näherung  
wurde  $S \equiv \pi (\omega_1/\sigma)^2 \overline{g} (\sigma T_Z)$  mit  $\overline{g} = g(x = 1) =$   
0.242 angesetzt.

$$a := 5$$
  

$$b := \overline{S}^{2}(1+\xi^{2}) + 3\overline{S}\xi^{2} + \xi^{4}$$
  

$$c := (\overline{S}^{2} + \overline{S}(1+\xi^{2}) + \xi^{2})\xi^{2}$$
  

$$x^{2} = \frac{-b + \sqrt{b^{2} - 4ac}}{2a} \qquad (3.107)$$

Abbildung 3.13 zeigt die Güte dieser Approximation durch Vergleich der exakten Lösungen der Sättigungsgleichung mit den genäherten Lösungen für die beiden Fälle  $\xi^2 = 1$  und  $\xi^2 = 4$ . Hierbei

wurde  $\bar{x} = 1$  gewählt.<sup>22</sup> Durch Einsetzen der Extremwertpositionen nach Gl. (3.107) in Gl. (3.96) gewinnt man die Amplitude von  $v_1$  als Funktion von  $\omega_1 T_Z$ . Beide Funktionen,  $x(\omega_1)$  und  $v_1(\omega_1)$ , können an die experimentell gewonnenen Sättigungskurven angepaßt sowie die Parameter  $\xi^2$  und  $T_Z$  extrahiert werden.

# 3.2.7 F-Zentren in <sup>6</sup>LiD im feldmodulierten Sättigungsexperiment

Die im letzten Abschnitten theoretisch erörterten, dynamischen Veränderungen der Resonanzlinie eines Festkörper-Spinsystems unter Sättigung konnte im System der F-Zentren in <sup>6</sup>LiD erstmalig in einem kontinuierlichen ESR-Experiment nachgewiesen werden. Tatsächlich waren es die ESR-Experimente an diesem System, die im Zusammenhang mit der Optimierung der Polarisationseigenschaften von <sup>6</sup>LiD für das COMPASS-Experiment am CERN durchgeführt wurden, die den Anstoß zu der hier vorliegenden, anwendungsbezogenen Ausarbeitung der Spintemperatur-Theorie gaben. Die ESR-Absorptions- und Dispersionslinien des elektronenbestrahlten Lithiumdeuterids zeigen eine charakteristische Formveränderung mit zunehmender HF-Amplitude, die im Rahmen der klassischen Resonanztheorie, so wie sie für inhomogene Systeme beginnend mit Abschnitt 2.3 dargelet wurde, nicht zu verstehen ist. Aus dieser Behandlung folgte, daß Absorptions- und Dispersionslinie eines Spinsystems, deren Resonanz hauptsächlich durch inhomogene Wechselwirkungen verbreitert ist, unter Verwendung eines sättigenden HF-Felds jeweils ihre natürliche Linienform beibehalten. Allenfalls ist mit steigender HF-Amplitude eine Verbreiterung der einzelnen Spinpakete, deren intrinsische Breite auf eine verhältnismäßig geringfügige, homogene Wechselwirkung zurückgeführt wird, zu erwarten. Ferner sagt dieses Modell, mit dem Portis in der Lage war, seine Beobachtungen an F-Zentren in KCl zu beschreiben [Por53], voraus, daß im Bereich vollständiger Sättigung

- 1. sowohl die Amplitude und die Breite des Absorptionssignals als auch die Breite des Dispersionssignals unabhängig von der HF-Feldstärke sein sollte und, daß
- 2. die Amplitude des Dispersionssignals linear mit wachsender HF-Feldstärke anzusteigen hat.

Keine dieser Vorhersagen trifft für die in Lithiumdeuterid gemachten Beobachtungen zu.

#### Sättigung des Absorptionssignals

Lithiumdeuterid wurde in Form kristalliner Bruchstücke von etwa 3 mm Kantenlänge mit 20 MeVElektronen bei Temperaturen zwischen 140 K und 200 K bestrahlt. Die Konzentration der hierdurch erzeugten F-Zentren betrug in allen Proben ca.  $1 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ . In den Abbildung 3.14 (a) und (b) sind die Absorptionssignale einer bei 140 K bestrahlten <sup>6</sup>LiD-Probe bei verschiedenen HF-Leistungen dargestellt. Das bei der stärksten Dämpfung von 42 dB aufgenommene Signal gibt die natürliche Linienform mit ihren Hyperfeinkomponenten wieder. Mit sinkender Dämpfung, also steigender Leistung wird die Auflösung der Hyperfeinstruktur immer geringer bis sie letztlich fast vollständig verschwindet. Gleichzeitig beobachtet man zwischen 42 dB und 33 dB einen Anstieg der globalen Linienbreite, während sich diese für noch kleinere Dämpfungen schließlich wieder verringert.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>Durch eine etwas andere Wahl von  $\bar{x}$ , die man sogar an die Werte von  $\xi^2$  anpassen kann, ließe sich die Übereinstimmung noch weiter verbessern. Beispielsweise kann man den Mittelwert der Breite  $x = (x_{min} + x_0)/2$  verwenden. Das Ergebnis ist aber so unempfindlich hierauf, daß es völlig ausreicht, für  $\overline{\Delta}$  die natürliche Linienbreite  $\sigma$  entsprechend  $\bar{x} = 1$  zu verwenden.



Abbildung 3.14: Feldmodulierte Absorptionssignale einer bei 140 K bestrahlten <sup>6</sup>LiD-Probe bei verschiedenen HF-Leistungen (Dämpfungen): (a) und (b) zeigen die Signale, wie sie im Originalzustand der Probe gemessen wurden, (c) und (d) nach etwa zehnminütiger Lagerung bei Raumtemperatur.

Um die glogable Veränderung der Linienformfunktion zu quantifizieren, wurden die Absorptionssignale mit Hilfe eines Bandpass-Filters (Schnitt im Fourier-Spektrum) geglättet. Aus diesen sförmigen Kurven können die Extrema ( $\Delta v_{pp}$ ) und deren Positionen  $\Delta B_{pp}$  einfach entnommen werden. An diese Werte, die in Abb. 3.15 (a) und (b) jeweils als volle Datenpunkte eingetragen sind, wurden die im letzten Abschnitt abgeleiteten Näherungslösungen für  $x(\omega_1)$  und  $v_1(\omega_1)$  angepaßt. Das Ergebnis dieser Anpassungen wird jeweils von der durchgezogenen Kurve wiedergegeben. Sowohl die Linienbreite als auch deren Amplitude wird hierdurch für Werte von  $\omega_1/\omega_{1,max} < 10^{-1}$ sehr gut wiedergegeben.<sup>23</sup> Man entnimmt aus dieser Anpassung die Parameter  $\xi^2 \simeq 5.7$  sowie  $T_Z \simeq 300 \, ms$ .

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup>Die Diskrepanz für  $\omega_1/\omega_{1,max} > 10^{-1}$  hängt mit der endlichen Modulationsfrequenz zusammen (siehe unten).



Abbildung 3.15: Globale Linienbreite  $\Delta B_{pp}$  (a) und -amplitude  $\Delta v_{pp}$  (b) in Abhängigkeit von der relativen HF-Amplitude  $\omega_1/\omega_{1,max}$  für eine bei 140 K bestrahlte <sup>6</sup>LiD-Probe im Originalzustand (volle Punkte und durchgezogene Anpassung) sowie nach einer Raumtemperatur-Exposition von 10 min (hohle Punkte, gestrichelte Anpassung.)

Die gleiche Probe wurde danach für etwa 10 min der Raumtemperatur ausgesetzt und erneut vermessen. Dies geschah im Hinblick auf die drastische Verbesserung der in einer solchen temperierten Probe erreichbaren maximalen Kernspin-Polarisation gegenüber ihrem Originalzustand ([Goe95] [Mei01]). Wenn die Spintemperatur-Theorie der richtige Ansatz für den Mechanismus der DNP in diesem Material ist, so sollte sich eine entsprechende Änderung der für die dynamische Polarisation wesentlichen Parameter auch in den ESR-Sättigungskurven nachweisen lassen. In den Abbildungen 3.14 (c) und (d) sind die Absorptionslinien der temperierten Probe dargestellt. In der Tat, schon die 'Rohsignale' verraten ein deutlich anderes Sättigungsverhalten. Die globale Linienbreite verjüngt sich monoton mit steigender HF-Leistung, wiederum begleitet von einer mehr und mehr 'verwaschenen' Hyperfeinstruktur. Die extrahierten Linienbreiten und -amplituden sind in den Abbildungen 3.15 (a) und (b) jeweils durch die hohlen Datenpunkte, die entsprechenden Anpassungen durch die gestrichelten Kurven dargestellt. Aus der Anpassung an die Linienbreite erhält man nun den viel kleineren Breitenparameter  $\xi^2 \simeq 1.0$  und eine um den Faktor 50 reduzierte Relaxationszeit  $T_Z$  von nur noch 6 ms.

In Abschnitt 5.1 wird die Dotierungsmethode, die in <sup>6</sup>LiD zu den besten Ergebnissen führt, noch eingehend besprochen werden. Dennoch sei im Vorgriff hierauf gesagt, daß die in diesem Material erreichbare Kernspin-Polarisation empfindlich von der Temperatur abhängt, die während der Bestrahlung herrscht. Beste Ergebnisse erzielt man entweder durch eine 'kalte' Bestrahlung bei 140 - 160 K gefolgt von einer Temperierung oder durch eine 'warme' Bestrahlung bei 180 - 190 K ohne zusätzliche Nachbehandlung. Die Untersuchung der ESR-Sättigungskurven der so präparierten Proben zeigt eindeutig, daß beide Verfahren sehr ähnliche Materialeigenschaften hervorbringen.

Die entsprechenden Anpassungen sind in den Abbildungen 3.16 (a), (b) dargestellt und deren Ergebnisse in Tab. 3.1 zusammengetragen.



Abbildung 3.16: Sättigungskurven von <sup>6</sup>LiD-Proben, die bei verschiedenen Temperaturen bestrahlt wurden. Alle Proben wurden im Originalzustand, d.h. ohne nachträgliches Temperieren, vermessen.

Wiederum werden die Daten durch die theoretischen Kurven im Bereich  $\omega_1/\omega_{1,max} < 10^{-1}$  sehr gut wiedergegeben.

Bestrahlungstemperatur $\left[K\right]$	$\xi^2 = \delta  T_Z / T_D$	$T_Z \left[ms\right]$
140	5.7	300
160	$\sim 5$	300
170	4.6	56
180	1.6	15
190	1.9	10
200	1.0	8

Tabelle 3.1: Breitenparameter  $\xi^2$  und Zeeman-Relaxationszeiten  $T_Z$  wie sie aus den Anpassungen der theoretischen an die experimentellen Sättigungskurven des <sup>6</sup>LiD für verschiedene Bestrahlungstemperaturen extrahiert werden konnten.

Generell kann gesagt werden, daß sowohl die Zeeman-Relaxationszeit  $T_Z$  als auch die mit dem Verhältnis der longitudinalen Relaxationszeiten gewichtete, quadratische Linienbreite  $\xi^2$  mit steigender Bestrahlungstemperatur stark abnehmen. Die deutlichste Variation zeigt hierbei die Relaxationszeit, die für Bestrahlungstemperaturen unterhalb von 170 K im Bereich von einigen hundert Millisekunden liegt und bei Bestrahlungstemperaturen oberhalb dieses Wertes auf einige zehn Millisekunden abfällt. In Abbildung 3.17 ist dieses Verhalten durch die 'Fermi-Kante', die an die vollen Datenpunkte angelegt wurde, verdeutlicht. Es muß allerdings betont werden, daß beide extrahierten Parameter recht großen Fehlern unterliegen, die schätzungsweise bis zu 20% betragen. Der Grund hierfür liegt in einer gewissen Streuung der individuellen Eigenschaften einzelner Kristalle, so daß die Aussagekraft dieser Ergebnisse erst durch die Vermessung mehrerer gleichartig präparierter Proben verbessert werden kann. Auf der Basis der derzeitigen Datenlage ist es daher nicht möglich, zu entscheiden, ob sich die Größe  $\xi^2$  in gleicher oder nur in ähnlicher Weise wie die Relaxationszeit verhält. Im ersten Fall würde dies bedeuten, daß sich durch Anwendung einer höheren Bestrahlungstemperatur nur die Zeeman-, nicht aber die dipolare Relaxationszeit verändert. Ein von  $T_Z$  verschiedenes Verhalten von  $\xi^2$  würde dagegen darauf hindeuten, daß auch die dipolare Relaxationszeit  $T_D$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur variiert, wenn auch nicht so stark.<sup>24</sup>



Abbildung 3.17: Graphische Darstellung der Parameter aus Tab. 3.1

Trotz der noch nicht in ausreichender Qualität und Quantität vorliegenden experimentellen Daten kann festgestellt werden, daß die Spintemperatur-Theorie in eindrucksvoller Weise in der Lage ist, die magnetischen Eigenschaften dieses Materials zu beschreiben. Sie erlaubt nicht nur das Verständnis des komplexen Sättigungsverhaltens seiner ESR-Absorptionslinien, sondern liefert hierdurch auch eine Begründung für die drastischen Abhängigkeit der erreichbaren Kernspin-Polarisation von der Temperatur während der Strahlendotierung. Diese Eigenschaft kann nicht auf eine sich mit der Bestrahlungstemperatur verändernde Effizienz der F-Zentren-Erzeugung zurückgeführt werden. Konzentrationsmessungen zeigen, daß die Zentrendichte im Temperaturbereich von 120 – 200 K nahezu konstant ist und sich erst unterhalb von 120 K deutlich verringert. Vielmehr beeinflußt die Bestrahlungstemperatur bzw. die nachträgliche Temperierung des Materials die Zeitkonstanten des elektronischen Systems in einer Weise, die es für den Mechanismus der dynamischen Kernspin-Polarisation nutzbar macht. Dieser Zusammenhang wird im nächsten Kapitel ausführlich dargelegt. Abschließend sei noch kurz auf die systematisch auftretende Diskrepanz zwischen den theoretischen und den experimentellen Sättigungskurven im Bereich sehr hoher HF-Amplituden eingegangen.

 $<sup>^{24}</sup>$ Diese Folgerung setzt natürlich die Konstanz der Linienbreite Dvoraus. Siehe hierzu auch die Bemerkungen am Ende des Abschnitts 4.3.

Auch diese Beobachtung ist bei näherer Betrachtung eher ein Argument für, als ein Argument gegen die Anwendbarkeit der Spintemperatur-Theorie auf diese Art der ESR-Untersuchungen. In Abschnitt 3.2.5 wurde die Fähigkeit des Spinsystems, unter bestimmten Umständen Energie aus dem Modulationsfeld zu entnehmen, dargelegt. Der Effekt der Modulationssättigung, dessen Herkunft schon aus der einfachen Theorie der zeitabhängigen Suszeptibilität folgt (siehe Abschnitt 1.5), tritt auf, wenn die Spintemperaturen  $\alpha$  und  $\beta$  durch eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit in die Lage versetzt werden, den mit der Frequenz  $\Omega$  erfolgenden, periodischen Magnetfeldänderungen zu folgen. In diesem 'adiabatischen' Leistungsbereich, der durch die Bedingung  $W_0 \sim \Omega$  vom nichtadiabatischen getrennt ist, sind beide Temperaturen zu jeder Zeit im thermischen Gleichgewicht, d.h. die durch Gl. (3.85) definierte Größe  $X = \Delta(\alpha - \beta)$  und damit auch das Absorptionssignal verschwinden für  $W_0/\Omega \to \infty$ . Da die Signalamplitude für  $W_0 \ll \Omega$  linear mit  $\omega_1$  ansteigt, erwartet man daher, daß diese in der Nähe von  $W_0 = \Omega$  ein Maximum aufweist. Eine genaue Bestimmung der Lage dieses Maximums ist nur mit Hilfe der erweiterten Theorie, die auch den adiabatischen Bereich mit einschließt, möglich [Gol64]. Eine entsprechende Analyse der Sättigungskurven würde zwar den Rahmen dieser Arbeit sprengen, es können aber trotzdem folgende Aussagen gemacht werden: Die Lage des Extremums hängt außer von der Modulationsfrequenz  $\Omega$  auch von ihrer Amplitude  $\Delta_1$ , sowie von der Parametern  $\xi^2$  und  $T_Z$  ab. Benutzt man in einer vereinfachenden Abschätzung konkret  $\Omega = 100 \, kHz$ ,  $\Delta_1 = 3 \cdot 10^{-2} \, mT$  und für  $\xi^2$ ,  $T_Z$  die extrahierten Werte, so zeigt sich, daß für die Lage des Maximums in grober Näherung  $W_0 = 0.1\Omega$  entsprechend  $\omega_1 \simeq 0.5 \,\omega_{1,max}$  gilt. Dies entspricht recht gut den experimentellen Maximalwerten, die zwischen  $0.25 \,\omega_{1,max}$  und  $0.4 \,\omega_{1,max}$  liegen (siehe Abb. 3.16).

#### Das Dispersionssignal im adiabatischen Bereich

Aus technischen Gründen, die hauptsächlich die Frequenzkonstanz des anregenden HF-Felds betreffen, ist eine Dispersionsmessung gegenüber einer Absorptionsmessung mit einem deutlich schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis und mit zeitlichen Schwankungen der Grundlinie verbunden. Aufgrund dieser Schwierigkeiten sowie einer deutlich komplizierteren theoretischen Analyse wurde das Verhalten der Dispersionssignale nur exemplarisch an einigen wenigen Proben untersucht. Ihre Form wird im folgenden qualitativ diskutiert, wobei ein Vergleich mit der Theorie nur für den Bereich hoher HF-Amplituden erfolgt.

Ist die Bedingung  $W_0 \gg T_Z$  erfüllt, so ist das System vollständig gesättigt und die Angabe einer einzigen Spintemperatur ist ausreichend, um sowohl die Besetzungszahlen der Zeeman- als auch die der Nicht-Zeemanniveaus zu beschreiben ( $\alpha = \beta$ ). Dies ist der Gültigkeitsbereich des Redfield'schen Ansatzes für den stationären Fall, in dem das Dispersionssignal  $u_0$  durch Gl. (3.83) gegeben ist. Befindet man sich zudem im adiabatischen Bereich, folgen Magnetisierung und Spin-Spin-Temperatur der Magnetfeldmodulation. Die zeitabhängige Komponente des Dispersionssignals  $u_1(t)$  verhält sich daher analog zur x-Komponente der Magnetisierung im Fall der adiabatischen Entmagnetisierung im RK und man kann gemäß Gl. (3.24) schreiben:

$$u_1(t) \sim \frac{\omega_1}{\sqrt{\Delta(t)^2 + \omega_1^2 + D^2}}$$
 (3.108)

Durch das Lock-In-Verfahren konventioneller ESR-Spektrometer wird im Bereich  $\Delta_1 \ll \sigma$  hieraus der lineare, mit dem Modulationsfeld in Phase verlaufende Anteil

$$\begin{aligned} u_1(t) &\simeq \Delta_1(t) \left. \frac{d}{d\Delta} u_1(t) \right|_{\Delta = \Delta_0} \\ &\sim -\Delta_1(t) \frac{\omega_1 \Delta_0}{(\Delta_0^2 + \omega_1^2 + D^2)^{3/2}} = -u(\Delta_0) \Delta_1(t) \frac{\Delta_0}{\Delta_0^2 + \omega_1^2 + D^2} \end{aligned}$$
(3.109)

herausgefiltert. Der stationäre Anteil  $u(\Delta_0)$  ist aber durch den Redfield'schen Ausdruck  $u_0$  gegeben, so daß man insgesamt

$$u(t) = u_0 + u_1(t)$$

$$u(t) = u_0 - u_0 \frac{\Delta_0 \Delta_1 \cos(\Omega t)}{\Delta_0^2 + \omega_1^2 + D^2} \quad \text{mit} \quad u_0 = \hat{I}_L \omega_1 \frac{\omega_0 \Delta_0}{\Delta_0^2 + T_Z / T_Z' \omega_1^2 + \delta D^2}$$
(3.110)

erhält. Die Amplitude der mit  $\Omega$  oszillierenden Komponente ist damit unter Vernachlässigung der Terme  $\omega_1^2$  bzw.  $T_Z/T'_Z \omega_1^2$ :

$$u_1 = -\hat{I}_L \,\omega_1 \,\Delta_1 \,\frac{\Delta_0^2}{(\Delta_0^2 + \delta D^2)(\Delta_0^2 + D^2)} = -\hat{I}_L \,\frac{\omega_1}{\sigma} \,\frac{\Delta_1}{\sigma} \,\frac{x^2}{(x^2 + \xi^2)(x^2 + (D/\sigma)^2)}$$
(3.111)



Abbildung 3.18: Adiabatisch feldmoduliertes Dispersionssignal

Abbildung 3.18 zeigt das feldmodulierte Dispersionssignal nach Gl. (3.111). Durch eine Anpassung der theoretischen Linienform an das experimentelle Signal besteht prinzipiell die Möglichkeit, das Produkt  $\xi^2/\sqrt{\delta}$  und hierdurch in Kombination mit den aus der Absorptionsmessung gewonnenen Parametern  $\xi^2$  und  $T_Z$  die bisher noch fehlende dipolare Relaxationszeit  $T_D$  zu berechnen. Mit den bisher gewonnenen Daten ist diese weitergehende Analyse jedoch noch nicht möglich, da die theoretisch geforderte vollständige Adiabatizität der Feldmodulation durch die zu geringe, verfügbare Leistung der verwendeten Mikrowellenquelle nicht gewährleistet werden konnte.

Eine Auswahl der in <sup>6</sup>LiD gewonnenen Dispersionssignale ist in Abb. 3.19 am Beispiel einer bei 140 K (a) und einer bei 200 K (b) bestrahlten Probe dargestellt. Für kleine HF-Amplituden ist das qualitative Verhalten der Signalform beider Proben sehr ähnlich.



Abbildung 3.19: Dispersionslinien des <sup>6</sup>LiD bei verschiedenen HF-Feldstärken: Diagramm (a) zeigt die Signale nach einer Bestrahlung bei 140 K, (b) nach einer Bestrahlung bei 200 K. Signal 1:  $\omega_1/\omega_{1,max} = 3 \cdot 10^{-3}$ , Signal 2:  $\omega_1/\omega_{1,max} = 6 \cdot 10^{-3}$ , Signal 3:  $\omega_1/\omega_{1,max} = 3 \cdot 10^{-1}$  und Signal 4:  $\omega_1 = \omega_{1,max}$ 

Bei geringen Werten von  $\omega_1/\omega_{1,max}$  gibt sie zunächst die jeweiligen natürlichen Dispersions-Linienformen wieder (Signal Nr. 1). Mit steigender HF-Amplitude werden die Signale 'uber die Grundlinie gehoben', wobei ihre 'Schultern' immer mehr anwachsen (Nr. 2). Im Bereich von  $\omega_1/\omega_{1,max}$  nahe Eins ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen beiden Proben (Nr. 3). Während sich die Signalform im Fall (a) entsprechend der Vorhersage verhält, die Dispersionslinie am Punkt x = 0also verschwindet, beobachtet man im Fall (b) an dieser Stelle nur ein lokales Minimum. Dieses ist jedoch auch beim höchsten, verfügbaren HF-Feld noch deutlich größer als Null. Eine Betrachtung der hier nicht dargestellten Signale in feinerer Abstufung der HF-Feldstärke zeigt zudem, daß das mit Nr.4 bezeichnete Signal die asymptotische Linienform für diese Probe darstellt. Bezieht man die Ergebnisse der Analyse der Absorptionsmessungen mit in die Überlegungen ein, so kommt man zu dem Schluß, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nicht in allen untersuchten Proben gleich gut ist. Während die Beobachtungen, die in den unter Temperaturen von 140 - 190 K bestrahlten Proben gemacht wurden, praktisch perfekt durch die Theorie beschrieben werden, zeigen sich in den temperierten und in den bei 200 K bestrahlten Proben deutliche Abweichungen von der jeweiligen Vorhersage. Diese Diskrepanzen sind nicht nur in der Form der Dispersionssignale sondern auch in den Amplituden-Sättigungskurven dieser Proben vorhanden: Der von der Theorie verhergesagte, sichtbare Übergang vom ersten zum zweiten linear ansteigenden Bereich der Signalamplitude wird experimentell hier nicht beobachtet (siehe Abbildungen 3.15 und 3.16). Die dafür verantwortlichen Gründe können durch alleinige Anwendung der CW-Sättigungsmethode nicht gefunden werden. Eine Klärung dieser Frage ist aber im Hinblick auf die Eingrenzung des Gültigkeitsbereichs der Spintemperatur-Theorie und damit letztlich für den Optimierungsprozess eines polarisierbaren Targetmaterials von großer Bedeutung. Sehr hilfreich in diesem Zusammenhang wäre eine direkte Messung der Zeeman-Relaxationszeiten z.B. mit Hilfe einer gepulsten ESR-Messung. Solche parallelen Untersuchungen würden zudem die Möglichkeit einer unabhängigen Überprüfung der Spintemperatur-Interpretation der ESR-Sättigungsexperimente in Lithumdeuterid und anderen Substanzen eröffnen.
# Kapitel 4

# Dynamische Kernspin-Polarisation im Spintemperatur-Bild

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Spintemperatur-Theorie von der ihr zugrundeliegenden Idee angefangen, über die intuitive Ableitung ihrer Kern-Gleichungen, bis zur ihrer Anwendung in sättigenden ESR-Messungen dargestellt wurde, wird im folgenden auf ihre Bedeutung für die theoretische Beschreibung der dynamischen Kernspin-Polarisation eingegangen. Es wird sich zeigen, daß mit ihrer Hilfe ein einheitliches Verständnis der i.A. voneinander getrennt betrachteten Modelle des 'Solid-Effect', des 'Differential Solid Effect' und der sog. 'EST-Theorie' (auch 'Donkey-Effect' genannt) möglich ist. Diese stellen sich hierbei als Spezialfälle der Spintemperatur-Theorie dar, wobei der jeweilige Gültigkeitsbereich der Modelle durch ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Frequenzbreite der Elektronenspinresonanz einerseits und der Larmorfrequenz der jeweiligen Kernspins andererseits festgelegt wird.

Eine unumgängliche Voraussetzung für die Ableitung von Evolutionsgleichungen für die Spintemperaturen ist die Gültigkeit der Hochtemperaturnäherung, in der von einer im Vergleich zur thermischen Energie geringen Zeemanenergie des Spinsystems ausgegangen wird. Unter sehr restriktiven Annahmen an die Wechselwirkungen, denen das betrachtetete elektronische Spinsystem unterliegt, ist es dennoch möglich, Bestimmungsgleichungen für dessen Spin-Spin-Temperatur und damit für die Kernspin-Polarisation auch für den Fall einer 'starken' Zeemanaufspaltung zu formulieren. Diese Betrachtungen sind weniger im Hinblick auf eine quantitative Berechnung der Kernspin-Polarisation als auf ihren Charakter als 'theoretische Sonden' in den ansonsten nicht erfassbaren Bereich der realistischen Magnetfeld- und Temperaturbedingungen von Bedeutung. Es stellt sich heraus, daß der Wegfall der Hochtemperaturnäherung keine qualitativ neuen Ergebnisse mit sich bringt, d.h. die Spin-Spin-Temperatur in nahezu unveränderter Weise von den Parametern des elektronischen Systems abhängt. Dies ist im Hinblick auf die angestrebte Optimierung der Kernspin-Polarisation eines Materials eine entscheidende Feststellung.

Eine experimentelle Überprüfung bestimmter Vorhersagen der Spintemperatur-Theorie ist durch ESR-Studien des hochpolarisierten Materials in situ möglich. Die ersten Untersuchungen hierzu werden am Beispiel des Lithiumdeuterids vorgestellt.

## 4.1 Die Polarisationsmechanismen

Obwohl die Spintemperatur-Theorie ursprünglich entwickelt wurde, um die beobachteten Phänomene in Festkörper-Kernspinsystemen zu erklären, ist die Existenz einer von der Temperatur des Gitters verschiedenen Spintemperatur, die die Besetzungszahlverhältnisse des Spinsystems bestimmt, nicht von der speziellen Art der Dipole abhängig. Auch die in verdünnten elektronischen Systemen in Festkörpern auftretenden Spintemperatur-Effekte werden durch die Provotorov-Theorie erfaßt. Beispiele hierfür stellen das im letzten Kapitel betrachtete kontinuierliche Resonanz-Experiment an den F-Zentren in <sup>6</sup>LiD oder die Untersuchungen der Resonanzlinie von Ce<sup>3+</sup>-Ionen in CaWO<sub>4</sub> von Atsarkin und Rodak [AR72] dar, die in Form eines zweiphasigen Experiments, bestehend aus einer Sättigungs- und einer Meßphase, durchgeführt wurden (siehe auch Abschnitt 3.2.3). Die alleinige Voraussetzung ist, daß die dipolare Wechselwirkung zwischen den Spins deutlich stärker als die Spin-Gitter-Wechselwirkung ist. Denn nur dann ist der Aufbau eines internen Gleichgewichts, charakterisiert durch eine Spintemperatur, schneller als der Angleich dieser Temperatur an die des Gitters. Anderenfalls, d.h. bei zu ausgeprägtem Wärmekontakt zum Gitter, sind Spin- und Gittertemperatur nahezu identisch und die Meßgrößen gehen, wie in Abschnitt 3.2.3 anhand des stationären Absorptionssignals gezeigt, in diejenigen der klassischen Resonanztheorie über.

Abgesehen von der Bedeutung der Spintemperatur-Theorie für das Verständnis der magnetischen Resonanz in Festkörper-Spinsystemen bildet sie die theoretische Grundlage für die Beschreibung der dynamischen Kernspin-Polarisation (DNP) in paramagnetisch dotierten Diamagnetika. Hierbei wird ausgenutzt, daß ein im Festkörper vorhandenes System aus spinbehafteten Kernen mit dem Dipolresrevoir eines verdünnten Paramagnetikums in thermischem Kontakt steht und somit 'dynamisch gekühlt' (bzw. 'geheizt') werden kann.<sup>1</sup> Diese Temperaturänderung bewirkt eine Veränderung der Besetzungszahlverteilung und damit des Polarisationsgrades des Kernspin-Systems, wobei unter 'Kühlung' die relative Unterbesetzung, unter 'Heizung' die relative Überbesetzung der energiehöheren Niveaus im Vergleich zum thermischen Gleichgewichtszustand zu verstehen ist. Die entsprechenden Besetzungszahlverteilungen lassen sich durch eine positive bzw. negative Spintemperatur beschreiben, die dem Betrage nach viel kleiner als die Gittertemperatur sein kann. Die hieraus folgende Vektorpolarisation ist durch Gl. (1.39) bzw. in linearer Näherung (Hochtemperatur-Näherung) durch

$$P_I = \frac{\langle I_z \rangle}{I} = \frac{M_z}{M_{max}} = \frac{\hbar \gamma_I (I+1)}{3k} \frac{H}{\mathcal{T}} = \left(\frac{I+1}{3}\right) \omega_I \alpha_I \tag{4.1}$$

gegeben, wobei  $\alpha_I$  die inverse Spintemperatur der Kerne bezeichnet. Im Folgenden wird der Einfachheit halber nur noch von Kühlung die Rede sein, sofern nicht ausdrücklich zwischen beiden Situationen unterschieden wird. Gemeint ist dann die Reduktion des Absolutbetrages der Spin-Temperatur.

Eines der wesentlichen Ergebnisse der Provotorov-Theorie ist, daß die Frequenzdifferenz  $\Delta$  zur elektronischen Larmorfrequenz, bei der die maximale Unterkühlung des Dipolreservoirs erreicht wird, in etwa mit dessen lokaler Frequenz D, d.h. mit dessen Energiebreite übereinstimmt. Vom Blickwinkel des rotierenden Koordinatensystems (RK) aus gesehen tritt das um den Faktor  $\omega_0/\Delta$  unterkühlte

 $<sup>^{1}</sup>$ Es ist zwar notwendig, auf irgendeine Weise einen thermischen Kontakt zwischen Kern- und Elektron-Spinsystem herzustellen, dieser muß jedoch nicht notwendigerweise das elektronische Dipolreservoir beinhalten. Die verschiedenen Kopplungsmechanismen werden im folgenden diskutiert.

Zeeman- mit dem Dipolreservoir in thermischen Kontakt, da die entsprechenden Übergangsenergien von ähnlicher Größe sind. Auch die Wärmekapazitäten der beiden Reservoire sind im RK etwa gleich groß, so daß eine starke Abkühlung des Dipolreservoirs um mehr als zwei Größenordnungen im Vergleich zur Gittertemperatur eintreten kann (siehe Gl. (3.68)). Ist die Larmorfrequenz eines zusätzlich anwesenden Kernspin-Systems  $\omega_I$  von ähnlicher Größe wie die lokale Frequenz ( $\omega_I \simeq D$ ), so sind das Kern-Zeemanreservoir und das elektronische Dipolreservoir aneinander angekoppelt und beide Systeme kühlen sich entsprechend ab. Hiermit ist über das Curie-Gesetz die oben erwähnte dynamische Polarisation des Kernspin-Systems verbunden. Dieses Modell wird im übernächsten Abschnitt noch etwas eingehender betrachtet, wobei zunächst unberücksichtigt bleibt, in welcher Weise die o.g. Ankopplung tatsächlich stattfindet. Die Berechnung der inversen Kern-Zeemantemperatur im Rahmen des Unresolved Solid Effect' (Abschnitt 4.1.4) zeigt, daß hierfür zwei von einander zu unterscheidende Mechanismen in Frage kommen.

Es ist aber evident, daß die Kühlung des Kern-Zeemanreservoirs vermittels der elektronischen Dipolwechselwirkung nur dann zustande kommen kann, wenn beide Systeme miteinander Energie austauschen können, also wenn o.g. Bedingung  $\omega_I \simeq D$  erfüllt ist. Bei den meisten in der Praxis vorkommenden, paramagnetisch dotierten Materialien ist dies auch in der Tat der Fall. Ausnahmen hierfür können z.B. von Protonen-Systemen in einem hohen Magnetfeld insbesondere in Verbindung mit paramagnetischen Zentren geringer Resonanzbreite gebildet werden. In diesen Fällen ist es zwar auch möglich, das elektronische Dipolreservoir durch off-resonante HF-Bestrahlung zu kühlen, wenn man die Frequenz des HF-Felds entsprechend wählt. Dann besteht jedoch kein Wärmekontakt zwischen ihm und dem Reservoir der Kern-Zeeman-Wechselwirkung. Dennoch kann das Kernspin-System eines solchen Festkörpers dynamisch polarisiert werden, indem man es direkt mit der Zeemantemperatur des elektronischen Systems in Kontakt bringt. Man hat die Situation des sog. *Resolved Solid Effect* vorliegen. In Abschnitt 4.1.3 wird dieser Polarisationsmechanismus zunächst mit Hilfe von Ratengleichungen beschrieben, um die hieraus folgenden Ergebnisse mit denjenigen vergleichen zu können, die sich für den Solid Effect aus der Sichtweise der Spintemperatur-Theorie ergeben.

#### 4.1.1 Prinzipien der dipolaren Kühlung

Bevor das Kernspin-System in Verbindung mit seiner Zeeman-Wechselwirkung als drittes Energiereservoir mit in die Betrachtungen einbezogen wird, soll noch einmal versucht werden, ein möglichst anschauliches Bild vom Mechanismus der Kühlung des elektronischen Dipolreservoirs durch ein offresonantes HF-Feld zu entwerfen. Im Anschluß daran wird dieser Mechanismus mit den am Anfang des letzten Kapitels besprochenen adiabatischen Entmagnetisierungsprozessen in Beziehung gesetzt.

Der Zugang zu den Provotorov-Gleichungen in Abschnitt 3.2.1 geschah unter der vereinfachenden Annahme eines isolierten Spinsystems, in dem nur der Energieaustausch zwischen Zeeman- und Dipolreservoir betrachtet werden mußte. Das Ergebnis in Form einer gemeinsamen Spintemperatur für beide Systeme ließ sich als einfacher Wärmekontakt zwischen zwei Körpern gegebener Anfangstemperaturen  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  und Wärmekapazitäten (3.57) deuten, welcher durch das HF-Feld vermittelt wird. Mit den Anfangswerten  $\alpha_i = \alpha_L$  und  $\beta_i = \beta_L$  lautet Gl. (3.59):

$$\alpha_{eq} = \beta_{eq} = \frac{\alpha_L \mathcal{C}_Z + \beta_L \mathcal{C}_D}{\mathcal{C}_Z + \mathcal{C}_D}$$
(4.2)



Abbildung 4.1: Zeeman- und Dipolreservoir im RK mit ihren Wärmekapazitäten ~  $\Delta^2$  und ~  $D^2$ . Unterschiedliche Temperaturen sind durch verschieden dichte Schraffuren angedeutet.

Je größer die Wärmekapazität des Körpers 1 im Vergleich zu der des Körpers 2 ist, desto näher liegt die Endtemperatur des Gesamtkörpers bei der Anfangstemperatur von Körper 1. Dementsprechend gleicht sich die gemeinsame Spintemperatur um so stärker der anfänglichen inversen Zeemantemperatur an, je größer das Verhältnis der Wärmekapazitäten von Zeeman- und Dipolreservoir ist. Dies heißt allerdings nicht automatisch, daß auch unter dieser Voraussetzung die niedrigste Gleichgewichtstemperatur erreicht wird. Diese ist vielmehr auf die inverse Gittertemperatur  $\beta_L$  zu beziehen, aus der aufgrund der Koordinatentransformation ins RK die inverse Anfangstemperatur  $\alpha_i = \alpha_L = (\omega_0/\Delta)\beta_L$  des Zeeman-Systems hevorgeht. Hierdurch wird auch das Vorzeichen von  $\alpha_L$ und damit das der Gleichgewichtstemperatur bestimmt. Ihr niedrigster Wert stellt sich bei einer Frequenzdifferenz  $|\Delta| = D$  (entsprechend einer Zeeman-Wärmekapa-

zität  $C_Z = \hbar N A \Delta^2 = C_D$ ) ein, die einen Kompromiss zwischen der Maximierung der Wärmekapzität einerseits und der Minimierung der Zeemantemperatur im RK andererseits darstellt.

Die Situation eines Spin-Systems unter Spin-Gitter-Wechselwirkung konnte im weiteren durch einfache Addition von Relaxationstermen an die isolierten Provotorov-Gleichungen behandelt werden. Die Lösung der vollständigen Gleichungen (3.60, 3.61) führte zu einer gemeinsamen Spintemperatur gemäß Gl. (3.65) für den Fall eines starken HF-Felds. Durch die folgende, einfache Betrachtung läßt sich zeigen, daß man auch dieses Resultat als das Ergebnis eines Temperaturausgleichs zweier Körper verstehen kann.

Die Gesamtenergie ist nicht nur im isolierten, sondern auch im ans Gitter gekoppelten System erhalten, sofern es sich im Gleichgewicht befindet. Dann nämlich hält sich der Energiefluß aus ihm heraus mit dem in es hinein die Waage und man kann gemäß (3.42) schreiben:

$$\dot{E} = -\hbar A \left( \Delta^2 \dot{\alpha} + D^2 \dot{\beta} \right) = 0$$
  
=  $-\mathcal{C}_Z \dot{\alpha} - \mathcal{C}_D \dot{\beta}$  (4.3)

Im Gleichgewicht unter starkem HF-Feld gilt  $\alpha_{eq} = \beta_{eq}$ , so daß unter Ausnutzung der Provotorov-Gleichungen

$$\mathcal{C}_Z \left(\frac{\alpha_{eq} - \alpha_L}{T_Z}\right) + \mathcal{C}_D \left(\frac{\alpha_{eq} - \beta_L}{T_D}\right) = 0 \tag{4.4}$$

gilt. Umformen nach  $\alpha_{eq}$  ergibt

$$\alpha_{eq} = \beta_{eq} = \frac{\mathcal{C}_Z \alpha_L + \mathcal{C}'_D \beta_L}{\mathcal{C}_Z + \mathcal{C}'_D} \quad , \tag{4.5}$$

wobei die Abkürzung  $C'_D = (T_Z/T_D)C_D = \delta C_D$  verwendet wurde. Die Gleichgewichtstemperatur kann somit in derselben Form wie im isolierten Fall (Gl. (4.2)) geschrieben werden. Sie entspricht wiederum der Endtemperatur zweier mit einander in Kontakt stehender Körper, wobei nun aber die Wärmekapazität des Dipolreservoirs

$$C_D = \hbar A D^2$$
 durch die effektive  $C'_D = \hbar A \left(\sqrt{\frac{T_Z}{T_D}} D\right)^2$  (4.6)

zu ersetzen ist. Das Ergebis (4.5) unterscheidet sich von Gl. (3.65) nur durch die hier nicht vernachlässigte inverse Gittertemperatur  $\beta_L$ .

Der Gleichgewichtszustand der gesamten komplizierten Dynamik des Magnetisierungsaufbaus durch die Zeeman-Relaxation, des Magnetisierungsabbaus durch das HF-Feld sowie die Kühlung und Erwärmung des Dipol-Reservoirs durch das HF-Feld einerseits und durch die dipolare Relaxation andererseits kann also in verblüffend einfacher Weise als ein Wärmeaustausch zweier Körper mit wohldefinierten Wärmekapazitäten und Anfangstemperaturen gedeutet werden!

Vom Laborsystem aus betrachtet stellt sich die Situation ein wenig komplizierter dar. Durch die Kenntnis der Energie- bzw. Wärmeflüsse (4.3), die einerseits das dipolare Reservoir und andererseits das elektronische Zeemanreservoir durchlaufen, läßt sich aber sofort ein äquivalentes Flußdiagramm entwerfen (siehe Abb. 4.2):



Abbildung 4.2: Wärmeflußdiagramm der dynamischen Kühlung des elektronischen Dipolreservoirs, gesehen vom Laborsystem.

Das Dipolreservoir hat die Eigenschaft, die Energie- bzw. Frequenzdifferenz  $\Delta$  des HF-Felds bezüglich der Larmorfrequenz  $\omega_S$  der Elektronen auszugleichen. Der damit verbundene Wärme-fluß ist

$$\dot{Q}_0 - \dot{Q} = -NA\hbar(\omega_S - \omega)\frac{\tilde{S}_z - \tilde{S}_L}{T_Z} = -NA\hbar\Delta\frac{\tilde{S}_z - \tilde{S}_L}{T_Z} = -NA\hbar\Delta^2\frac{\alpha_{eq} - \alpha_L}{T_Z} \quad (4.8)$$

mit dem an das Gitter abgegebenen Wärmefluß

$$\dot{Q}_0 = -N\hbar\omega_S \frac{S_z - S_L}{T_Z} \qquad (4.9)$$

Das derart gekühlte Dipolreservoir steht aber andererseits direkt mit dem Gitter in Kontakt, aus dem es die Wärmemenge pro Zeiteinheit

$$\dot{Q}_0 - \dot{Q} = NA\hbar D^2 \frac{\beta_{eq} - \beta_L}{T_D} = NA\hbar D^2 \frac{\alpha_{eq} - \beta_L}{T_D}$$
(4.10)

aufnimmt. Die Gleichsetzung von (4.8) mit (4.10) ergibt dann wiederum die Gleichgewichtstemperatur  $\alpha_{eq} = \beta_{eq}$  nach Gl. (4.5). Die relativen Größen der Wärmekapazitäten von Zeeman- und

Das Wärmereservoir der Zeeman-Wechselwirkung des Spinsystems S nimmt eine Wärmemenge pro Zeiteinheit in sich auf, die der Anzahl  $NdS_z/dt$  der pro Zeiteinheit aus dem HF-Feld absorbierten Quanten  $\hbar\omega$  entspricht. Der einlaufende Wärmefluß beträgt also:

$$\dot{Q} = N \hbar \omega \left(\frac{dS_z}{dt}\right)_{abs} = -N \hbar \omega \frac{S_z - S_L}{T_Z}$$
$$= -NA \hbar \omega \frac{\tilde{S}_z - \tilde{S}_L}{T_Z}$$
(4.7)

Dipol<br/>reservoir sind in Abb. 4.2 nicht maßstabsgetreu. Tatsächlich gilt im Labor<br/>system bei Feldern von einigen Tesla als grobe Abschätzung<br/>2 $\,$ 

$$\frac{\mathcal{C}_D}{\mathcal{C}_Z^{LS}} \simeq \frac{D^2}{\omega_S^2} \simeq \left(\frac{10^8 \, Hz}{10^{11} \, Hz}\right)^2 = 10^{-6} \qquad (4.11)$$

Abschließend ist es nützlich, in diese Überlegungen noch die Resultate der adiabatischen Entmagnetisierung im Labor- und im rotierenden Koordinatensystem (ADRF), die in den Abschnitten 3.1.3 und 3.1.4 abgeleitet wurden, einzubeziehen.

In beiden Fällen ist durch eine adiabatische Feldreduktion in Abhängigkeit von Anfangs- und Endwert des effektiven Magnetfelds ( $B_i = \omega_S / \gamma$  bzw.  $B_f = \Delta / \gamma$ ) eine finale inverse Spintemperatur

$$\alpha_f = \beta_L \sqrt{\frac{\omega_S^2 + \Delta^2}{\Delta^2 + D^2}} \tag{4.12}$$

erreichbar (siehe Gl. (3.21)). Diese ist maximal

$$\frac{\omega_S}{D} \beta_L \quad \text{oder} \quad \frac{\omega_S}{\sqrt{2}D} \beta_L \quad , \tag{4.13}$$

falls das effektive Feld bis auf Null bzw. bis auf den Wert des lokalen Feldes reduziert wird. Die Provotorov-Gleichungen liefern im Temperaturgleichgewicht für ein an das Gitter gekoppelte System

$$\alpha_{eq}^{max} = \frac{\omega_S}{2\sqrt{\delta D}} \beta_L$$
 und für das isolierte  $\alpha_{eq}^{max} = \frac{\omega_S}{2D} \beta_L$ , (4.14)

wobei letzteres dadurch präpariert werden kann, daß man die Spintemperatur in einer Zeitspanne kurz gegenüber  $T_1$  untersucht.<sup>3</sup> Für den Parameter  $\delta$  wird üblicherweise ein Zahlenwert von 2 – 3 ([Abr61], [Gol70]) angesetzt. Die durch eine adiabatische Entmagnetisierung maximal erreichbaren inversen Temperaturen sind somit mindestens um einen Faktor zwei höher als diejenigen, die durch eine sättigende HF-Bestrahlung erreicht werden können. Der Grund hierfür ist in der Rolle zu suchen, die der Entropie in beiden Verfahren zukommt. Im Falle der adiabatischen Entmagnetisierung ist sie eine echte Erhaltungsgröße, d.h. sie bleibt während des gesamten Prozesses unverändert. Die im Zeeman-System in Form seiner maximal möglichen thermischen Magnetisierung gespeicherte Ordnung wird vollständig in das dipolare System transferiert. Der Kühlungsprozess mittels offresonanter HF-Bestrahlung andererseits ist ein Vorgang, der im dynamischen Gleichgewicht mit den Spin-Gitter-Relaxationsprozessen stattfindet. Durch das Einschalten des HF-Felds in der Nähe der Resonanz geht ein Teil der anfänglichen Magnetisierung verloren. Im Gleichgewicht mit dem Gitter beträgt sie nur noch den Bruchteil  $\alpha_{eq}/\alpha_L$  ihres ursprünglichen Wertes. Schreibt man die Entropie als

$$S = konst - (\Delta S^{mag} + \Delta S^{dip})$$

so beträgt die in Form der anfänglichen Magnetisierung  $\Delta S^{mag}$  bzw. die im dipolaren Reservoir gespeicherte Ordnung vor Einschalten des HF-Felds:

$$\Delta S_i^{mag} = \frac{1}{2} ANk \ \beta_L^2 \omega_S^2 \quad \text{und} \quad \Delta S_i^{dip} = \frac{1}{2} ANk \ \beta_L^2 D^2 \simeq 0$$

 $<sup>^2 \</sup>mathrm{Unter}~D$ ist hier die experimentelle ESR-Linienbreite als Überlagerung aus dipolarer und inhomogener Verbreiterung zu verstehen.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Siehe hierzu auch Gln. (3.55, 3.56 und 4.2) unter der Extremwertbedingung  $|\Delta| = D$ .

Nach Einschalten des HF-Felds betragen diese Größen im Minimum der Gleichgewichtstemperatur, d.h. für  $\Delta^2 = \delta D^2$  (vgl. Gl. (4.14)):

$$\Delta S_{f}^{mag} = \frac{1}{2} ANk \ \alpha_{eq}^{2} \Delta^{2} = \frac{1}{2} ANk \ \alpha_{eq}^{2} \delta D^{2} = \frac{1}{2} ANk \ \frac{1}{4} \beta_{L}^{2} \omega_{S}^{2} = S_{f}^{dip}$$

Die Entropie hat also von

$$S_i \simeq konst - \frac{1}{2} ANk \beta_L^2 \omega_S^2$$
 auf  $S_f = konst - \frac{1}{4} ANk \beta_L^2 \omega_S^2$ 

zugenommen. Mit dem Verfahren der off-resonanten HF-Bestrahlung ist also ein Verlust an im System gespeicherter Ordnung auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes verbunden. Dieser Effekt ist auf die Reduktion der Magnetisierung infolge teilweiser Sättigung der Resonanzlinie zurückzuführen und tritt daher bei der Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung nicht auf.

Hier stellt sich die Frage, ob man alternativ zur üblichen dynamischen Methode der Erzeugung hoher Kernspinpolarisationen nicht tatsächlich einen adiabatischen Entmagnetsierungsvorgang zur Kühlung heranziehen könnte, welcher nach obiger Diskussion im Hinblick auf die erreichbare Minimaltemperatur deutlich im Vorteil wäre. Neben einer Reihe technischer Schwierigkeiten, die insbesondere das zyklische und schnelle Verändern starker Magnetfelder betrifft, gibt es auch einen Grund, der dieses Verfahren prinzipiell ausschließt, zumindest wenn man es mit einem verdünnten elektronischen System zu tun hat: Die Kernspin-Polarisation hängt nicht allein von der Temperatur, sondern vom Verhältnis des wirksamen Magnetfelds zur Temperatur ab. Eine Reduktion der Temperatur vermittels einer Reduktion des Magnetfelds läßt die Polarisation somit invariant. Ein adiabatischer Entmagnetisierungsvorgang ist daher nur dann von Nutzen, wenn man das auf die Elektronenspins wirkende Magnetfeld unabhängig von dem auf die Kernspins wirkenden reduzieren kann. Aber genau das wird durch die dynamische Kühlung erreicht:

Das auf die Elektronen im RK einwirkende Magnetfeld wird von  $B_0$  auf  $\Delta/\omega_S B_0$  verringert! Die dynamische (off-resonante) Kühlung stellt somit effektiv einen Entmagnetisierungsvorgang dar, wenngleich er auch nicht vollständig adiabatisch (isentrop) abläuft und somit nicht ganz so effizient ist wie eine tatsächliche Reduktion des externen Magnetfelds.

Es gibt aber noch ein weiteres Verfahren, in dem es gelingt, die auf das Elektronensystem einerseits und das Kernsystem andererseits wirkenden Magnetfelder voneinander zu trennen. In diesem wird in der Tat die adiabatische Entmagnetisierung eingesetzt. Hierbei bedient man sich der Tatsache, daß das ungepaarte Leuchtelektron eines entsprechenden Atoms in seiner Nachbarschaft ein sehr starkes Magnetfeld (bis zu einigen zehn Tesla) erzeugt. Entmagnetisiert man einen Körper, der zu einem großen Teil aus diesen Atomen besteht adiabatisch, so erzeugt man hierdurch die notwendige tiefe Temperatur. Wird das zu polarisierende Kernsystem in unmittelbare Nachbarschaft zu den Leuchtelektronen gebracht (z.B. in die Oberfläche des Körpers implantiert), so ist das auf das Kernsystem einwirkende Magnetfeld durch das extrem starke elektronische Eigenfeld gegeben, welches durch die Reduktion des externen Magnetfelds nicht verringert wird. Eine entsprechend hohe thermische Kernspin-Polarisation ist die Folge. Dieses Verfahren wurde zur Erzeugung einer hohen Polarisation der <sup>60</sup>Co-Kerne im berühmten Wu-Experiment [Wu57] eingesetzt, das zum ersten Mal die Paritätsverletzung im  $\beta$ -Zerfall demonstrierte. Zur Polarisation von Festkörper-Targetmaterialien eignet sich dieses Verfahren jedoch nicht, da hierfür nur ausgesuchte Materialien mit einem möglichst hohen Gehalt an Wasserstoff- bzw. Deuteriumatomen in Frage kommen.

### 4.1.2 Die Ankopplung des Kern-Zeemanreservoirs

Die Berücksichtigung eines zusätzlich vorhandenen Kernspin-Systems kann aufgrund des bisher entwickelten Bildes der dynamischen Kühlung des elektronischen Dipolreservoirs in sehr einfacher Weise vorgenommen werden. Es sei vorausgesetzt, daß beide Systeme in so engem Kontakt miteinander stehen, daß man ihnen eine gemeinsame Wärmekapazität

$$\mathcal{C}_Z^I + \mathcal{C}_D = \hbar N_I A_I \omega_I^2 + \hbar N_S A_S D^2$$
(4.15)

zuordnen kann. Diese entspricht einer neuen, effektiven lokalen Frequenz D', definiert durch<sup>4</sup>

$$\mathcal{C}_Z^I + \mathcal{C}_D = \hbar N_S A_S D^2 \qquad , \tag{4.16}$$

so daß

$$D^{\prime 2} = D^{2} + \omega_{I}^{2} \frac{N_{I}A_{I}}{N_{S}A_{S}} = D^{2} + \omega_{I}^{2} \frac{N_{I}}{N_{S}} \frac{I(I+1)}{S(S+1)}$$
(4.17)

ist. Vernachlässigt man für einen Moment den Faktor  $A_I/A_S$ , der in der Größenordnung von Eins liegt, so sieht man, daß die lokale Frequenz D' des kombinierten Systems um einen Faktor  $N_I/N_S$  größer ist als diejenige, die allein durch die elektronische Dipolwechselwirkung zustande kommt. Die gebräuchliche Verdünnung des elektronischen Systems in polarisierbaren Festkörper-Targetmaterialien ist von der Größenordnung  $N_S/N_I = 10^{-4} \dots 10^{-3}$ . Eine derartige Vergrößerung der effektiven dipolaren Energie alleine würde gemäß den obigen Betrachtungen die dynamische Kühlung des elektronischen Spin-Spin-Systems vollständig unterdrücken. Nun ist es aber nicht nur diese Größe, die durch die Ankopplung des Kern-Zeemanreservoirs geändert wird. Hiervon betroffen ist auch die effektive dipolare Relaxationszeit. In einer ersten Näherung kann man davon ausgehen, daß der einzige Relaxationskanal, der dem kombinierten System zur Verfügung steht, aus der Ankopplung des dipolaren elektronischen Systems an das Gitter besteht. Dies entspricht aber einer Verlängerung der effektiven Relaxationszeit von  $T_D$  auf  $T'_D$  des kombinierten Systems und zwar um denselben Faktor, um den die lokale Frequenz und damit die Wärmekapazität zugenommen hat.<sup>5</sup> Es ist

$$T'_{D} = T_{D} \frac{C_{Z}^{I} + C_{D}}{C_{D}}$$

$$= T_{D} \frac{D^{2} + \omega_{I}^{2} (N_{I}A_{I}) / (N_{S}A_{S})}{D^{2}} ,$$
(4.18)

so daß die maximale inverse Spin-Spin-Temperatur

$$\beta_{max} = \frac{\omega_S}{2\sqrt{T_Z/T_D'}D'}\beta_L = \frac{\omega_S}{2\sqrt{T_Z/T_D}D}\beta_L$$
(4.19)

gegenüber der Situation ohne das Kernspin-System unverändert bleibt. Im Allgemeinen existieren aber noch andere Möglichkeiten der Spin-Gitter-Relaxation für das Kern-Zeeman-System.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Zur Beantwortung der Frage, auf welches Spinsystem an dieser Stelle zu normieren ist, siehe [Gol70] S.29f.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Man bedenke, daß mit Hilfe des unveränderten Wärmeflusses  $\dot{Q}_0 - \dot{Q}$  nun ein Körper viel höherer Wärmekapazität aufzuwärmen ist.



Abbildung 4.3: Wärmeflußdiagramm der dynamischen Kühlung des kombinierten Reservoirs, bestehen aus der dipolaren elektronischen und der Kern-Zeemanenergie, gesehen vom Laborsystem.

Besitzt z.B. das kristallelektrische Feld in einem gegebenen Material einen nichtverschwindenden Gradienten am Ort eines Kerns mit I > 1/2, so sind die Übergangsfrequenzen des Kernspin-Systems zwischen verschiedenen magnetischen Quantenzahlen nicht identisch (siehe Abschnitt 1.3). Das kernmagnetische Moment und das Gitter stehen auf diese Weise in einer zusätzlichen Wechselwirkung miteinander, die einen weiteren Relaxationskanal ermöglicht. Berücksichtigt man alle diejenigen Möglichkeiten der Kernspin-Relaxation, die nicht durch die Ankopplung an das dipolare elektronische System zustande kommen, pauschal mit dem 'Leckfaktor' f, so kann man die totale Kern-Zeeman-Relaxationsrate in Form von

$$\frac{1}{T_I} = \frac{1}{T'_D} (1+f) \tag{4.20}$$

schreiben. Das zu Abb. 4.2 analoge Wärmeflußdiagramm ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die inverse Spin-Spin-Temperatur der Elektronen und damit die inverse Zeemantemperatur der Kerne ergibt sich mit den Ersetzungen (4.19) und (4.20) im vollständig gesättigten Gleichgewichtsfall zu

$$\beta = \beta_L \frac{\omega_S \Delta}{\Delta^2 + \delta D^2 (1+f)} \qquad (4.21)$$

Ihr Verhalten in Abhängigkeit von der HF-Frequenz<br/>differenz  $\Delta$  entspricht somit einem System ohne Leckrelaxation mit einer um den Faktor  $\sqrt{1+f}$  vergrößerten lokalen Frequenz. Insbesondere erreicht die inverse Kern-Zeemantemperatur ihr Maximum an der Stelle

$$\Delta_{max}^2 = \delta(1+f) D^2 \quad \text{mit} \quad |\beta|_{max} = \frac{\omega_S}{2|\Delta_{max}|} \beta_L = \frac{\omega_S}{2\sqrt{\delta(1+f)}D} \beta_L \quad . \tag{4.22}$$

Dies bedeutet für die *dynamische Kernspin-Polarisation* in Hochtemperatur-Näherung gemäß Gl. (4.1):

$$|P_{max}| = \frac{|I_z|}{I} = \left(\frac{I+1}{3}\right) \omega_I \beta_{max} = \left(\frac{I+1}{3}\right) \omega_S \beta_L \frac{\omega_I}{2|\Delta_{max}|}$$
(4.23)

Hat man es beispielsweise mit einem Protonen-System (I = 1/2) zu tun, dessen Larmorfrequenz unter gegebenem Magnetfeld in etwa der Breite der elektronischen Resonanzlinie entspricht, so ergibt Gl. (4.23)

$$|P_{max}^p| \simeq rac{1}{2} \left( rac{\omega_S eta_L}{2} 
ight)$$

also die Hälfte der thermischen Elektronen-Polarisation bei diesem Feld, entsprechend einem dynamischen Polarisationsgewinn von  $\omega_S/2\omega_I \simeq 330$ .

#### 4.1.3 Der 'Resolved Solid Effect'

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß der üblicherweise getrennt von der Spintemperatur-Theorie betrachtete Solid Effect dennoch mit dessen Grundidee, nämlich mit der Kühlung des elektronischen Energiereservoirs in Einklang steht. Diese getrennte Behandlung des häufig auch Solid State Effect genannten Mechanismus von der leider oft mißverständlich als EST-Theorie bezeichneten Spintemperatur-Theorie hat ihre Ursache in der Entkopplung des elektronischen Dipolreservoirs vom Kern-Zeemanreservoir, welche zustande kommt, wenn die Kern-Larmorfrequenz  $\omega_I$  deutlich größer als die elektronische Resonanzbreite D ist. Im folgenden wird der Solid Effect zunächst in der üblichen Form von Ratengleichungen beschrieben, um im zweiten Teil dieses Abschnitts seine Verbindung zur Spintemperatur-Theorie aufzuzeigen und die jeweiligen Resultate miteinander zu vergleichen.

#### Ratengleichungen im dipolar aufgespaltenen Vierniveau-System

Es seien  $N_I$  Kernspins (I = 1/2) mit der Larmorfrequenz  $\omega_I$  und  $N_S$  Elektronenspins mit der Larmorfrequenz  $\omega_S$  einem starken äußeren Magnetfeld ausgesetzt. Betrachtet man je einen Elektronenund einen Kernspin, so wird die Summe ihrer Zeemanenergien durch das in Abb. 4.4 gezeigte Termschema wiedergegeben. Der jeweils energetisch niedrigere Zustand ist für den Elektronspin derjenige mit  $\vec{S}$  antiparallel und für den Kernspin derjenige mit  $\vec{I}$  parallel zum äußeren Feld. Solange die betrachteten Spins voneinander isoliert sind, sind die unter HF-Einstrahlung bei der Frequenz  $\omega_S$ einzig möglichen Übergänge diejenigen mit  $\Delta S_z = \pm 1$  und  $\Delta I_z = 0$ . Zumindest benachbarte Kernund Elektronspins erfahren aber eine Dipolwechselwirkung aufgrund ihrer gegenseitigen lokalen Felder. Diese ist durch den Dipoloperator (3.18) mit der Ersetzung  $\vec{I_i} = \vec{S}$  und  $\vec{I_j} = \vec{I}$  gegeben. Wegen  $\gamma_S \gg \gamma_I$  ist es ausreichend, nur die Terme proportional zu  $S_z I_+$  und zu  $S_z I_-$  mitzunehmen:

$$\mathcal{H}_D \simeq c S_z I_+ + c^* S_z I_- \quad \text{mit} \quad c = \frac{\hbar^2 \gamma_S \gamma_I}{r^3} f_2(\hat{\vec{r}})$$
 (4.24)

Die in Abb. 4.4 dargestellten Niveaus sind Eigenszustände zum Hamiltonoperator:

$$\mathcal{H} = \hbar \omega_S S_z - \hbar \omega_I I_z + \mathcal{H}_D = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D \tag{4.25}$$

Die Dipolwechselwirkung verursacht eine geringfügige Mischung der Zustände zu gleichem  $S_z$ , deren Grad durch den Koeffizienten  $q = c/\hbar\omega_I$  gegeben ist. Die Bezeichnung der Zustände zum Zeeman-Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_Z$  wurde der Übersichtlichkeit wegen so gewählt, daß ein (-) den jeweils energieärmeren, ein (+) den jeweils energiereicheren Zustand bezeichnet. Mit dem vom Elektron am Ort des Kern erzeugten lokalen Feld  $B_S = \hbar\gamma_S/r^3$  ist:

$$|q| = \frac{c}{\hbar\omega_I} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{\hbar\omega_I r^3} \sin\theta \cos\theta \simeq \frac{B_S}{B_0} \simeq 10^{-4} \ll 1$$
(4.26)

Dementsprechend kann p in sehr guter Näherung als Eins angenommen werden.<sup>6</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Dies gilt streng genommen erst ab einem gewissen Minimalabstand zwischen Elektron- un Kernspin, für den auch obiger Zahlenwert für |q| korrekt ist. Diese 'Diffusionsbarriere' wird im nächsten Abschnitt näher behandelt.



Abbildung 4.4: Vier-Niveau-Schema eines dipolar gekoppelten Elektronspin-Kernspin-Paares. Ohne dipolare Kopplung sind nur die HF-induzierten Übergänge mit der Übergangswahrscheinlichkeit W bzw. die thermischen Relaxationsprozesse proportional  $T_S^{-1}$  erlaubt. Die Dipolwechselwirkung ermöglicht die 'verbotenen' Übergänge mit  $\Delta S_z = \pm 1$  und  $\Delta I_z = \pm 1$  mit einer Wahrscheinlichkeit V. Zur Bezeichnung der Zustände siehe Text.

Es seien  $n_+, n_-$  die Besetzungszahlen der Elektronenspin-,  $N_+, N_-$  die Besetzungszahlen der Kernspin-Niveaus und die eingestrahlte Frequenz  $\omega = \omega_S - \omega_I$  ( $\Leftrightarrow \Delta > 0$ ) entspreche dem verbotenen Übergang  $|c \rangle \leftrightarrow |b \rangle$ . Dann ist die Anzahl der von  $|c \rangle$  nach  $|b \rangle$  übergehenden Elektronenspins pro Zeiteinheit proportional der Besetzungszahldifferenz dieser beiden Niveaus:

$$\frac{dn_{+}}{dt} = V \left( Pop.(|c\rangle) - Pop.(|b\rangle) \right) = V \frac{n_{-}N_{+} - n_{+}N_{-}}{N_{-} + N_{+}}$$

$$\frac{dn_{-}}{dt} = -\frac{dn_{+}}{dt}$$
(4.27)

Für die Änderung der Kernspin-Besetzungszahlen gilt das genaue Gegenteil:

$$\frac{dN_{+}}{dt} = V \left( Pop.(|b\rangle) - Pop.(|c\rangle) \right) = -\frac{dn_{+}}{dt}$$

$$\frac{dN_{-}}{dt} = \frac{dn_{+}}{dt}$$
(4.28)

Definiert man die jeweiligen Polarisationen

$$P_S = \frac{n_- - n_+}{n_- + n_+} =: \frac{n_- - n_+}{N_S} \quad \text{sowie} \quad P_I = \frac{N_- - N_+}{N_- + N_+} =: \frac{N_- - N_+}{N_I} \quad , \quad (4.29)$$

so entspechen den Ratengleichungen (4.27, 4.28) die folgenden Evolutionsgleichungen für die Polarisationen:

$$\frac{dP_S}{dt} = -V(P_S - P_I) + \frac{1}{T_S}(P_S^0 - P_S)$$
(4.30)

$$\frac{dP_I}{dt} = \frac{N_S}{N_I} V \left( P_S - P_I \right) - \frac{1}{T_I} \left( P_I - P_I^L \right)$$
(4.31)

Hierbei wurden die Spin-Gitter-Relaxationsterme mit den jeweiligen Gitter-Gleichgewichtswerten  $P_S^L$  und  $P_I^L$  hinzugefügt und die Polarisationsdifferenzen in den Klammern in einer Weise angeordnet, daß die Vorzeichen angeben, welcher Summand zum Aufbau und welcher zum Abbau der jeweiligen Polarisationen beiträgt. Die Identität von (4.30, 4.31) mit (4.27, 4.28) zeigt man am einfachsten, indem man rückwärts vorgeht und  $dP_{S,I}/dt$  unter Berücksichtigung der Definitionen (4.29) berechnet. Durch Auswertung der Bedingungen  $dP_{S,I}/dt = 0$  erhält man die stationären Polarisationen:

$$P_{S} = \frac{P_{I}^{L}(1+T_{S}V) + P_{S}^{L}(1+(N_{S}/N_{I})T_{I}V)}{1+V(T_{S}+(N_{S}/N_{I})T_{I})} = \frac{P_{I}^{L}\frac{N_{I}T_{S}}{N_{S}T_{I}} + P_{S}^{L}\left(\frac{N_{I}}{N_{S}T_{I}V}+1\right)}{\frac{N_{I}}{N_{S}T_{I}V} + \frac{N_{I}T_{S}}{N_{S}T_{I}} + 1}$$
(4.32)

$$P_{I} = \frac{P_{I}^{L} (1 + T_{S}V) + P_{S}^{L} (N_{S}/N_{I}) T_{I}V}{1 + V (T_{S} + (N_{S}/N_{I}) T_{I})} = \frac{P_{I}^{L} \left(\frac{N_{I}}{N_{S}T_{I}V} + \frac{N_{I}T_{S}}{N_{S}T_{I}}\right) + P_{S}^{L}}{\frac{N_{I}}{N_{S}T_{I}V} + \frac{N_{I}T_{S}}{N_{S}T_{I}} + 1}$$
(4.33)

Aus den Evolutionsgleichungen (4.30, 4.31) entnimmt man, daß das HF-Feld Kern- und Elektronenspin-Polarisation auszugleichen sucht, während beide mit den jeweiligen Relaxationsraten  $T_S^{-1}$  und  $T_I^{-1}$  ihrem Gitter-Gleichgewichtswert zustreben. Die Kernspin-Polarisation steigt umso schneller an, je höher die Elektronenkonzentration  $N_S/N_I$  und je länger  $T_I$  ist. Die Elektron-Polarisation, deren Differenz zur Kern-Polarisation für den Aufbau letzterer verantwortlich ist, befindet sich um so näher an ihrem hohen thermischen Gleichgweichtswert, je kürzer ihre Relaxationszeit  $T_S$  ist. Zusammengenommen erhält man also die Bedingung

$$\frac{N_I T_S}{N_S T_I} \ll 1 \tag{4.34}$$

für einen hohen Grad der Kernspin-Polarisation. Dies bedeutet, daß nicht nur die elektronische Relaxationrate groß gegenüber der nuklearen zu sein hat, sondern daß auch absolut (d.h. trotz ihrer starken Verdünnung) wesentlich mehr Elektronspins als Kernspins pro Zeiteinheit einen Relaxationsprozess ausführen müssen. Einsetzen der Bedingung (4.34) in die Gln. (4.32, 4.33) ergibt

$$P_S = \frac{P_I^L + P_S^L \left(\frac{N_I}{N_S T_I V} + 1\right)}{\frac{N_I}{N_S T_I V} + 1} \simeq P_S^L \quad \text{wegen} \quad P_I^L \ll P_S^L \quad (4.35)$$

und 
$$P_I = \frac{P_I^L \frac{N_I}{N_S T_I V} + P_S^L}{\frac{N_I}{N_S T_I V} + 1}$$
 (4.36)

Falls zusätzlich

$$\frac{N_S}{N_I} T_I V \gg 1 \tag{4.37}$$

gilt, ist

$$P_I \simeq P_S^L$$
,

d.h. die erreichbare Kernspin-Polarisation ist nur durch den Grad der thermischen Elektronen-Polarisation limitiert. Selbstverständlich gelten alle Betrachtungen auch für den Fall, daß die HF-Frequenz  $\omega_S + \omega_I \iff \Delta < 0$  beträgt. Dann ist unter den o.g. Bedingungen  $P_I = -P_S^L$ .

#### Die Wirkung der Spindiffusion

Um zu überprüfen, inwiefern die Bedingungen (4.34, 4.37) i.A. erfüllt sind, muß der Polarisationsprozess jedoch noch etwas detaillierter betrachtet werden. Vergleiche hierzu insbesondere [AG78]. Wie im letzten Abschnitt bemerkt, führt die geringfügige Mischung der Zustände mit jeweils gleichem  $S_z$ , aber entgegengesetzten  $I_z$  zu einer nichtverschwindenden Übergangswahrscheinlichkeit V für die 'verbotenen' Übergänge. Diese finden jedoch nicht zwischen den reinen Zuständen  $|--> \leftrightarrow |++>$  bzw.  $|-+> \leftrightarrow |+->$  statt, für die  $\Delta S_z + \Delta I_z = \pm 2$  bzw.  $\Delta S_z + \Delta I_z = 0$ gelten würde. Vielmehr geschieht der Übergang zwischen dem dominierenden 'reinen' Anteil des einen und der kleinen Beimischung des jeweils anderen Niveaus, so daß die Auswahlregel  $\Delta S_z + \Delta I_z = \pm 1$  gewahrt bleibt, z.B. für den ersten der o.a. Fälle:

 $|--> \longleftrightarrow -q^*|+->$  sowie  $-q|-+> \longleftrightarrow |++>$ 

Die hiermit verbundene Übergangswahrscheinlichkeit

$$V(\vec{r}) = 4|q(\vec{r})|^2 W \stackrel{(4.26)}{=} 9 W \frac{\hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2}{\omega_I r^6} \sin^2 \theta \cos^2 \theta$$
(4.38)

fällt sehr schnell (~  $r^{-6}$ ) mit wachsendem Betrag des Abstandsvektors  $\vec{r}$  zwischen Elektron und Kern ab, so daß simultane Elektron-Kern-Spinflips auf einen engen Bereich um den jeweiligen Elektronspin herum eingeschränkt sind. Die zwischen den Kernspins wirkende Dipol-Wechselwirkung erlaubt aber simultane Kern-Kern-Spinflips ( $\Delta I_z = 0$ ) mit einer im Vergleich zu den 'verbotenen' Elektron-Kern-Übergängen sehr hohen Rate ( $\simeq T_2^I$ ). Die für diesen als *Spindiffusion* bezeichneten Mechanismus notwendige Bedingung ist die Gleichheit der Larmorfrequenzen beider Kerne im Rahmen der Linienbreite  $\Delta B_I$  der Kernresonanz. Dies ist gleichbedeutend mit einem hinreichend großen Abstand des Paares vom nächstgelegenen ungepaarten Elektron, da letzteres durch sein Dipolfeld ein zusätzliches ortsabhängiges Magnetfeld erzeugt. Dieses ist:

$$B_S \simeq \frac{\hbar \gamma_S}{r^3} \tag{4.39}$$

Für die hierdurch am jeweiligen Ort der Kerne bewirkte Differenz der Larmorfrequenzen muß also mit der Gitterkonstanten a (Kern-Kern-Abstand)

$$a \left| \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\hbar \gamma_S}{r^3} \right) \right|_{r=b} = 4 \frac{a}{b} \frac{\hbar \gamma_S}{b^3} \le \Delta B_I$$
(4.40)

gelten. Außerhalb einer Sphäre vom Radius *b*, der im folgenden als *Diffusionsbarriere* bezeichnet wird, kann dann in jedem Moment von einer homogenen Polarisation ausgegangen werden. Ist die Verbreiterung der Kernresonanz rein dipolarer Natur, so ist deren Linienbreite

$$\Delta B_I \simeq \frac{\hbar \gamma_I}{a^3} \sqrt{z} = \hbar \gamma_I N_I \sqrt{z} \tag{4.41}$$

mit der Anzahl z der unmittelbar benachbarten Kerne. Gleichsetzen von (4.40) mit (4.41) ergibt einen Ausdruck für die Diffusionsbarriere als Funktion der Gitterkonstanten:

$$b = \left(\frac{4}{\sqrt{z}}\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\right)^{1/4} a \qquad (\simeq 7.2 \, a \, z^{-1/8} \quad \text{für ein Proton-Spinsystem}) \tag{4.42}$$

Man hat es also mit zwei relativ wohldefinierten Bereichen im Festkörper zu tun, einem innerhalb der Diffusionsbarriere b und einem Bereich, der sich von b bis zu einem Radius R erstreckt, welcher durch das Volumen  $\mathcal{V}$  definiert wird, in dem sich im Mittel ein ungepaarter Elektronspin befindet. Für dieses Volumen gilt somit:

$$\mathcal{V}(R)N_S = \frac{4\pi}{3}R^3N_S = 1 \quad \Rightarrow \quad R = \left(\frac{3}{4\pi}\frac{N_I}{N_S}\right)^{1/3}a \tag{4.43}$$

Die Kernspins innerhalb der Diffusionsbarriere werden aufgrund der vergleichsweise hohen 'verbotenen' Übergangswahrscheinlichkeit V(r < b) durch direkte gekoppelte Spinflips mit dem Elektron polarisiert, die Kernspins außerhalb in hohem Maße durch Spindiffusion, die den Transport von Polarisation von der Oberfläche der Sphäre vom Radius *b* nach außen ermöglicht (siehe Abb. 4.5).



Abbildung 4.5: Spindiffusion und Diffusionsbarriere: Die Sphäre vom Radius b bestimmt den Bereich, außerhalb dessen Spindiffusion möglich ist, die Sphäre vom Radius R definiert den 'Zuständigkeitsbereich' eines ungepaarten Elektrons. Als realistisches Modellsystem sei Proton-Spinsystem in einem FCC-Gitter (kubisch flächenzentriert) betrachtet, in dem jedes Proton sechs nächste Nachbarn hat. Ist das System mit  $N_S = 1 \cdot 10^{19} e^{\uparrow}/cm^3$  ungepaarten Elektronen dotiert, so ergibt sich:

$$N_I = \frac{1}{a^3} = 1.25 \cdot 10^{23} \, 1/cm^3 \quad , \quad \frac{N_S}{N_I} \simeq 10^{-4}$$

Mit Gl. (4.43) kann man für den Radius der Einflußsphäre

$$R = 0.62 \left(\frac{N_I}{N_S}\right)^{1/3} a$$

schreiben, wobei Gl. (4.43) und damit auch dieser Wert für eine homogene Verteilung der ungepaarten Elektronen gilt. Im realistischeren Falle einer statistischen Verteilung hat man stattdessen den leicht verschiedenen Ausdruck nach [Cha43]

$$\overline{R} = 0.554 \left(\frac{N_I}{N_S}\right)^{1/3} a \stackrel{\text{hier}}{\simeq} 11.9 a$$

zu verwenden. Aus Gl. (4.42) ergibt sich die Diffusionbarriere zu

$$b \simeq \frac{7.2}{6^{1/8}} a \simeq 5.7 a$$

und somit  $R \simeq 2b$ . Das äußere Spindiffusion-dominierte Volumen ist also um etwa einen Faktor zehn größer als das innere, auf direktem Wege zu polarisierende Volumen. Daher wird im folgenden nur das äußere betrachtet, für das aufgrund des schnellen Polarisationsausgleichs eine mittlere Übergangswahrscheinlichkeit  $\overline{V}$  definiert werden kann. Diese ergibt sich aus dem auf das Volumen normierten Integral der einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten  $V(\vec{r})$  über die Einflußsphäre. Gemäß Gl. (4.38) ist:

$$\overline{V} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{b}^{R} V(\vec{r}) d^{3}r = 9 W N_{S} \frac{\hbar^{2} \gamma_{I}^{2} \gamma_{S}^{2}}{\omega_{I}} \int_{b}^{R} \frac{1}{r^{6}} r^{2} dr \sin^{2} \theta \cos^{2} \theta d \cos \theta d\phi \qquad (4.44)$$
$$= \frac{8\pi}{5} W N_{S} \frac{\gamma_{I}^{2} \gamma_{S}^{2} \hbar^{2}}{\omega_{I}^{2}} \left(\frac{1}{b^{3}} - \frac{1}{R^{3}}\right) \simeq \frac{8\pi}{5} W N_{S} \frac{\gamma_{I}^{2} \gamma_{S}^{2} \hbar^{2}}{\omega_{I}^{2}} \frac{1}{b^{3}}$$

Dieser Ausdruck läßt sich etwas überschaubarer darstellen, wenn man einerseits ausnutzt, daß  $\omega_I = \gamma_I B_0$  ist, und andererseits für die Diffusionsbarriere die im Vergleich zu (4.40) etwas ungenauere Bedingung  $\Delta B_I \simeq (\mu_0/4\pi)\hbar\gamma_S/b^3$  verwendet.<sup>7</sup> Unter dieser Annahme ist:

$$\overline{V} = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{N_S}{N_I}\right) \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\right) \left(\frac{\Delta B_I}{B_0}\right)^2 W \tag{4.45}$$

Für das oben definierte Modellsystem ergibt sich mit einer Gitterkonstanten von a = 2 Å gemäß Gl. (4.41)  $\Delta B_I = 8.5 G$ , so daß für  $B_0 = 25 kG$ 

$$V \simeq 4 \cdot 10^{-8} W$$

ist. Ausschlaggebend für das Funktionieren des Solid Effect ist aber nicht der absolute Wert der Übergangswahrscheinlichkeit (auch wenn er im Vergleich zu W sehr klein ist), sondern das Verhältnis der Polarisations- zur Relaxationsrate. Der Mechanismus der Relaxation ist dem der Polarisation sehr ähnlich, d.h. auch er verläuft in einigem Abstand zum Elektron im wesentlichen über Spindiffusion, hier jedoch mit entgegengesetzter Diffusionsrichtung. Die Kernspins in der Nähe der Diffusionsbarriere sind wiederum in der Lage, mit dem jeweiligen Elektron simultane Spinflips zu vollführen und bilden hierdurch 'Polarisationssenken', so wie sie im umgekehrten Fall als 'Polarisationsquellen' dienen. Der einzige Unterschied besteht in der Ursache des elektronischen Übergangs. Während diese im Polarisationsfall ein HF-induzierter Übergang der Wahrscheinlichkeit W ist, ist im Relaxationsfall die elektronische Rate  $T_S^{-1}$  die wesentliche Größe. Falls die Elektronen zudem zu einem hohen Grad polarisiert sind, sind diese gewissermaßen in ihrem energieärmeren Niveau 'eingefroren' und stehen für die Relaxationsprozesse nicht zur Verfügung. Dies motiviert einen zusätzlichen Faktor  $(1 - (P_S^L)^2)$  [AG78], so daß für die über das Volumen gemittelte Kernspin-Relaxationsrate

$$T_I^{-1} = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{N_S}{N_I}\right) \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\right) \left(\frac{\Delta B_I}{B_0}\right)^2 T_S^{-1} \left(1 - (P_S^L)^2\right)$$
(4.46)

und daher

$$\overline{V}T_{I} = \frac{WT_{S}}{1 - (P_{S}^{L})^{2}}$$
(4.47)

gilt. Unter Berücksichtigung der Spindiffusion ist in der Evolutionsgleichung (4.31) sowie in den stationären Lösungen (4.32, 4.33) der Ausdruck  $(N_S/N_I)V$  durch  $\overline{V}$  zu ersetzen, so daß die Bedingung (4.37) nun

$$\overline{V}T_I = \frac{WT_S}{1 - (P_S^L)^2} \gg 1 \tag{4.48}$$

lautet. Diese Forderung kann in üblicher Weise durch die Verwendung eines sättigenden HF-Felds  $(WT_S \gg 1)$  erfüllt werden. Für hohe Magnetfelder und niedrige Temperaturen, d.h. für  $P_S \rightarrow 1$  kann sogar mit einer deutlich kleineren HF-Leistung gearbeitet werden, eine Möglichkeit, die in der Praxis zu höheren Kernspin-Polarisationen führt, da eine unnötige Aufheizung der Probe vermieden wird.

Die anschauliche Bedeutung der Bedingung (4.37) bzw. (4.48) läßt sich leicht zeigen, indem man diese in die Lösungen (4.32) und (4.33) einsetzt. Es zeigt sich, daß  $|P_I| = P_S$  ist und zwar zunächst unabhängig von der Frage, ob die Beziehung (4.34) erfüllt ist. Ist dies zusätzlich der Fall, so sind

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>D.h. die Spindiffusion wird möglich falls die durch das Elektron verursachte absolute (bisher relative) Frequenzverschiebung innerhalb der Linienbreite der Kernresonanz zu liegen kommt.

beide Polarisationen zudem identisch mit der thermischen Elektronpolarisation. Fragt man daher nach den jeweiligen Besetzungszahlen der vier Niveaus  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$ ,  $|c\rangle$ ,  $|d\rangle$  unter der Annahme gleicher Polarisation P für beide Spinsysteme, so ergibt sich mit den Abkürzungen  $a := Pop. (|a\rangle), \ldots, d := Pop. (|d\rangle)$  für die Kernpolarisation

$$\frac{b-a}{a+b} = P$$
 sowie  $\frac{d-c}{c+d} = P$  (4.49)

und für die Elektronpolarisation

$$\frac{(c+d) - (a+b)}{a+b+c+d} = P , \qquad (4.50)$$

wobei hier willkürlich  $P_I > 0$  angenommen wurde.<sup>8</sup> Unter der Normierungsbedingung a + b + c + d = 1 sind die Lösungen der drei Gleichungen durch

$$a = \frac{(1-P)^2}{4}$$
,  $b = c = \frac{(1-P^2)}{4}$ ,  $d = \frac{(1+P)^2}{4}$  (4.51)

gegeben. Die Bedingung (4.48) erzwingt also die Gleichbesetzung der Niveaus  $|b\rangle$  und  $|c\rangle$ , d.h. obwohl die 'verbotenen' Übergänge ( $\sim \overline{V}$ ) um viele Größenordnungen unwahrscheinlicher als die 'erlaubten' ( $\sim W$ ) sind, ist es möglich mit ihrer Hilfe die o.g. Niveaus abzusättigen (siehe Abb. (4.6)). Voraussetzung hierfür ist lediglich, daß die 'verbotenen' Übergänge deutlich häufiger als die Kern-Relaxationsprozesse ( $\sim T_I^{-1}$ ) auftreten, also  $\overline{V}T_I \gg 1$  gilt.



Abbildung 4.6: Vier-Niveau-Schema entsprechend Abb. (4.4). Schema (a) zeigt den thermischen Gleichgewichtsfall mit  $P_S = P_S^L = 0.6$ , Schema (b) und (c) illustrieren die Besetzungszahlverteilungen für  $P_I = P_S^L$ bzw.  $P_I = -P_S^L$  unter Gültigkeit der Bedingungen (4.34) und (4.37) bzw. (4.48).

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Im Falle negativer Kernpolarisation  $P_I = -P_S$  sind a und b bzw. c und d miteinander zu vertauschen.

Abschließend sei noch folgendes angemerkt:

• Die Bedingung (4.34) ist leicht zu erfüllen. Sie folgt unmittelbar aus dem Ausdruck für die Kernspin-Relaxationszeit (4.46). Es ist (sogar ohne Einschränkung an die Höhe der Elektronenspin-Polarisation)

$$\frac{N_I T_S}{N_S T_I} = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\right) \left(\frac{\Delta B_I}{B_0}\right)^2 \left(1 - (P_S^L)^2\right) \ll 1$$

wenn man die Linienbreite  $\Delta B_I$  der Kernspinresonanz mit einigen Gauß und das externe Feld mit einigen 10 kG ansetzt.

- Dieser Zugang zum Solid Effekt setzt keine Einschränkungen an das Verhältnis von  $B_0/\mathcal{T}$  voraus. Er behält seine Gültigkeit auch, wenn die Zeemanenergie der Elektronen weit über ihrer thermischen Energie liegt.
- Hier wurde nicht berücksichtigt, daß den Kernspins u.U. auch andere Relaxationskanäle als diejenigen über die unpepaarten Elektronen offenstehen. Diesem Umstand kann wiederum durch die Einführung eines Leckfaktors Rechnung getragen werden, der pauschal alle diese zusätzlichen Möglichkeiten des Polarisationsverslustes parametrisiert. In [AG78] wird ein entsprechender vollständiger Ausdruck für die Kernspin-Polarisation abgeleitet.

#### Der Solid Effect im Spintemperatur-Bild

In [Gol70] findet sich die vollständige Behandlung des *Resolved Solid Effect* basierend auf dem Formalismus der Cross-Relaxation. Auch in diesem Fall ist es für die Phänomenologie des Prozesses nicht sehr hilfreich, die strenge Ableitung der Evolutionsgleichungen (in diesem Fall der Temperaturen) und deren Ergebnisse hier wiederzugeben. Die Funktionsweise des Solid Effect im Spintemperaturbild ist vor dem Hintergrund der bisherigen Überlegungen nämlich sofort einsichtig:

Ist die Kern-Larmorfrequenz bei gegebenem Magnetfeld deutlich größer als die Breite der elektronischen Resonanz ( $\omega_I \gg D$ ), so läßt sich die Bedingung einer gemeinsamen Kühlung des elektronischen Dipol- und des nuklearen Zeemanreservoirs nicht bei der gleichen Frequenzabweichung  $\Delta$  verwirklichen, da das elektronische Dipolreservoir zwar bei  $|\Delta| \simeq D$  seine maximale inverse Spintemperatur  $\beta^{max}$  erreicht, diese aber nicht auf das Kern-Zeemanreservoir übertragen werden kann. Beide für den thermischen Kontakt postulierten Mechanismen [Bor71], d.h. ein <sup>9</sup>

- 1. simultaner Flip-Flop-Prozess zweier Elektronspins mit gleichzeitigem Ausgleich der Energieänderung des Dipolreservoirs durch das Kern-Zeemanreservoir sowie ein
- 2. erlaubter HF-Übergang eines Elektronspins gefolgt von einem simultanen verbotenen Elektron-Kern-Spinflip unter energieausgleichender Mitwirkung des Dipolreservoirs

setzen voraus, daß  $\omega_I \stackrel{<}{\sim} D$  gilt. Insbesondere im Fall des ersten Mechanismus ist dies leicht einzusehen, da hier Energie direkt zwischen den Reservoiren ausgetauscht wird und somit beide in der Lage sein müssen, die entsprechenden Energiequanten aufzunehmen bzw. abzugeben. Gilt stattdessen  $\omega_I \gg D$ , so ist dieser Vorgang nicht möglich. Es spricht aber nichts gegen einen Temperaturangleich, der ohne die vermittelnde Wirkung des elektronischen Dipolreservoirs direkt zwischen

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Siehe hierzu auch Abschnitt 4.1.4.

den beiden Zeemanreservoiren zustande kommen kann:

Die Applikation eines HF-Felds der Frequenzabweichung  $\Delta$  ist in jedem Fall mit einer stark erhöhten inversen Temperatur  $\alpha_L = (\omega_S/\Delta)\beta_L$  des elektronischen Zeemanreservoirs im rotierenden Koordinatensystem verbunden. Falls  $|\Delta| = \omega_I$  gewählt wird, ergibt sich ein thermischer Kontakt zwischen diesem und dem Zeemanreservoir der Kernspins vermittels des oben dargelegten Mechanismus der verbotenen simultanen Elektron-Kern-Übergänge. Das Kern-Zeemanreservoir nimmt hierdurch eine ebenfalls wesentlich erhöhte inverse Temperatur  $\alpha_I$  an, ein Vorgang, welcher mit einer dynamischen Polarisation der Kerne entsprechend Gl. (4.23) verbunden ist.

Auch hier ist die vergleichsweise sehr große Wärmekapazität des Kern-Zeemanreservoirs nicht von Nachteil, solange keine Leck-Relaxationskanäle für die Kernspins zur Verfügung stehen. Für starke HF-Felder, d.h. einen vollständigen Angleich der elektronischen und der nuklearen Zeemantemperatur sollte die inverse Kern-Zeemantemperatur daher im stationären Zustand  $\alpha_I = \alpha_L = (\omega_S/\Delta)\beta_L$  betragen. Für diesen Fall läßt sich die Äquivalenz der beiden Zugänge zum Solid Effect folgendermaßen zeigen:

Die inverse Zeemantemperatur der Elektronen im RK ist durch Gl. (3.66), d.h. durch

$$\alpha_S = \beta_L \frac{\omega_S \Delta}{\Delta^2 + \delta D^2} \tag{4.52}$$

gegeben. Setzt man hierin  $\Delta = \omega_I$  sowie für  $D^2$  unter Berücksichtigung der nuklearen Wärmekapazität gemäß Gl. (4.17) die effektive, lokale Frequenz<sup>10</sup>

$$D^{\prime 2} = D^2 + \omega_I^2 \frac{N_I}{N_S} \simeq \omega_I^2 \frac{N_I}{N_S}$$

$$(4.53)$$

ein, so erhält man mit der Ersetzung von  $T_D$  durch  $T_I$  in  $\delta = T_S/T_D$ :

$$\alpha_S = \beta_L \frac{\omega_S}{\omega_I} \frac{1}{1 + \frac{N_I T_S}{N_S T_I}}$$
(4.54)

Ist wiederum  $N_I T_S / N_S T_I \ll 1$ , so wird tatsächlich

$$\alpha_I = \alpha_S = \beta_L \frac{\omega_S}{\omega_I} \tag{4.55}$$

und die Kernspin-Polarisation in Hochtemperaturnäherung

$$P_I = \frac{1}{2} \omega_I \alpha_I = \frac{1}{2} \omega_S \beta_L = P_S^L$$
(4.56)

ist identisch mit der thermischen Elektronen-Polarisation. Man erhält also das gleiche Ergebnis für die maximale Kernspin-Polarisation wie über den Zugang mit Hilfe der Ratengleichungen. Natürlich kann auch in diesem Bild eine negative Polarisation erzeugt werden, indem  $\Delta = -\omega_I$  gesetzt wird.

Man kann an dieser Stelle sogar noch ein Stück weitergehen und zeigen, daß die Lösungen der Provotorov-Gleichungen die gleiche Struktur wie die der Ratengleichungen aufweisen.

Allgemein ausgedrückt beschreiben die Provotorov-Gleichungen den thermischen Angleich eines Körpers 2 der inversen Temperatur  $\beta$  und der Wärmekapazität ~  $D^2$  an einen kontinuierlich gekühlten Körper 1 der inversen Temperatur  $\alpha$  und der Wärmekapazität ~  $\Delta^2$ . Der nötige Kontakt wird

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Hier wurde im Sinne der Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der Ratengleichungen  $A_I = A_S$  gesetzt, also angenommen, daß es sich bei dem Kernspin-System um Spin-1/2 Teilchen handelt.

durch ein HF-Feld der Frequenz  $\omega_S \pm \Delta$  hergestellt. Er ist vollständig, wenn die HF-Frequenz der Bedingung  $|\Delta| \simeq D$  genügt sowie die HF-induzierte Übergangswahrscheinlichkeit groß gegenüber  $1/T_S$  ist. Es sei nun ein weiterer Körper 3 mit der inversen Temperatur  $\alpha_I$  und Wärmekapazität  $\sim (N_I/N_S) \omega_I^2$  vorhanden. Auch Körper 3 kann von Körper 1 gekühlt werden, wenn für einen entsprechenden Wärmekontakt gesorgt ist. Dieser wird genauso wie im Fall von Körper 2 durch die entsprechende 'Resonanzbedingung', hier also  $|\Delta| \simeq \omega_I$ , hergestellt und er ist wiederum optimal, wenn  $WT_S \gg 1$  gilt. Falls nun die Bedingungen für den Wärmekontakt von Körper 3 mit Körper 1 einerseits und Körper 2 mit Körper 1 andererseits verschieden sind, so kann bei gegebener HF-Frequenz immer nur einer der beiden gleichzeitig gekühlt werden. Genau diese Situation ist im Fall des 'Resolved Solid Effect' mit  $\omega_I \gg D$  gegeben.

Es ist also im Rahmen der Provotorov-Theorie legitim, das elektronische Dipolreservoir (K2) durch das Kern-Zeemanreservoir (K3) zu ersetzen. Für die stationäre Temperatur des zu kühlenden Körpers ergab sich der Ausdruck (3.63) bzw. (3.77):

$$\beta = \beta_L \frac{WT_D(\Delta \omega_S/D^2)}{1 + W(T_S + (\Delta^2/D^2)T_D)}$$

Mit den Ersetzungen  $\beta \longrightarrow \alpha_I$  sowie

$$\begin{array}{cccc} \Delta & \longrightarrow & \omega_I \\ T_D & \longrightarrow & T_I \\ D^2 & \longrightarrow & N_I/N_S \omega_I^2 \end{array}$$

erhält man

$$\alpha_{I} = \beta_{L} \frac{\omega_{S}}{\omega_{I}} \frac{WT_{I}(N_{S}/N_{I})}{1 + W(T_{S} + (N_{S}/N_{I})T_{I})} = \alpha_{S}^{L} \frac{\Delta}{\omega_{I}} \frac{WT_{I}(N_{S}/N_{I})}{1 + W(T_{S} + (N_{S}/N_{I})T_{I})} \quad , \quad (4.57)$$

so daß:

$$P_{I} = \frac{1}{2} \alpha_{I} \omega_{I} = \frac{1}{2} \beta_{L} \omega_{S} \frac{\alpha_{I}}{\beta_{L}} \frac{\omega_{I}}{\omega_{S}} = P_{S}^{L} \frac{(N_{S}/N_{I})WT_{I}}{1 + W(T_{S} + (N_{S}/N_{I})T_{I})}$$
(4.58)

Vernachlässigt man in der Lösung (4.33) für  $P_I$  den kleinen Anteil proportional  $P_I^L$ , so ist diese identisch mit dem Ausdruck (4.58), wenn man die beiden Übergangswahrscheinlichkeiten Vund W miteinander identifiziert. Die ursprüngliche Interpretation von W im Rahmen der Beschreibung der Kühlung des elektronischen Dipolreservoirs war die einer Wahrscheinlichkeit für 'erlaubte' Übergänge innerhalb der elektronischen Resonanzlinie. Im nun vorliegenden Fall gilt aber  $|\Delta| \simeq \omega_I \gg D$  und die einzigen energetisch erlaubten Übergänge sind diejenigen, in denen ein Kernspin simultan seine Orientierung ändert, mit anderen Worten  $W \equiv V$ .

Abb.4.7 zeigt die erreichbaren inversen Temperaturen  $\alpha_I$  des Kern-Zeeman-Systems für verschiedene Kern-Larmorfrequenzen  $\omega_I$  normiert auf die 'Breite des Solid Effect'  $\sigma$ , welche in den bisherigen Betrachtungen nicht berücksichtigt wurde. Sie ist ein Maß für die erlaubte Abweichung von der Resonanzbedingung, hervorgerufen durch die Frequenzabhängigkeit der gekoppelten Übergangswahrscheinlichkeit. Diese wurde in der nebenstehenden schematischen Darstellung als Gaußförmig um den Punkt  $|\Delta| = \omega_I$  angenommen. Die jeweils maximalen inversen Kern-Zeemantemperaturen werden durch die inverse elektronische Zeemantemperatur  $\alpha_S$  nach oben begrenzt.



Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der im Solid Effect erreichbaren inversen Kern-Zeemantemperatur  $\alpha_I$  für drei verschiedene Larmorfrequenzen  $\omega_I$ . Diese entspricht maximal der durch die inverse elektronische Zeemantemperatur festgelegten Kurve  $\alpha_S$ .

Die Kurven mit der Bezeichnung  $\alpha_{S,0}$  und  $\alpha_S$  beziehen sich auf eine verschwindende dipolare Breite D bzw. auf  $D = 1\sigma \ll \omega_I$ . Solange  $\omega_I \gg \sigma, D$  ist, verhält sich der maximale Wert von  $\alpha_I$  umgekehrt proportional zu  $\omega_I$ , die inverse Kern-Zeemantemperatur steigt also mit sinkender Kern-Larmorfrequenz an. Die Kernspin-Polarisation selbst ist aber proportional  $\alpha_I \omega_I$ , so daß sich beide Effekte genau aufheben. Im jeweiligen Maximum ist  $\alpha_I = \alpha_S$  und somit  $P_I =$  $P_S$ . Die Elektronenpolarisation  $P_S$  ihrerseits weicht kaum von ihrem thermischen Gleichgewichtswert  $P_S^L$  ab, da das elektronische Zeemannreservoir nur mit dem der Kerne gekoppelt ist, das seinerseits – und im Unterschied zum elektronischen Dipolreservoir – kein Wärmeleck zum Gitter besitzt.<sup>11</sup>

#### 4.1.4 Der 'Unresolved Solid Effect'

Wie in den letzten Abschnitten ausführlich diskutiert wurde, ist das relative Größenverhältnis von Kern-Larmorfrequenz  $\omega_I$  und elektronischer Linienbreite D das wesentliche Ordnungskriterium für die verschiedenen Modelle der dynamischen Kernspinpolarisation (DNP). Die zunächst einmal völlig verschieden erscheinenden Mechanismen der Kühlung von Wechselwirkungsreservoiren ( $\omega_I \lesssim D$ ) einerseits und der Induzierung verbotener Übergänge ( $\omega_I \gg D$ ) andererseits können dennoch in einem einzigen konsistenten Bild, nämlich dem der Spintemperatur, beschrieben werden:

 $\omega_I \stackrel{<}{\sim} D$ : Das Wechselwirkungsreservoir der elektronischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird durch ein Hochfrequenzfeld nahe der Larmorfrequenz mit dem der Zeeman-Wechselwirkung in Kontakt gebracht. Dieser Vorgang bewirkt eine starke Abkühlung des Dipolreservoirs, da die Temperatur des Zeeman<br/>reservoirs von einem mit dem HF-Feld mitrotierenden Koordinaten<br/>system aus zu betrachten ist. Die bisher nicht weiter spezifizierte Kopplung der beiden Reservoire wird durch den in Abb. 4.8 illustrierten simultanen Übergang zweier Elektronenspins bewerkstelligt. Die hierfür benötigte Energiedifferenz ( $\Delta E \simeq \hbar D$ ) wird vom Kern-Zeeman<br/>reservoir bereitgestellt, wodurch dessen Temperatur (unter Idealbedingungen) die Temperatur des elektronischen Dipol<br/>reservoirs annimmt. Hierbei ist es wichtig festzuhalten, daß dieser Kopplungsmechanismus ohne die Einwirkung des HF-Felds auskommt. Sie ist nur darauf zurückzuführen, daß in dem hier vorliegenden Fall die Übergangsenergien beider Wechselwirkungen (Elektron-Dipol-Dipol und Kern-Zeeman) von ähnlicher Größe sind. Da die Kernspins ihrerseits einer

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Dies gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß f = 0 ist.

Zeeman-Kopplung mit einem äußeren Magnetfeld unterliegen, führt dieser Vorgang zu einer Erhöhung der Kernspin-Polarisation.



Abbildung 4.8: Austausch von Quanten zwischen dem elektronischen Dipolreservoir der Energie  $\langle \mathcal{H}_{SS} \rangle$  und dem Kern-Zeemanreservoirs der Energie  $\langle \mathcal{H}_{ZI} \rangle$  mit der Wahrscheinlichkeit U

 $\omega_I \gg D$ : Simultane HF-induzierte Übergänge von Elektronen- mit benachbarten Kernspins bei den Frequenzen  $\omega = \omega_S \pm \omega_I$  erzeugen einen direkten thermischen Kontakt zwischen dem (im RK) kalten Zeemanreservoir der Elektronen und demjenigen der Kerne, die somit ohne den 'Umweg' über das elektronische Dipolreservoir gekühlt bzw. polarisiert werden. Im Unterschied zum ersten Fall wird nicht nur die Kühlung, sondern auch der Wärmekontakt durch das HF-Feld simultan erzeugt. Das elektronische Dipolreservoir ist zwar auch in diesem Fall vorhanden, aufgrund seiner im Vergleich zum Kern-Zeemanreservoir stark verschiedenen Übergangsenergien aber weitgehend abgekoppelt.

Ist die Kern-Larmorfrequenz groß gegenüber der elektronischen Linienbreite, so ist der 'resolved' Solid Effect tatsächlich der einzig mögliche Polarisationsmechanismus, da eine Mitwirkung des elektronischen Dipolreservoirs aus energetischen Gründen nicht auftreten kann (s.o.).

Anders liegen die Dinge, wenn ( $\omega_I \stackrel{<}{\sim} D$ ) ist. Hier ist neben dem oben beschriebenen Mechanismus auch ein Beitrag des Solid Effect zu erwarten, der dann als 'unresolved' Solid Effect bezeichnet wird. Die beiden Wahrscheinlichkeiten  $V_+(\omega)$  und  $V_-(\omega)$  der verbotenen Übergänge besitzen mindestens



Abbildung 4.9: 'Resolved' (a) und 'unresolved' (b) Solid Effect: Im Fall (a) kann nur einer der beiden gekoppelten Übergänge mit  $V_+$  bzw.  $V_-$  gleichzeitig angeregt werde, im Fall (b) sind je nach Frequenz beide Übergänge simultan möglich. Die graue Kurve gibt die (hier stark verkleinerte) erlaubte elektronische Resonanzlinie mit Übergangswahrscheinlichkeit W wieder. Für die jeweiligen Abbildungen wurde  $\omega_I = 5 D$  bzw.  $\omega_I = 1/\sqrt{2D}$  gewählt.

die Breite der Wahrscheinlichkeit  $W(\omega)$  der erlaubten Übergänge. Ist diese mit  $\omega_I$  vergleichbar oder sogar größer, so sind beide Prozesse  $|a\rangle \leftrightarrow |d\rangle$  und  $|b\rangle \leftrightarrow |c\rangle$  gleichzeitig möglich (Abbildungen 4.4 und 4.9) und die Kern-Zeemantemperatur ist bei ausschließlicher Wirkung des 'unresolved' Solid Effect durch die Differenz von  $V_+$  und  $V_-$  bestimmt (vgl Gl. (4.57)):

$$\alpha_{I} = \alpha_{S}^{L} \frac{\Delta}{\omega_{I}} \frac{(V_{+} - V_{-})T_{I}(N_{S}/N_{I})}{1 + (T_{S} + T_{I}(N_{S}/N_{I}))(V_{+} + V_{-})} = \beta_{L} \frac{\omega_{S}}{\omega_{I}} \frac{(V_{+} - V_{-})T_{I}(N_{S}/N_{I})}{1 + (T_{S} + T_{I}(N_{S}/N_{I}))(V_{+} + V_{-})}$$

$$(4.59)$$

Die vollständige Beschreibung des Falls einer die Kern-Larmorfrequenzen überdeckenden ESR-Linie verlangt aber noch die Hinzunahme eines 'Interferenz-Effekts' zwischen den beiden bisher berücksichtigten Prozessen:<sup>12</sup>

Das elektronische Dipolreservoir ist nicht nur in der Lage, die Energiebilanz der 'erlaubten', sondern auch die der 'verbotenen' Übergänge auszugleichen. Der Übergang  $V_+ : |b \rangle \leftrightarrow |c \rangle$  kann besipielsweise auch von Quanten der Frequenz  $\omega = \omega_S - \omega_I \pm \delta$  bzw. der Frequenzdifferenz  $\Delta = \omega_I \pm \delta$  induziert werden, sofern der Differenzbetrag  $\delta$  vom Dipolreservoir aufgenommen werden kann ( $|\delta| \stackrel{<}{\sim} D$ ). Die so hergestellte Kopplung zwischen dem elektronischen Dipol- und dem Kern-Zeemanreservoir führt aber nicht für alle  $\Delta$  zu einer Erhöhung der inversen Kern-Zeemantemperatur. Diesen nicht auf den ersten Blick offensichtlichen Sachverhalt versucht Abb. 4.10 zu illustrieren.



Abbildung 4.10: Das dipolar gekoppelte Eletron-Kern-System im rotierenden Koordinatensystem. (a):  $\Delta = \omega_I$ , (b):  $\Delta < \omega_I$  und (c):  $\Delta > \omega_I$ . Übergänge zwischen den Niveaus  $|b\rangle$  und  $|c\rangle$  der Übergangswahrscheinlichkeit  $V_+(\omega)$  sind im Fall (a) resonant, in den Fällen (b) und (c) werden sie zum einen durch die endliche Breite von  $V_+$  und zum anderen durch die Mitwirkung des elektronischen Dipolreservoirs ermöglicht.

 $<sup>^{12}</sup>$ Dieser Effekt wird in den vollständigen Evolutionsgleichungen [Gol70] S.193 automatisch berücksichtigt. Er steht in Beziehung zu Borghinis Kontaktmechanismus Nr. 2 [Bor71].

Dargestellt sind die vier Niveaus des dipolar gekoppelten Elektron-Kern-Systems im RK, in dem der Energieabstand zwischen den elektronischen Zeeman-Niveaus auf  $\hbar\Delta$  geschrumpft ist. Fall (a) entspricht der Resonanzbedingung des Solid Effect  $\Delta = \omega_I$  für den durch  $V_+$  ermöglichten Übergang  $|b \rangle \leftrightarrow |c \rangle$ . Im RK berühren sich beide Niveaus, so daß sich ohne Einwirkung des Dipolreservoirs die Populationen beider Niveaus angleichen können. Die Polarisation der Elektronen wird zu gleichen Teilen auf diese und die Kerne übertragen.<sup>13</sup> In (b) und (c) ist  $\Delta$  um  $\delta$  kleiner bzw. größer als  $\omega_I$ . Die Gerade kennzeichnet die Besetzungszahlverteilung innerhalb des elektronischen Dipolreservoirs, das sich hier ( $\Delta > 0$ ) bei einer positiven, hohen inversen Temperatur  $\beta$  befindet. Ihre Steigung ist gerade proportional der Spin-Spin-Temperatur  $1/\beta$ . Vermittels der Übergänge

$$\downarrow_{S} \downarrow_{I} + (\uparrow\downarrow)_{SS} \leftrightarrow \uparrow_{S} \uparrow_{I} + (\downarrow\uparrow)_{SS} 
\downarrow_{S} \uparrow_{I} + (\uparrow\downarrow)_{SS} \leftrightarrow \uparrow_{S} \downarrow_{I} + (\downarrow\uparrow)_{SS} ,$$
(4.60)

die durch die ausgleichende Wirkung der elektronischen Dipol-Wechselwirkung ermöglicht werden, ist das System bestrebt, eine Besetzungszahlverteilung einzunehmen, die derjenigen des Dipolreservoirs entspricht.



Abbildung 4.11: Bereich der Frequenzabweichung  $|\Delta| < \omega_I$ , in dem der HF-induzierte thermische Kontakt von elektronischem Dipol- und Kern-Zeemanreservoir den Absolutbetrag der inversen Kern-Zeemantemperatur verringert.

Vergleicht man nun jeweils die Positionen, an denen die 'Spin-Spin-Temperatur-Gerade' die zwei inneren Niveaus schneidet, so sieht man, daß durch den beschriebenen Vorgang im Fall  $\Delta < \omega_I$ das Niveau  $|c\rangle$  gegenüber dem Niveau  $|b\rangle$  überbesetzt und im Fall  $\Delta > \omega_I$  unterbesetzt wird. Eine Überbesetzung ist aber gerade die durch die anderen Prozesse vorgegebene Polarisationsrichtung für  $\Delta > 0$ . Analoge Überlegungen für  $\Delta < 0$ führen zu dem Ergebnis, daß diese Interferenz zwischen Solid Effect und dipolarer Kühlung i.A. konstruktiv wirkt, falls  $|\Delta| < \omega_I$  und destruktiv, falls  $|\Delta| > \omega_I$ . Man erwartet also eine Abhängigkeit der Form

$$\alpha_I \sim [V_+ \cdot (\omega_I - \Delta) + V_- \cdot (\omega_I + \Delta)] \beta$$

Trägt man alle drei Anteile, die zu einer Änderung der Kern-Zeemantemperatur beitragen

- (a) Solid Effect in seiner differentiellen Form (unresolved)
- (b) HF-induzierter Wärmekontakt mit dem elektronischen Dipolreservoir
- (c) Spontaner (resonanter) Kontakt mit dem elektronischen Dipolreservoir

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Diese vereinfachende Darstellung berücksichtigt weder die Relaxation des elektronischen Zeeman-Systems noch den Ausbreitungsmechanismus via Spindiffusion. Dies ist aber für die folgende Argumentation ohne Belang.

zusammen, so erhält man unter der Bedingung (4.34) [Gol70]:

$$\alpha_{I} = \frac{\overbrace{N_{S}}^{(a)} (V_{+} - V_{-}) T_{I} \frac{\Delta}{\omega_{I}} \alpha_{S}}{\frac{1}{N_{I}} \frac{1}{\omega_{I}} (V_{+} \cdot (\omega_{I} - \Delta) + V_{-} \cdot (\omega_{I} + \Delta))} \beta + \underbrace{U T_{I} \beta}^{(c)} (4.61)$$

Dieser Ausdruck läßt sich zusammenfassen zu:

$$\alpha_{I} = \frac{\frac{N_{S}}{N_{I}} \frac{\Delta}{\omega_{I}} (V_{+} - V_{-}) T_{I} (\alpha_{S} - \beta) + \left(\frac{N_{S}}{N_{I}} (V_{+} + V_{-}) + U\right) T_{I} \beta}{1 + T_{I} \left(\frac{N_{S}}{N_{I}} (V_{+} + V_{-}) + U\right)}$$
(4.62)

Nimmt man an, daß  $V_+$ ,  $V_-$  und U klein gegenüber W sind, so werden die Gleichgewichtswerte von elektronischer Zeeman- und Spin-Spin-Temperatur,  $\alpha_S$  bzw.  $\beta$ , durch den Kontakt zum Kern-Zeemanreservoir kaum beeinflußt, so daß deren Evolutionsgleichungen nach wie vor durch die Provotorov-Gleichungen für den Fall eines einzelnen Spinsystems gegeben sind.



Abbildung 4.12: Die Kopplungen des Kern-Zeemanreservoirs an das elektronische Zeeman- und Dipolreservoir entsprechend den Ausdrücken (4.61) bzw. (4.62) für die inverse Kern-Zeemantemperatur. Die hohlen Pfeilenden deuten die vernachlässigte Rückkopplung vom Kern- an das Elektronensystem an.

Abbildung 4.12 illustriert die diversen Kopplungen zwischen den drei Reservoiren in Form eines Flußdiagramms. Die beiden elektronischen Reservoire stehen über die 'erlaubten' Übergänge  $W(\alpha_S - \beta)$  miteinander in Kontakt. Das Kern-Zeemanreservoir ist über die drei oben diskutierten Mechanismen (a), (b) und (c) an das elektronische Gesamtsystem gekoppelt.

Die einzelnen Polarisationsmechanismen können bis zu einem bestimmten Grad voneinander getrennt werden, wenn man den Ausdruck (4.62) für verschiedene HF-Leistungen betrachtet: 1. Sind sowohl die 'erlaubten' als auch die 'verbotenen' Übergänge ungesättigt, d.h.

$$WT_S \ll 1 \qquad WT_D \ll 1$$
$$V_+T_I \ll 1 \qquad V_-T_I \ll 1$$

sind  $\beta \simeq \beta_L \ll 1$  sowie  $\alpha_S \simeq \alpha_L = (\omega_S/\Delta)\beta_L$  und damit gilt:

$$\alpha_{I} \simeq \alpha_{S} \frac{\Delta}{\omega_{I}} \frac{\frac{N_{S}}{N_{I}} (V_{+} - V_{-}) T_{I}}{1 + T_{I} U} = \beta_{L} \frac{\omega_{S}}{\omega_{I}} \frac{\frac{N_{S}}{N_{I}} (V_{+} - V_{-}) T_{I}}{1 + T_{I} U}$$
(4.63)

Unter schwacher HF-Leistung verhält sich das System also so, als wenn nur der Solid Effect in seiner differentiellen Form wirksame wäre. Ein Vergleich von Gl. (4.63) mit Gl. (4.59) zeigt, daß sich beide Gleichungen nur in der für die Relaxation wichtigen Kopplung, d.h. in der Ersetzung von  $V_+ + V_-$  durch die Kopplung U an das Dipolreservoir, unterscheiden. Das Frequenzverhalten der Polarisation (Frequenzkurve) wird durch die Differenz  $V_+ - V_-$  bestimmt. Für den Fall, daß die Breite von  $V_{\pm}(\omega)$  groß gegenüber  $2\omega_I$  ist, entspricht dies dem Differentialqoutienten von  $V(\omega)$ 

$$\alpha_I \sim V(\omega - \omega_I) - V(\omega + \omega_I) \sim \frac{dV}{d\omega}$$

so daß die Frequenzkurve durch die Ableitung der Funktion  $V(\omega)$  wiedergegeben wird. Diese ist ihrerseits proportional zur 'erlaubten' Übergangswahrscheinlichkeit  $W(\omega)$  und  $\alpha_I$  damit proportional zur differenzierten ESR-Linienformfunktion. Hieraus erklärt sich die Bezeichnung 'Differential Solid Effect' für diesen Polarisationsmechanismus.

2. Für den entgegengesetzten Fall eines starken HF-Felds ist  $\alpha_S - \beta \simeq 0$  und der Ausdruck (4.62) reduziert sich auf

$$\alpha_I = \beta = \beta_L \frac{\omega_S \Delta}{\Delta^2 + (T_S/T_D)D^2} \qquad , \tag{4.64}$$

d.h. die Frequenzkurve ist durch die Frequenzabhängigkeit der inversen Spin-Spin-Temperatur gegeben. Im vollständig gesättigten Fall ist also die Kühlung des elektronischen Dipolreservoirs unter Anwesenheit einer Kopplung zum Kern-Zeemanreservoir der entscheidende Mechanismus. Diese besteht jedoch nicht nur aus dem HF-unabhängigen Anteil U, wie er implizit in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 vorausgesetzt wurde, sondern zudem aus einem Anteil  $V_+ + V_-$ , der durch die verbotenen Hf-induzierten Übergänge zustande kommt. Insbesondere erreicht also die inverse Kern-Zeemantemperatur und damit die Kernspin-Polarisation ihre Extremwertwerte bei den Frequenzen, bei denen auch der Betrag der inversen Spin-Spin-Temperatur maximal wird:

$$\beta_{max} = \pm \beta \left( \Delta = |\Delta_{max}| \right) = \pm \beta_L \frac{\omega_S}{2\sqrt{T_S/T_D}D} \quad \text{bei} \quad |\Delta_{max}| = D \sqrt{\frac{T_S}{T_D}}$$

In Systemen, deren ESR-Linienbreiten im Vergleich zu  $\omega_I$  nicht schmal sind, ist also i.A. zu erwarten, daß die für die maximale Kernspin-Polarisation optimalen Frequenzwerte Funktionen der verwendeten HF-Leistung sind. Ein entsprechendes Verhalten der Proton-Polarisation in Abhängigkeit von der HF-Leistung konnte in Cer-dotiertem LMN nachgewiesen werden (siehe [Gol70] und die Verweise hierin). Eine ähnliche Beobachtung konnte auch in elektronenbestrahltem <sup>6</sup>LiD gemacht werden [Mei01]. In diesem Fall wurden die Frequenzkurven zwar bei etwa gleicher HF-Leistung aber stark verschiedenen Temperaturen vermessen. Hier zeigt sich, daß die Frequenzen maximaler Deuteron-Polarisationen bei T = 77 K nur etwa 2/3 so weit auseinander liegen, als dies bei bei T = 1 K der Fall ist. Dieses Verhalten ist im Rahmen der vorliegenden Theorie leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß der jeweilige Sättigungsgrad nicht nur mit steigender HF-Leistung, sondern über die Relaxationszeiten auch mit sinkender Temperatur ansteigt. Der bei T = 77 K gemessene Frequenzabstand von 47 MHz stimmt sehr gut mit der doppelten Breite der ESR-Linie  $2\sigma \simeq 50 MHz$  überein, was in diesem Temperaturbereich auf den Differential Solid Effect als den wesentlichen Mechanismus hindeutet. Bei Temperaturen um 1 K ist das System gesättigt und die Frequenzwerte höchster Polarisation befinden sich an den Stellen, an denen auch die maximale Unterkühlung des Dipolreservoirs erreicht wird. Diese liegen im Fall des elektronenbestrahlten <sup>6</sup>LiD weiter auseinander, als es der Breite des F-Zentrums entspricht.

Die Ausdrücke (4.61) bzw. (4.62) stellen die allgemeinsten Aussagen über das Polarisationsverhalten eines Kernspin-Systems in einem paramagnetisch dotierten Festkörper dar, die im Rahmen der Hochtemperatur-Näherung der Spintemperatur-Theorie gemacht werden können. Dennoch ist ihre Gültigkeit weiteren Einschränkungen unterworfen:

- 1. Es wurde meist stillschweigend davon ausgegangen, daß die dipolare Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronenspins der hauptverantwortliche Mechanismus für die Verbreiterung der Elektronenspinresonanz ist. In realen Systemen ist dies i.A. nicht der Fall, da ein ungepaarter Elektronenspin in fast allen Fällen einer Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung mit Kernspins in seiner Nachbarschaft und in manchen Fällen zusätzlich einer 'gequenchten' Spin-Bahn-Kopplung unterworfen ist, die zu einer winkelabhängigen Verschiebung des elektronischen g-Faktors, d.h. zu einem g-Tensor führt. Obwohl die Beiträge dieser inhomogenen Effekte zur ESR-Linienbreite den homogenen Anteil um Faktoren übertreffen kann, zeigen die Experimente (siehe auch Abschnitt 3.2.6), daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in den meisten Systemen stark genug ist, um eine wohldefinierte und gleichförmige Temperatur des elektronischen Systems sicherzustellen. Es gibt jedoch auch Systeme, deren Verhalten gerade durch eine im Verhältnis zu den inhomogenen Beiträgen unzureichende Spin-Spin-Kopplung interpretiert werden kann (Abschnitt 5.3).
- 2. Weiterhin nicht berücksichtigt wurde die Effizienz der Spin-Phonon-Kopplung. Während diese bei höheren Temperaturen über verschiedene Wege erfolgen kann, ist im Bereich von  $T \simeq 1 K$ und darunter nur noch der sog. *direkte Prozess* möglich, in dem vom Spin ein monochromatisches Phonon absorbiert oder emittiert wird. Die Wärmekapazität des Phononenbades ist im Vergleich zum elektronischen Zeemanreservoir klein und die Thermalisierungsrate des resonanten Phonons durch Phonon-Phonon-Streuung begrenzt, so daß es zu einem sog. *Phonon Bottleneck*, d.h. zu einer Behinderung des Relaxationsprozesses durch eine lokale Deformation des Phononenspektrums, kommen kann. Die Spin-Gitter-Relaxation läßt sich dann nicht mehr einfach durch Relaxationszeiten als Parameter eines exponentiellen Zerfalls beschreiben.

# 4.2 Umgehung der Hochtemperatur-Näherung in zwei Spezialfällen

Die Ableitbarkeit quantitativer Resultate aus der Spintemperatur-Theorie beruht entscheidend auf der Gültigkeit der Reihenentwicklung der Dichtematrix

$$\sigma = \frac{1}{Z} e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}} \simeq \frac{1}{Z} \left(1 - \frac{\mathcal{H}}{k\mathcal{T}}\right)$$

die selbstverständlich nur in der Hochtemperaturnäherung, also für  $\langle \mathcal{H} \rangle / k\mathcal{T} \ll 1$ , gegeben ist. Ohne diese Linearisierung des Problems ist es i.A. nicht möglich, ein Gleichungssystem entsprechend den Provotorov-Gleichungen aufzustellen, das die Entwicklung der inversen Spintemperaturen beschreibt. Unter bestimmten restriktiven Voraussetzungen an die Eigenschaften der ESR-Linienform ist es aber dennoch möglich, eine Bestimmungsgleichung für die inverse Spintemperatur  $\beta$  zu erhalten. Die Ableitungen dieser von Borghini 1968 vorgeschlagenen Lösungen finden sich in detaillierter, aber recht kompakter Form in [AG78]. Wegen ihrer Bedeutung als der (neben der Theorie des Solid Effect) einzigen Beschreibung der dynamischen Kernspin-Polarisation, die auch für den Bereich niedriger Temperaturen gültig ist, wird hier der Abragam'sche Ansatz aufgegriffen und die sich ergebenden Integralgleichungen anhand von numerischen Lösungen diskutiert.

Die oben erwähnten Voraussetzung an die Eigenschaften der ESR sind die folgenden:

- 1. Die Linie sei aus einzelnen Spinpaketen zusammengesetzt, deren Larmorfrequenzen  $\omega_S^i$  aufgrund eines anisotropen g-Faktors (Fall (a)) bzw. aufgrund einer Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung mit benachbarten Kernspins (Fall (b)) von der Mittenfrequenz  $\omega_S$  abweichen. Diese Abweichungen  $\Delta_i := \omega_S - \omega_S^i$  seien positiv für Frequenzen niedriger als die zentrale Larmorfrequenz  $\omega_S$ .
- 2. Der Beitrag der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Breite der ESR-Linie sei vernachlässigbar klein, so daß sich der sog. Nicht-Zeeman-Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_{nZ}$ , der die Verbreiterung der elektronischen Zustände beschreibt, nur aus den unter 1. aufgeführten Anteilen zusammensetzt. Das Verhältnis der dipolaren zur inhomogenen Wechselwirkungsstärke sei dennoch ausreichend hoch, um eine einheitliche Spintemperatur aller Spinpakete zu gewährleisten, die – gleichbedeutend damit – den Erwartungswert  $\langle \mathcal{H}_{nZ} \rangle$  bestimmt.
- 3. Die Kopplung zwischen den Reservoiren der elektronischen Nicht-Zeeman- und der Kern-Zeeman-Wechselwirkung sei so stark, daß auch die Besetzungszahlverteilung von letzterem zu allen Zeiten durch eben diese einheitliche Spintemperatur gegeben ist. Für die Kernspin-Polarisation gilt somit (vgl. Gl. (1.37)):

$$P_I = \mathcal{B}_I(x) \stackrel{I=1/2}{=} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\,\omega_I\right) \tag{4.65}$$

$$\stackrel{I=1}{=} \quad \frac{4 \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\,\omega_I\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{1}{2}\beta\,\omega_I\right)} \tag{4.66}$$

# 4.2.1 Fall (a): Anisotroper g-Faktor

Der Gesamt-Hamilton operator eines System mit n Spinpaketen unterschiedlicher Larmorfrequenz  $\omega_S^i=\omega_S-\Delta_i~{\rm ist^{14}}$ 

$$\mathcal{H} = \hbar \omega_S S_z - \hbar \sum_{i=1}^n \Delta_i S_z^i - \hbar \omega_I I_z \quad , \qquad (4.67)$$

wobei  $S_z^i$  den mittleren Spinzustand des Spinpakets *i* bezeichnet. Die ESR-Linienform wird durch deren relative Häufigkeiten  $f_i$  bestimmt. Ihre Summe sei normiert und ihr Schwerpunkt falle mit der Zentralfrequenz zusammen:

$$\sum_{i} f_{i} = 1$$
 ,  $\sum_{i} \Delta_{i} f_{i} = 0$  (4.68)

Mit der inversen Zeemantemperatur<sup>15</sup>  $\alpha$  und der inversen Nicht-Zeemantemperatur  $\beta$  ist die Polarisation des Spinpakets *i* durch

$$P_{S}^{i} = \tanh\left(\frac{1}{2}\left(\alpha\omega_{S} - \beta\Delta_{i}\right)\right)$$
(4.69)

gegeben. Die Erwartungswerte für den elektronischen Zeeman-, den elektronischen Nicht-Zeemansowie den Kern-Zeeman-Hamiltonoperator können ebenfalls sofort angegeben werden:

$$\langle \mathcal{H}_Z^S \rangle = -\frac{1}{2} N_S \hbar \omega_S \sum_i f_i P_S^i$$
(4.70)

$$\langle \mathcal{H}_{nZ}^S \rangle = \frac{1}{2} N_S \hbar \sum_i \Delta_i f_i P_S^i$$
(4.71)

$$\langle \mathcal{H}_Z^I \rangle = -I N_I \hbar \omega_I P_I \tag{4.72}$$

Die Richtigkeit des Ausdrucks (4.71) erkennt man am leichtesten, wenn man die Gesamtenergie des elektronischen Systems

$$\langle \mathcal{H}^S \rangle = \langle \mathcal{H}^S_Z \rangle + \langle \mathcal{H}^S_{nZ} \rangle = -\frac{1}{2} N_S \hbar \sum_i (\omega_S - \Delta_i) f_i P_S^i$$

betrachtet, welche einfach der Summe über die Energie aller einzelnen Zustände entspricht. Im Laborsystem befinden sich die Übergänge des elektronischen Zeemanreservoirs bei sehr viel höheren Energien als diejenigen des elektronischen Nicht-Zeeman- und des Kern-Zeemanreservoirs, während sich letztere nach Voraussetzung in engem Kontakt zueinander befinden. Dies erlaubt die Formulierung separater Ratengleichungen einerseits für  $\langle \mathcal{H}_Z^S \rangle$  und andererseits für  $\langle \mathcal{H}_{nZ}^S + \mathcal{H}_Z^I \rangle$ . Unter Einfluß eines HF-Felds an der Stelle  $\Delta_0$  lauten diese:<sup>16</sup>

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{H}_Z^S \rangle = -\frac{1}{2} N_S \hbar \omega_S \sum_i f_i \frac{dP_S^i}{dt} = \frac{1}{2} N_S \hbar \omega_S \left( \sum_i f_i \frac{P_S^i - P_{SL}}{T_S} + W f_0 P_S^0 \right)$$

 $<sup>^{14}</sup>$ Im Unterschied zur Definiton in [AG78] gilt hier  $\omega_I > 0$ . Weiterhin wird die Elektronen-Polarisation (siehe unten) als positiv bezeichnet, wenn das energieärmere Zeeman-Niveau überbesetzt ist. Diese Wahl ordnet – unabhängig von der Spinsorte – der 'natürlichen', d.h. der thermischen Polarisationsrichtung, positive Werte zu.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Achtung:  $\alpha$  ist hier die Zeeman-Temperatur im Laborsystem, nicht die im rotierenden Koordinatensystem!

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Abweichend zu [AG78] wird hier anstelle von  $T_S$  die für die Relaxation des dipolaren Reservoirs charakteristische Relaxationszeit  $T_D$  verwendet. Dies erscheint die angemessene Vorgehensweise zu sein, da gemäß den vorangegangenen Annahmen zwar der Betrag der Nicht-Zeemanenergie im wesentlichen durch die inhomogenen Wechselwirkungen gegeben ist, der kleine dioplare Beitrag aber für die Dynamik der Übergänge verantwortlich ist.

(4.73)

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{H}_{nZ}^{S} + \mathcal{H}_{Z}^{I} \rangle = -I N_{I} \hbar \omega_{I} \frac{dP_{I}}{dt} + \frac{1}{2} N_{S} \hbar \sum_{i} \Delta_{i} f_{i} \frac{dP_{S}^{i}}{dt}$$

$$= I N_{I} \hbar \omega_{I} \frac{P_{I}}{T_{I}} - \frac{1}{2} N_{S} \hbar \left( \sum_{i} \Delta_{i} f_{i} \frac{P_{S}^{i} - P_{SL}}{T_{D}} + W f_{0} \Delta_{0} P_{S}^{0} \right)$$

$$\stackrel{(4.68 b)}{=} I N_{I} \hbar \omega_{I} \frac{P_{I}}{T_{I}} - \frac{1}{2} N_{S} \hbar \left( \sum_{i} \Delta_{i} f_{i} \frac{P_{S}^{i}}{T_{D}} + W f_{0} \Delta_{0} P_{S}^{0} \right), \quad (4.74)$$

wobei  $P_{SL} = \tanh(1/2 \beta_L \omega_S)$  die thermische Gleichgewichtspolarisation der Elektronen bezeichnet, die für alle Spinpakete als gleich angenommen wird.  $P_S^i$  und  $P_S^0$  sind die tatsächlichen Polarisationen des *i*-ten Spinpakets bzw. desjenigen, dessen Larmorfrequenz mit der Frequenz des HF-Felds übereinstimmt. Ist dessen Amplitude hoch genug, um die ESR-Linie am Punkt  $\Delta_0$  abzusättigen, so gilt  $\alpha \omega_S = \beta \Delta_0$  (gleiche Temperaturen im RK für das betroffene Spinpaket) und Gl. (4.69) vereinfacht sich zu

$$P_S^i = \tanh\left(\frac{1}{2}\beta(\Delta_0 - \Delta_i)\right) \qquad (4.75)$$

Im stationären Zustand gilt

$$\frac{d}{dt} \left\langle \mathcal{H}_Z^S \right\rangle = \frac{d}{dt} \left\langle \mathcal{H}_{nZ}^S + \mathcal{H}_Z^I \right\rangle = 0$$

Multipliziert man Gl. (4.73) mit  $\Delta_0/\omega_S$  und addiert Gl. (4.74) hinzu, erhält man die von W unabhängige Bestimmungsgleichung für  $\beta$ :

$$\sum_{i} f_{i} P_{S}^{i} \left( \Delta_{0} - \frac{T_{S}}{T_{D}} \Delta_{i} \right) - \Delta_{0} P_{SL} + 2 I \frac{N_{I}}{N_{S}} \frac{T_{S}}{T_{I}} \omega_{I} P_{I} = 0$$

$$(4.76)$$

Ist wiederum  $(N_I T_S)/(N_S T_I) \ll 1$ , d.h. stellt die Ankopplung des Kern-Zeemanreservoirs keinen zusätzlichen Relaxationskanal für das elektronische Nicht-Zeeman-System dar, so fällt der von  $P_I$ abhängige Term weg, und man erhält unter Verwendung von (4.75)

$$\sum_{i} f_{i} \left( \Delta_{0} - \delta \Delta_{i} \right) \tanh \left( \frac{1}{2} \beta (\Delta_{0} - \Delta_{i}) \right) = \Delta_{0} P_{SL} \quad \text{mit} \quad \delta = \frac{T_{S}}{T_{D}} \quad .$$
(4.77)

Eine weitere Vereinfachung stellt die Ersetzung der Summe  $\sum_i f_i$  durch das entsprechende Integral  $\int d\Delta f(\Delta)$  dar:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\Delta) \left( \Delta_0 - \delta \Delta \right) \tanh\left(\frac{1}{2} \beta(\Delta_0 - \Delta)\right) d\Delta = \Delta_0 P_{SL}$$
(4.78)

#### Nachträgliche Hochtemperaturnäherung

An dieser Stelle ist es sinnvoll, die bisherige Rechnung durch Bildung der Hochtemperaturnäherung zu überprüfen. Dann wird

$$P_{SL} \simeq \frac{1}{2} \beta_L \omega_S$$
 sowie  $\tanh\left(\frac{1}{2}\beta(\Delta_0 - \Delta)\right) \simeq \frac{1}{2}\beta(\Delta_0 - \Delta)$ 

Einsetzen in Gl. (4.78) ergibt

$$\beta_L \omega_S \Delta_0 = \beta \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta_0 - \delta \Delta) f(\Delta) (\Delta_0 - \Delta) d(\Delta)$$
  
=  $\beta \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \Delta_0^2 + \delta \Delta^2 - (1 + \delta) \Delta_0 \Delta \right) f(\Delta) d(\Delta)$   
=  $\beta \left( \Delta_0^2 + \delta \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 f(\Delta) d\Delta \right)$  (4.79)

unter Ausnutzung der Voraussetzungen (4.68).



Abbildung 4.13: Numerische Lösung der Bestimmungsgleichung (4.77) bzw. (4.78) für eine Gaußförmige ESR-Linie der Breite D unter den Vereinfachungen  $\delta = 1, T_I^{-1} = 0$ . (a) zeigt die positive Seite der Frequenzkurve für verschiedene Werte von  $\beta_L \omega_S$ , d.h. für verschiedene Elektronen-Polarisationen  $P_{SL} = \tanh(\frac{1}{2}\beta_L\omega_S)$ . In (b) sin die Abhängigkeit der Extrema und ihrer Positionen gegen  $\beta_L \omega_S$  aufgetragen.

Mit Hilfe der Definition der Linienbreite D als der Wurzel aus dem zweiten Moment der Verteilungsfunktion  $f(\Delta)$ 

$$D^{2} := \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^{2} f(\Delta) \, d\Delta \qquad (4.80)$$

erhält man die schon aus der Hochtemperaturnäherung bekannte Lösung

$$\beta = \beta_L \frac{\omega_S \Delta_0}{\Delta_0^2 + \delta D^2}$$

für die inverse Temperatur des Nicht-Zeemanreservoirs bei sättigendem HF-Feld.

#### Diskussion der vollen Lösung

Der Ausdruck (4.78) stellt eine Integralgleichung für  $\beta$  dar, die numerisch gelöst werden kann, sofern die explizite Form  $f(\Delta)$  der ESR-Linie bekannt ist. Um auch quantitativ die Vorhersagen dieses Ansatzes diskutieren zu können, wurde die inverse Spintemperatur  $\beta$ mit Hilfe von Gl. (4.77) für eine Gaußförmige ESR-Linie der Breite D bestimmt. Vereinfachend wurde hierbei angenommen, daß  $\delta = 1$  sowie  $T_I^{-1} = 0$  gilt. Abbildung 4.13(a) zeigt das Verhalten von  $\beta D$  in Abhängigkeit vom Offset  $\Delta/D$  des HF-Felds für verschiedene Werte des elektronischen Boltzmann-Exponenten  $\beta_L \omega_S$ . Für kleine Werte von  $\Delta_0$ und damit von  $\beta$  kann tanh() in Gl. (4.78) entwickelt und das Integral ausgeführt werden. Man erhält Beziehung die

$$\beta \simeq \frac{2\Delta_0 P_{SL}}{\Delta_0^2 + \delta D^2} \simeq \frac{2\Delta_0 P_{SL}}{\delta D^2} \quad , \quad (4.81)$$

die für  $\Delta_0 \ll D$  eine Ursprungsgerade darstellt, deren Steigung proportional zur Elektronen-Polarisation ist. Für  $\Delta_0 \gg D$  kann man dagegen  $f(\Delta)$  durch die  $\delta$ -Funktion ersetzen und die inverse Spintemperatur

$$\beta \simeq \frac{2}{\Delta_0} \tanh^{-1}(P_{SL}) = \frac{\beta_L \omega_S}{\Delta_0}$$
 (4.82)

fällt im asymptotischen Bereich mit  $\Delta_0^{-1}$ . Im intermediären Bereich von  $\Delta$  ist die auffälligste Eigenschaft der Lösung, daß die Position  $\Delta_0(\beta_{max})$  des Extremwerts von  $\beta D$ , angefangen von von ihrem Hochtemperaturwert bei  $\Delta_0 = D$ , mit steigender Elektronen-Polarisation nach außen wandert. Dies ist in Abb. 4.13(b) in Form der offenen Punkte<sup>17</sup> dargestellt. Die daran angelegte Funktion geht für  $\beta_L \omega_S \gg 1$  in eine Gerade über. Der Maximalwert des inversen Temperaturkoeffizienten zeigt über den gesamten Bereich von  $\beta_L \omega_S$  das aus der Hochtemperaturnäherung bekannte lineare Verhalten  $(\delta = 1)$ 

$$\beta D = \frac{1}{2} \beta_L \omega_S$$

Die in Abb. 4.13(b) an die vollen Punkte angelegte Gerade hat tatsächlich eine Steigung von 0.55, eine Abweichung, die höchstwahrscheinlich ebenfalls auf die endliche Schrittweite und die beschränkten Integrationsgrenzen zurückzuführen ist.

Mit Hilfe der Beziehungen zwischen Spintemperatur und Polarisation (4.66) erhält man beispielsweise die in Tabelle 4.1 für  $\beta_L \omega_S = 2.94 \stackrel{\frown}{=} P_{SL} = 90\%$  (entsprechend T = 1.14 K und B = 2.5 T) angegebenen maximalen Kernspin-Polarisationen unter den hier angenommenen Idealbedingungen, die jeweils für  $\Delta_0 \simeq 1.4 D$  erreicht werden. Die unrealistisch breiten bzw. schmalen ESR-Linien entsprechenden Werte sind eingeklammert.

$D/\omega_I$	$P_{1/2}[\%]$	$P_1[\%]$
1	66	(77)
2	38	48
4	(20)	26
8	(10)	13

Tabelle 4.1: Theoretische Maximalpolarisationen bei T = 1.14 K und B = 2.5 T für ein Spin-1/2- und ein Spin-1-System, deren ESR-Linien durch einen anisotropen g-Faktor verbreitert sind.

#### 4.2.2 Fall (b): Hyperfein-Aufspaltung

Ein zweiter, häufig auftretender Fall ist die Verbreiterung der ESR-Resonanz durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Kernspins in seiner Nachbarschaft. In rellen Systemen hat man zwar i.A. beides vorliegen, eine HFS- und eine g-Tensor-Aufspaltung, dennoch existieren Systeme, in denen die HFS-Wechselwirkung bei weitem dominiert. Ein gutes Beispiel hierfür ist das F-Zentrum in <sup>6</sup>LiD: Abbildung 4.14 zeigt die einfache Modellvorstellung dieser paramagnetischen Fehlstelle in einem kubisch-flächenzentrierten (FCC) Kristallgitter, in dem das in Form einer S-Welle gebundene, ungepaarte Elektron eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\psi(0)|^2$  am Ort der sechs nächsten <sup>6</sup>Li-Kerne (I = 1) besitzt.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>Die Fehlerbalken haben ihre Ursache in der endlichen Schrittweite der numerischen Rechnung.



Abbildung 4.14: F-Zentrum im FCC-Gitter des <sup>6</sup>LiD: Die S-Welle des ungepaarten Elektrons umhüllt die sechs nächsten <sup>6</sup>Li-Kerne. Diese Kontaktwechselwirkung führt zu der beobachteten Struktur der ESR-Linie, die von 2M + 1 = 13Hyperfein-Niveaus domininert wird.

In Kristallen, in denen die vorhandenen kernmagnetischen Momente von vergleichbarer Stärke sind, wird die Hyperfein-Aufspaltung hauptsächlich durch Kontaktwechselwirkung mit der '1. Schale' benachbarter Kerne bestimmt. Es wird am jeweiligen Kernort ein zusätzliches Magnetfeld der Stärke

$$B_e = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \hbar \gamma_S S |\psi(0)|^2 \stackrel{^{6}LiD}{\simeq} 0.85 T \quad (4.83)$$

erzeugt, welches die isotrope (von der Richtung des Magnetfelds unabhängige) Hyperfeinkonstante festlegt:

$$A = \frac{\gamma_I}{S} B_e = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \hbar \gamma_S \gamma_I |\psi(0)|^2 (4.84)$$
$$\stackrel{^6LiD}{\simeq} 70 \cdot 10^6 \, 1/s \cong \Delta B = 0.4 \, mT$$

Ein dergestalt vereinfachtes System sei im folgenden betrachtet.

Die Kopplungskonstanten  $A_{ij}$  des Gesamt-Hamiltonoperators

$$\mathcal{H} = \hbar\omega_S S_z + \hbar \sum_{i=1}^{N_S} \sum_j A_{ij} S_z^i I_z^j - \hbar\omega_I I_z$$
(4.85)

können zu einer Konstanten A zusammenfaßt werden:

$$\hbar \sum_{ij} A_{ij} S_z^i I_z^j = \hbar \sum_{i=1}^{N_S} A S_z^i (\sum_{j=1}^k m^j)_i =: -\hbar \sum_{i=-kI}^{kI} \Delta_i \widehat{S}_z^i$$
(4.86)

Ein Ensembles von Elektronenspins (Spinpaket), das von k Kernen mit der magnetischen Gesamtquantenzahl  $M = \sum I_z^j$  umgeben ist, befinde sich im mittleren Spinzustand  $\hat{S}_z^i$  und besitze die Frequenzverschiebung  $\Delta_i = -AM$  relativ zur ungestörten Larmorfrequenz. Die relative Population des um  $\Delta_i$  verschobenen Spinpakets wird durch die Wahrscheinlichkeit, mit der ein bestimmter Wert M realisiert ist, bestimmt und ist damit – im Unterschied zum Fall (a) – abhängig vom Grad der Kernspin-Polarisation.

Die nachfolgende Rechnung basiert ansonsten auf den gleichen Voraussetzungen, die schon im Fall (a) gemacht wurden: Man nimmt an, daß das System durch zwei verschiedene inverse Spintemperaturen  $\alpha$  und  $\beta$  (im Laborsystem) beschrieben werden kann, wobei  $\alpha$  den Besetzungszustand der elektronischen Zeeman-Niveaus und  $\beta$  die Verteilung der Zustände des Nicht-Zeeman-Hamiltonoperators, bestehend aus Dipol-Dipol- und Hyperfein-Wechselwirkung, bestimmt. Die Breite der ESR-Linie sei wiederum auschließlich durch den inhomogenen Anteil des Nicht-Zeeman-Operators, also durch die HFS-Aufspaltung, gegeben, während für die Existenz einer homogenen Temperatur des elektronischen Systems der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsanteil verantwortlich ist. Die zu Fall (a) ähnliche Rechnung, die in Anhang A.5 ausgeführt ist, liefert eine zu (4.76) analoge Bestimmungsgleichung für  $\beta(\Delta_0)$  (siehe Gl. (A.32))

$$\sum_{i} f_{i} n(\Delta_{i}) \left( P_{S}^{i} - P_{SL} \right) \left( \Delta_{0} - \delta \Delta_{i} \right) + 2 I \frac{N_{S}}{N_{I}} \omega_{I} \frac{T_{S}}{T_{I}} P_{I} = 0 \qquad (4.87)$$

Im Unterschied zum Fall des anisotropen g-Faktors steckt die Abhängigkeit der Gleichung von  $\beta$  nicht nur in der lokalen Polarisation

$$P_S^i = \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\left(\Delta_0 - \Delta_i\right)\right)$$

sondern auch in der Population der Spinpakete

$$n(\Delta_i) = l(\Delta_i) + h(\Delta_i) = 2\xi \exp\left(-\frac{\beta\omega_I}{A}\Delta_i\right) \cosh\left(\frac{1}{2}\beta\left(\Delta_0 - \Delta_i\right)\right) \qquad (4.88)$$

Die beiden letzteren Ausdrücke basieren wiederum auf der Annahme, daß die Stärke des HF-Felds ausreichend hoch ist, um das Spinpaket  $\Delta_0$  zu sättigen, so daß  $\alpha\omega_S = \beta\Delta_0$  gilt. Der spezifische Unterschied zwischen den beiden Bestimmungsgleichungen (4.76) und (4.87) wird besonders offensichtlich, wenn man die Summe in (4.87) in folgender Weise zerlegt:

$$\sum_{i} f_{i} n(\Delta_{i}) \left(P_{S}^{i} - P_{SL}\right) \left(\Delta_{0} - \delta\Delta_{i}\right) = \underbrace{\sum_{i} f_{i} n(\Delta_{i}) P_{S}^{i} \left(\Delta_{0} - \delta\Delta_{i}\right)}_{\widehat{=} Summe \ in \ (4.76)} - \Delta_{0} P_{SL} \underbrace{\sum_{i} f_{i} n(\Delta_{i})}_{=1} + \delta P_{SL} \underbrace{\sum_{i} f_{i} n(\Delta_{i}) \Delta_{i}}_{=:\overline{\Delta}}$$

Die Größe  $\overline{\Delta}$  stellt den Schwerpunkt der Besetzungszahlverteilung der elektronischen Nicht-Zeemaniveaus dar. Er ist nur für  $P_I \neq 0$  von Null verschieden, denn für  $P_I = 0$  ist  $n(\Delta_i) \equiv 2\xi$  gemäß (4.88), und der Linienschwerpunkt liegt dann definitionsgemäß bei  $\Delta = 0$ . Unter Vernachlässigung des Terms, der die Kernspin-Polarisation enthält, hat man also in Integralschreibweise:

Fall (a): 
$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta) (\Delta_0 - \delta \Delta) \tanh\left(\frac{1}{2}\beta(\Delta_0 - \Delta)\right) d\Delta = \Delta_0 P_{SL}$$
  
Fall (b): 
$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta) n(\Delta)(\Delta_0 - \delta \Delta) \tanh\left(\frac{1}{2}\beta(\Delta_0 - \Delta)\right) d\Delta = (\Delta_0 - \delta \overline{\Delta}) P_{SL}$$

Man sieht sofort, daß (b) in (a) übergeht, wenn  $n(\Delta) \equiv konst$ , d.h. die Verteilung der elektronischen Zustände von der Kernspin-Polarisation unabhängig ist.

Die Verlagerung des Schwerpunkts der Nicht-Zeeman-Besetzungszahlverteilung hat zur Folge, daß sich die Frequenz des HF-Felds, bei der eine maximale Unterkühlung des Nicht-Zeemanreservoirs erreicht wird, im Laufe des Vorgangs der dynamischen Kernspin-Polarisation verschiebt. Diese Eigenschaft kann direkt aus Gl. (4.88) abgelesen werden, die ja für ein sättigendes Feld an der Position  $\Delta_0$  gültig ist. Ist  $\Delta_0 > 0$ , so ist  $\beta > 0$  und das wiederum heißt  $n(-\Delta_i) > n(\Delta_i)$ . Die Zustände mit  $\omega_i > \omega_S$  werden also auf Kosten derjeniger mit  $\omega_i < \omega_S$  bevölkert, d.h. die ESR-Linie wird – bildlich gesprochen – 'vom HF-Feld weggedrückt'.<sup>18</sup> Die für höchstmögliche Kernspin-Polarisation

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>Zitat aus [AG78]: 'It slips away when one treads on its tail.'

anzuwendende HF-Frequenz, deren Wert sich in der Flanke der ESR-Linie befindet, muß während des Polarisationsvorgangs also erhöht werden, falls  $\Delta_0 > 0$  und erniedrigt werden, falls  $\Delta_i < 0$  ist. Die Schwerpunktsverlagerung bleibt auch nach Abschalten des HF-Felds erhalten, da  $\beta$  durch die enge Kopplung zum Kern-Zeemanreservoir die Relaxationszeit  $T_I$  der Kernspin annimmt, die, je nach Gittertemperatur und Magnetfeld, viele hundert Stunden betragen kann. Die inverse elektronische Zeemantemperatur  $\alpha$  nimmt dagegen in der Zeit  $T_S \ll T_I$  ihren Gittergleichgewichtswert  $\beta_L$ an. Für die Linienform des ESR-Signals, aufgenommen mit einer HF-Leistung, die klein genug ist, die Besetzungszahlverteilung nicht zu beeinflussen, heißt dies:

$$v(\Delta_{i}) \sim f_{i} n(\Delta_{i}) P_{S}^{i} = f_{i} (l(\Delta_{i}) - h(\Delta_{i}))$$

$$= 2\xi f_{i} \exp\left(-\beta \frac{\omega_{I}}{A} \Delta_{i}\right) \sinh\left(\frac{1}{2} (\beta_{L} \omega_{S} - \beta \Delta_{i})\right) \qquad (4.89)$$

$$\sim f_{M} \underbrace{\exp\left(\beta \omega_{I} M\right)}_{=:r_{M}(\beta)} \underbrace{\exp\left(\beta/2AM\right)}_{=:s_{M}(\beta)} \quad \text{für} \quad \beta_{L} \omega_{S} \gg 1$$

$$= f_{M} \exp\left[\beta (\omega_{I} + A/2) M\right]$$

Auch die ungesättigte ESR-Signalamplitude ist also auf der vom HF-Feld abgewandten Seite  $(\Delta_i < 0)$  der Linie höher, wenn  $\beta > 0$  ist. Das Produkt  $f_M r_M(\beta)$  gibt die Abhängigkeit der Linienform von der relativen Häufigkeit der Kernspin-Zustände unter Berücksichtigung der Kernspin-Polarisation wieder und entspricht damit genau dem Verhalten, das man ohne die Kenntnis von Spintemperatur-Effekten vermutet hätte. Die elektronische HF-Energie setzt sich aber aus zwei Anteilen zusammen (siehe Gln. (A.20) und (A.21)), einem, der die Zeemanenergie der Kernspins  $(-\hbar\gamma_I BM)$  und einem, der die Elektron-Kern-Kopplung  $(\pm 1/2\hbar AM)$  berücksichtigt.



Abbildung 4.15: Numerische Lösung von (4.87) für ein FCC-Gitter mit sechs nächsten Spin-1-Nachbarn  $(\omega_I/A = 3/2, T_I^{-1} = 0, \delta = 1).$ 

Jedem dieser Beiträge ist ein entsprechendes Energiereservoir und damit ein Boltzmann-Faktor zugeordnet, der unter Temperaturveränderung die elektronische Linienform beeinflußt. Der Faktor  $r_M(\beta)$  entspricht der Kern-Zeemanenergie, der Faktor  $s_M(\beta)$  der Kopplungsenergie. Ein Vergleich der so bestimmbaren Linienformfunktion mit der ESR in hochpolarisiertem <sup>6</sup>LID, wie sie im Zusammenhang mit dem COMPASS-Experiment (NA58) des CERN gemessen werden konnte, findet sich weiter unten. Obwohl sich die Bestimmung der inversen Spintemperatur  $\beta$  durch die Variabilität von  $n(\Delta_i)$  verkompliziert, ist auch Gl.(4.87) bei bekannter ungestörter ESR-Linienform  $f_M$  und einer entsprechenden Annahame für die HFS-Kopplungskonstante A numerisch lösbar. Für die folgende Analyse wurde im Hinblick auf die Vergleichbarkeit mit den Resultaten in <sup>6</sup>LiD der für dieses Material realistische Wert von  $A = 2/3\omega_I$ angenommen. Die Verteilungsfunktion  $f_M$  entspricht dem Pascalschen Dreieck für sechs Spin-1-Teilchen:

$$f_M = \frac{1}{729} (1, 6, 21, 50, 90, 126, 141, 126, 90, 50, 21, 6, 1)$$
 für  $M = -6 \dots 6$ 

Abbildung 4.15 zeigt die erreichbaren inversen Spintemperauren in Abhängigkeit vom Sättigungspunkt  $\Delta_0$  für verschiedene Elektronen-Polarisationen  $P_{SL}$ . Die an die Punkte angelegten Kurven sind beliebige Anpassungen, die zur Verdeutlichung der Tatsache dienen, daß die Lösungen ab einer bestimmten minimalen Elektronen-Polarisation eine Diskontinuität bei  $\Delta_0 = 0$  aufweisen. Während die Lösung für  $P_{SL} = 0.17$  noch recht gut durch die Hochtemperaturnäherung approximiert werden kann, zeigt sich, daß die Positionen der Extrema von  $\beta$  mit steigendem Wert von  $P_{SL}$  einerseits immer enger zusammenrücken, andererseits aber eine Sprungstelle am Ursprung aufweisen. Der Schwellenwert hierfür, an dem  $\beta(\Delta_0)$  für  $\Delta_0 = 0$  eine unendliche Steigung aufweist, läßt sich auch analytisch bestimmen: Hierzu betrachtet man am einfachsten die Integralgleichung (4.89) an der Stelle  $\Delta_0 = 0$ 

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta) n(\Delta) \Delta \left[ \tanh\left(\frac{1}{2}\beta \Delta\right) + P_{SL} \right] d\Delta = 0$$

und nähert sowohl tanh() als auch  $n(\Delta)$  linear in  $\beta$  (vgl. Gl. (4.88)):

$$n(\Delta) \simeq 2\xi \left(1 - \beta \frac{\omega_I}{A} \Delta\right)$$

Setzt man dies ein, so ergibt sich

$$2\xi \int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta) \left[ \Delta P_{SL} - \frac{1}{2}\beta \Delta^2 - \frac{1}{2}\beta^2 \Delta^3 \frac{\omega_I}{A} - \beta \Delta^2 \frac{\omega_I}{A} P_{SL} \right] d\Delta = 0$$

Der erste und dritte Summand verschwindet wegen  $\int \Delta^n f(\Delta) = 0$  für ungerade n und man erhält

$$\beta \int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta) \,\Delta^2 \,\left(\frac{\omega_I}{A} P_{SL} - \frac{1}{2}\right) \,d\Delta = 0 \qquad , \tag{4.90}$$

eine Beziehung die einerseits erfüllt ist, wenn  $\beta = 0$  ist, was dem 'normalen' Verhalten der inversen Spintemperatur für  $\Delta_0 = 0$  entspricht. Falls aber

$$\frac{\omega_I}{A} P_{SL} - \frac{1}{2} = 0 \quad \text{d.h.} \quad r = \exp(\beta_L \omega_S) = \frac{\omega_I / A - 1/2}{\omega_I / A + 1/2} =: \hat{r} \quad (4.91)$$

ist, kann  $\beta(\Delta_0 = 0)$  beliebige Werte annnehmen  $(P_{SL} = (1 - r)/(1 + r))$ . Der Wert  $\hat{r}$  entspricht nun aber genau dem gesuchten Schwellenwert, da obige Rechnung nur für  $\beta$  nahe Null korrekt ist, man also von 'unten kommend', den Wert von  $P_{SL}$  bzw. r gesucht hat, an dem die Integralgleichung mehr als eine Lösung für  $\beta$  besitzt. Mit dem Zahlenwert  $\omega_I/A = 3/2$  ergibt sich hieraus  $\hat{r} = 1/2$ bzw.  $\hat{P}_{SL} = 1/3$ .

Die praktische Konsequenz dieses Verhaltens ist die bemerkenswerte Tatsache, daß man im Fall einer Elektronen-Polarisation größer als 33% unter HF-Einstrahlung im ESR-Linienzentrum nicht nur eine von Null verschiedene Kernspin-Polarisation erhält, sondern diese auch von der 'Vorgeschichte' des Experiments abhängt: Nähert man sich dem Punkt  $\Delta_0 = 0$  von der positiven Seite, so ist  $\beta(\Delta_0 = 0) > 0$ , nähert man sich von der negativen, ist  $\beta(\Delta_0 = 0) < 0$ . Die Hysterese wird umso ausgeprägter, je höher die Elektronen-Polarisation ist, bei  $P_{SL} \gtrsim 50\%$  wird die maximale Kühlung sogar auf der jeweils 'falschen' Seite der (ungestörten) ESR-Linie erreicht. Die tatsächliche ESR-Absorption ist aber durch die niedrige Spintemperatur so stark frequenzverschoben, daß man sich nach wie vor auf ihrer 'richtigen' Flanke befindet.

Die beiden Fälle, (a) des anisotropen g-Faktors und (b) der Hyperfein-Verbreiterung zeigen in zweifacher Hinsicht ein grundlegend verschiedenes Verhalten: Zum einen ist das Vorzeichen der Verschiebung der optimalen HF-Frequenz mit zunehmender Elektronen-Polarisation gerade umgekehrt, zum anderen ist diese Verschiebung im Fall (a) eine Konstante, während sie für (b) vom aktuellen Wert der Kernspin-Polarisation abhängt.

#### 4.2.3 Polarisationverhalten und Hochfeld-ESR des <sup>6</sup>LiD

Wie schon erwähnt, sind die Lithiumwasserstoffe ein gutes Beispiel für ein System, in dem die ESR des paramagnetischen Zentrums hauptsächlich durch Hyperfein-Wechselwirkung verbreitert ist. In der Tat beobachtet man in <sup>6</sup>LiD beide typischen Verhaltensweisen entsprechend der theoretischen Überlegungen im vorangegangenen Absatz.

#### Die Entwicklung der Frequenzkurve

Die Breite der Frequenzkurve, d.h. die Differenz der HF-Frequenzwerte, bei denen bei kleiner Kernspin-Polarisation<sup>19</sup> ( $|P_I| < 10\%$ ) der schnellste Zuwachs erreicht werden kann, liegt für B = $2.5T, T \simeq 100 \, mK$  bei etwa  $\pm 40 \ldots \pm 50 \, MHz$  in Bezug auf die Zentralfrequenz ( $\simeq 70 \, GHz$ ). Unter der Annahme, daß die ESR-Linienbreite auch bei diesem hohen Feld rein durch HFS-Wechselwirkung gegeben ist, entspricht dies einem Verhältnis von Zeeman- zu dipolarer Relaxationszeit  $\delta = T_S/T_D \simeq 2$ , wobei die aus ESR-Messungen bei 0.335 T bestimmte Breite D = 25 MHz $\hat{=} 0.9 \, mT$  zugrunde gelegt ist. Übersteigt der Betrag der Kernspin-Polarisation etwa 10%, bemerkt man einen deutlich schnelleren Anstieg der Polarisation, wenn man die jeweilige HF-Frequenz in Richtung zum Linienzentrum hin verändert. Ab einem Polarisationsbetrag jenseits von  $45\,\%$ kann die HF-Frequenz für beide Polarisationsrichtungen gleich der elektronischen Larmorfrequenz gewählt werden ( $\omega = \omega_S$  bzw.  $\Delta_0 = 0$ ). Das Vorzeichen von  $P_i$  bzw.  $dP_I/dt$  ist dann nur davon abhängig, von welcher Seite der ESR-Linie man sich ihrem Zentrum genähert hat. Für noch höhere Kernspin-Polarisationen ist es sogar theoretisch möglich, daß sich die Optimalfrequenzen kreuzen, d.h. die für positive/negative Polarisation beste Frequenz größer/kleiner als  $\omega_S$  wird. Die Beobachtung dieser Vorhersage ist jedoch zukünftigen Messungen bei B > 2.5 T vorbehalten, da die erreichbare Polarisation in <sup>6</sup>LiD unter den o.a. Magnetfeld- und Temperaturverhältnissen mit  $|P_I|^{max} \simeq 50\%$  hierfür nicht ausreicht.

Trotz der guten qualitativen Übereinstimmung von Theorie und Experiment, muß bemerkt werden, daß der geschilderte Effekt laut den numerischen Rechnungen schon bei wesentlich kleinerer Elektronen-Polarisation einsetzen sollte. Die Gründe hierfür sind höchstwahrscheinlich in der völligen Vernachlässigung von Leck-Relaxationsprozessen zu suchen, wodurch generell die erreichbare Kernspin-Polarisation bei gegebener Elektronen-Polarisation wesentlich überschätzt wird. Beispielsweise erhält man bei  $T \simeq 1 K$  in einem Magnetfeld von 2.5 T experimentell eine maximale Deuteron-Polarisation von unter 20 % [Mei01], während die Elektronen-Polarisation unter diesen Umständen schon 93 % beträgt. Zieht man aber die aktuelle Kernspin-Polarisation als Maßstab für

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>Da die magnetischen Momente <sup>6</sup>Li und D nur um ein paar Prozent voneinander abweichen, sind die Polarisationen beider Kernsorten bei gegebener Spintemperatur annähernd gleich.
die Stärke der ESR-Linienverschiebung heran, so wird das Verhalten in etwa richtig beschrieben (vgl. nochmals Abb. 4.15).

#### Die ESR des hochpolarisierten Materials

Das hier nun schon mehrfach zu Vergleichszwecken herangezogene Targetmaterial <sup>6</sup>LiD wurde in Bochum für das COMPASS (NA 58) des CERN entwickelt und präpariert [Mei01]. Der Targetkryostat ist eine <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-Dilutionkryostat, der eine Mischkammer, d.h. ein Probenvolumen besitzt, das aus aus zwei voneinander HF-isolierten Teilen besteht. Hierdurch ist es möglich, das in einer Hälfte befindliche Material jeweils unabhängig von dem in der anderen Hälfte zu polarisieren. Insbesondere können also die Polarisationsrichtungen beider Hälften entgegengesetzt gewählt werden, wodurch das teilchenphysikalische Experiment simultan an beiden Spinzuständen der Nukleonen bzw. der Kerne durchgeführt werden kann. Diese Technik reduziert nicht nur drastisch die systematischen Fehler des Experiments, es eröffnet außerdem die – vom Gesichtspunkt der Targetphysik gesehen – sehr interessante Möglichkeit, entgegengesetzt hochpolarisiertes Material simultan untersuchen zu können. Im sog. Frozen Spin Mode, in dem die Polarisation nach Beendigung des Polarisationsvorgangs bei tiefen Temperaturen über sehr lange Zeit aufrecht erhalten werden kann, wurde die ESR-Absorption in den beiden Targethälften bei einer Kernspin-Polarisation von  $+50\,\%$ bzw. -50% mit Hilfe eines bolometrischen Verfahrens gemessen. Wie im Falle konventioneller ESR-Messungen wird das Magnetfeld bei fester HF-Frequenz über den Bereich der Absorptionskurve gefahren. Die bolometrische Meßmethode ist in polarisierten Festkörpertargets besonders einfach anwendbar, da sie zur Detektion der Resonanzabsorption die ohnehin vorhandenen Widerstandsthermometer des Kryostaten nutzt. Die üblicherweise eingesetzten Kohleschichtwiderstände erwärmen sich unter dem Einfluß von HF-Feldern über die Temperatur des sie umgebenden flüssigen Heliums. Im Bereich der elektronischen Resonanz wird ein Teil der HF-Leistung vom Material aufgenommen, wodurch sich die dem Widerstand zugeführte HF-Leistung verringert. Dieser kühlt sich ab und der Widerstandswert steigt entsprechend seiner Temperaturkennlinie, welcher somit ein Maß für die ESR-Linienstärke darstellt. Um hieraus eine Größe zu erxtrahieren, die dem Absorptionssignal v der konventionellen magnetischen Resonanzmessungen entspricht, muß streng genommen die Temperatur-Kennlinie in Verbindung mit der  $T^4$ -Abhängigkeit der absorbierten Leistung berücksichtigt werden. Hierauf wird aber im folgenden verzichtet und die Beziehung zwischen Leistungsabsorption und Widerstandswert werden als linear angenommen. Dies ist im Bereich kleiner Temperaturänderungen, so wie sie bei diesen Messungen vorliegen, gerechtfertigt.

Abbildung 4.16 zeigt die so gewonnen Absorptionskuven für beide Targethälften. Bei dem Betrage nach gleichen Kernspin-Polarisationen in beiden Kammern entspricht die gegenseitige Positionsdifferenz dem doppelten Versatz  $\hat{\Delta}$  einer der beiden Linien gegenüber der unverschobenen Lage. Man entnimmt aus der Abbildung  $\hat{\Delta}_{exp} \simeq 2.4 \pm 0.1 \, mT$  sowie eine volle Halbwertsbreite der einzelnen Linien von ungefähr  $4 \, mT$ .



Abbildung 4.16: Bolometrische ESR-Absorptionslinien des hochpolarisierten <sup>6</sup>LiD, wie sie für die beiden entgegengesetzt polarisierten Targethälften des COMPASS-Experiments am CERN gemessen werden konnte.

Demgegenüber ist in Abbildung 4.17 die Form der für die ESR-Linienform maßgeblichen Verteilungsfunktionen gemäß Gl. (4.89) wiedergegeben. Das schwarze Histogramm zeigt die Funktion  $f_M r_M(\beta)$  für eine 50 % ige <sup>6</sup>Li-Polarisation, dessen Schwerpunkt sich bei  $\overline{M} = 3$  befindet. Gemäß der vorangegangenen Argumentation ergibt sich die vollständige ESR-Linieform aber erst durch Hinzunahme der Funktion  $s_M(\beta)$ , die den in der Hyperfein-Wechselwirkung steckenden Spintemperatur-Beitrag zur Besetzungszahlverteilung angibt. Der Schwerpunkt von  $f_M r_M(\beta) s_M(\beta)$  ist mit  $\overline{M} \simeq$ 3.75 noch etwas weiter zu höheren magnetischen Gesamtquantenzahlen hin verschoben. Ein Vergleich zwischen der theoretischen Vorhersage  $\widehat{\Delta}_{theo} = A \cdot \overline{M} \simeq 1.5 \, mT$  für  $P_{Li} = 50 \,\%$  und dem experimentell bestimmten Wert von  $2.4 \, mT$  zeigt eine deutliche Diskrepanz auf, die auch nicht durch den noch zu berücksichtigenden Einfluß der Kern-Magnetesierung auf die effektive magnetische Flußdichte vollständig beseitigt werden kann.

Diese setzt sich aus der externen Flußdichte  $\mu_0 H$  und dem Beitrag  $\mu_0 M$  der Magnetisierung des Materials zusammen:

$$B = \mu_0 \left( H + M \right)$$

Der durch die Kern-Magnetisierung gegebene Anteil ist<sup>20</sup>

$$\mu_0 M_{^6Li+D} = \mu_0 N_I \hbar \gamma_I I P_I \simeq 0.33 mT$$

wobei sowohl die <sup>6</sup>Li- als auch die Deuteron-Polarisation mit 50 % und die Kerndichte mit  $N_I = (2\text{\AA})^{-3}$  angenommen wurde. Insgesamt erwartet man also eine Verschiebung des Linienschwerpunkts von 1.5 mT + 0.33 mT = 1.83 mT.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>Die Magnetisierung der Elektronen kann unberücksichtigt bleiben, da sie in jedem Fall die wirksame magnetische Flußdichte und damit die Übergangsfrequenz im Material anhebt.



Abbildung 4.17: Die Nicht-Zeeman-Besetzungszahlverteilung  $n(M) \sim f_M r_M(\beta) s_M(\beta)$  in <sup>6</sup>LiD unter einer Polarisation von  $P_{Li} = +50\%$ , die sich aus der Verteilung der Kernspin-Zustände  $f_M r_M(\beta)$  und dem Spintemperatur-Beitrag der HFS  $s_M(\beta)$  zusammensetzt. Es wurde ein Magnetfeld von 2.5*T* und damit für  $\omega_I/A \simeq$  ein Wert von 3/2 zugrunde gelegt.

Unter der Annahme, daß die theoretische Beschreibung des ESR-Linienverschiebung vollständig ist, ließe dieses Ergebnis nur den Schluß zu, daß die für die Linienform wesentliche Polarisation der dem Elektron direkt benachbarten Kernspins nicht der durchschnittlichen (gemessenen) Polarisation entspricht. Diese Schlußfolgerung erscheint im Hinblick auf die in der Nähe des paramagnetischen Zentrums behinderte Spindiffusion nicht unwahrscheinlich. Schon eine elektronennahe Polarisation von rund 70 % reicht aus, um die ESR-Linie praktisch um ihren maximal möglichen Betrag zu verschieben, wie es der Beobachtung entspricht (siehe Abb. 4.18).



Abbildung 4.18: Darstellung entsprechend Abb. 4.17 aber mit  $P_I = 70\%$ 

Eine andere Erklärung wird durch die beobachtete Breite von 4 mT FWHM nahegelegt. Die Abweichung zu der in ESR-Untersuchungen bei schwachem Magnetfeld gemessenen Breite  $2\sigma \simeq 1.8 mT$  könnte bedeuten, daß die Absorptionslinie nicht ausschließlich durch die (feldunabhängige) HFS-Aufspaltung verbreitert wird, sondern zusätzlich noch eine – wenn auch geringfügige – g-Faktor-Anisotropie hinzukommt, die erst bei stärkeren Magnetfeldern sichtbar wird. Ein nicht ganz isotroper g-Faktor, d.h. eine kleine Abweichung der Wellenfunktion des F-Zentrums von einer reinen S-Welle mag auf die hohe Strahlungsdosis, die für die paramagnetische Dotierung verwendet wird, und damit auf eine relativ starke Zerstörung des Kristallgefüges zurückgeführt werden. Neben einer zusätzlichen Verbreiterung der Resonanzlinie ist hiermit auch ein weiteres Wechselwirkungsreservoir verbunden, welches ebenfalls die inverse Spintemperatur  $\beta$ annimmt. Der Unterschied zwischen den Verteilungsfunktionen  $f_M r_M$  und  $f_M r_M s_M$  demonstriert gerade die Wirkung eines solchen Reservoirs für den Fall der HFS-Wechselwirkung. In gleicher Weise kann der mit einer zusätzlichen g-Anisotropie verbundene Boltzmann-Faktor zu einer weiteren Umverteilung der Besetzungszahlen in Richtung der energieärmeren Zustände führen. Um eindeutig zu klären, ob die ESR-Linie bei hohem Feld tatsächlich durch eine g-Anisotropie zusätzlich verbreitert wird, sind jedoch entsprechende Messungen mit einem hierfür konzipierten Hochfeld-Spektrometer notwendig.

Zusammenfassend kann dennoch gesagt werden, daß auch das qualitative Verhalten der ESR-Linie in Einklang mit den Vorhersagen der Spintemperatur-Theorie steht. Genauso aber wie bei der Analyse des Polarisationsverhaltens zeigen sich auch hier quantitative Abweichungen zwischen Experiment und theoretischer Vorhersage, für die höchstwahrscheinlich eine unzureichende Kenntnis der mikroskopischen Strukturen und der Prozesse verantwortlich ist.

# 4.3 Diskussion

Dieses Kapitel versuchte, die Möglichkeiten zur Beschreibung der dynamischen Kernspin-Polarisation mit Hilfe der Spintemperatur-Theorie so weitgehend, wie es aufgrund der existierenden theoretischen Arbeiten hierzu möglich ist, darzulegen. Hierbei wurde insbesondere auf die anschauliche Darstellung der zugrundeliegenden Ideen Wert gelegt, wohlwissend, daß diese erst durch den vollständigen quantenmechanischen Formalismus, wie er in den zitierten Werken zu finden ist, zu einer Theorie im eigentlichen Sinne werden. Der folgende, abschließende Abschnitt fasst noch einmal die zentralen Aussagen der Lösungsansätze zusammen, um sie im nächsten Kapitel mit der experimentellen Situation zu vergleichen und zukünftige Ansätze im Hinblick auf die Optimierung der dynamischen Kernspin-Polarisation aufzeigen zu können.

Die Grundidee der künstlichen Veränderung der Magnetisierung (Polarisation) eines Spinsystems im Bild der Spintemperatur besteht in der Einflußnahme auf die Population seiner Zeeman-Niveaus durch Veränderung der effektiven Temperatur, durch die – zusammen mit dem wirksamen Magnetfeld – die Besetzungszahlverteilung gegeben ist. Dieses zu polarisierende Spinsystem wird im folgenden *sekundäres Spinsystem* genannt. Hierzu bedient man sich gewissermaßen eines 'Hilfs-Spinsystems' (*primäres Spinsystem*), das vorzugsweise aus Teilchen mit einem hohen magnetischen Moment (i.A. Elektronen) besteht, so daß dessen Grad an Unordnung (Entropie) schon unter moderaten Verhältnissen von Magnetfeld und Temperatur weitgehend reduziert werden kann. Durch einen zunächst postulierten thermischen Kontakt zwischen beiden Spinsystemen ist es möglich, die Magnetisierung des sekundären durch die effektive Temperatur des primären zu steuern, welche wie folgt verändert werden kann:

Da die Entropie und somit die Besetzungszahlverteilung in isolierten Systemen eine 'Konstante der Bewegung' darstellt, erzwingt eine Reduktion des wirksamen Magnetfelds (der Zeemanenergie) eine entsprechende Reduktion der effektiven Temperatur. Das klassische Beispiel für einen solchen Vorgang ist die **adiabatische (isentrope) Entmagnetisierung im Laborsystem**<sup>21</sup>, das in dieser Darstellung der Behandlung dynamischer, d.h. durch ein Hochfrequenzfeld induzierter Prozesse, vorangestellt wurde (Abschnitt 3.1.3). Schon in diesem Fall findet diejenige Größe Eingang, die auch in allen weiteren Betrachtungen die Effizienz des Kühlungsvorgangs wesentlich bestimmt: Die Stärke derjenigen Wechselwirkungen, denen das System neben der Zeeman-Wechselwirkung in Form zusätzlicher lokaler Felder ausgesetzt ist. Eine Magnetfeldreduktion führt nämlich nur solange zu einer Temperaturreduktion, als die für die Besetzungszahlverteilung wesentliche Wechselwirkung hiervon betroffen ist. Eine Absenkung des externen Magnetfelds unter den Wert der auf das Spinsystem einwirkenden lokalen Felder bleibt daher wirkungslos: Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung übernimmt die Aufgabe der Speicherung der im System vorhandenen Ordnung. Spätestens an diesem Punkt ist die gesamte Besetzungszahlverteilung des Spinsystem durch die Angabe einer einzigen (inversen) Temperatur, die für alle Wechselwirkungsanteile gültig ist, festgelegt. Ihr Maximalwert beträgt gemäß Gl. (3.21)

$$\beta_{max} \simeq \beta_L \frac{B_i}{B_l}$$

mit dem Startwert des externen Magnetfelds  $B_i$ , der lokalen Feldstärke  $B_l$  und der inversersen Gittertemperatur  $\beta_L$ .

Die Situation, in der zusätzlich zu einem statischen ein hochfrequentes Magnetfeld auf das Spinsystem einwirkt, kann in genau derselben Weise beschrieben werden, wenn man sie von einem Koordinatensystem aus betrachtet, welches mit der Frequenz  $\omega$  des HF-Felds um die Achse des externen Magnetfelds rotiert. Im Fall der **adiabatischen Entmagnetisierung im rotierenden Koordinatensystem** (Abschnitt 3.1.4) setzt sich das wirksame Magnetfeld aus dem um den Betrag  $\omega/\gamma_s$ reduzierten externen sowie aus der Amplitude des hochfrequenten Magnetfelds zusammen. Durch Anfahren der Resonanzbedingung  $\omega \to \omega_S = \gamma_S B$  läßt sich sein Betrag bis auf die Amplitude des HF-Felds bzw. in einem zweiten Schritt bis auf Null verringern, indem das HF-Feld adiabatisch abgeschaltet wird. Auch der kombinierte Vorgang ist adiabatisch, solange er in einem Zeitintervall stattfindet, das kurz gegenüber der longitudinalen, aber lang gegenüber der transversalen Relaxationszeit ist. Die maximale inverse Spintemperatur ist wiederum durch die Stärke der lokalen Felder begrenzt und ohne Änderung durch obigen Ausdruck gegeben, der in Frequenzen ausgedrückt

$$\beta_{max} = \beta_L \frac{\omega_S}{D}$$

lautet. Hierbei bezeichnen  $\omega_S$  die Larmorfrequenz und D die Frequenzbreite (lokale Frequenz) des Spinsystems.

Die tatsächlich für die dynamische Kernspin-Polarisation relevanten Zeiträume sind aber um ein Vielfaches länger als die Spin-Gitter-Relaxationszeit des primären Spinsystems, so daß die Annahme einer vollständigen Isentropie nicht gerechtfertigt ist. Anstelle dessen tritt ein Mechanismus, der im Bereich starker (sättigender) HF-Felder durch den **Redfield'schen Ansatz** (Abschnitt 3.1.5) und für den Fall beliebiger HF-Feldstärken durch die **Provotorov-Theorie** (Abschnitt 3.2) beschrieben wird. Die Effizienz der Kühlung ist nun nicht mehr alleine durch die Stärke der lokalen Felder, sondern auch durch zwei charakteristische Zeitkonstanten, die longitudinale Spin-Gitter-

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>Das Wort 'Entmagnetisierung' ist eigentlich mißverständlich, da ein System, das nur der Zeeman-Wechslewirkung unterliegt, durch eine Reduktion des externen Magnetfelds gerade nicht entmagnetisiert wird. Korrekterweise wäre der Ausdruck 'adiabatische Entmagnetisierung' durch 'adiabatische Magnetfeldreduktion' zu ersetzen.

und die longitudinale Spin-Spin-Relaxationszeit ( $T_Z$  und  $T_D$ ), bestimmt. Durch das geringe wirksame Magnetfeld wird wiederum zweierlei erreicht: Einerseits wird die Temperatur, die die Besetzungsverhältnisse der Zeeman-Niveaus, d.h. die Temperatur des Zeemanreservoirs bestimmt, herabgesetzt. Durch die ähnliche Stärke von wirksamem und lokalem Feld befinden sich andererseits Zeeman- und Nicht-Zeemanreservoir miteinander in thermischem Kontakt, so daß ihre jeweiligen Besetzungszahlverteilungen durch eben diese reduzierte Temperatur gegeben sind. Beide Reservoire teilen sich die im System vorhandene Ordnung zu gleichen Teilen. Im Unterschied zum adiabatischen Fall wird durch den Kontakt des Dipolreservoirs zum Gitter nun aber Entropie aus diesem aufgenommen, ein Vorgang der die gemeinsame Temperatur anhebt. Dies wird andererseits durch den Kontakt des Zeemanreservoirs zum Gitter teilweise wieder kompensiert, da durch ihn die Magnetisierung des Spinsystems ihrem Gittergleichgewichtswert zustrebt, so daß Entropie an das Gitter zurückgegeben wird. Die herrschende inverse Spintemperatur (Gl. (3.66)) und somit ihr Maximalwert

$$\beta_{max} = \beta_L \frac{\omega_S}{2D} \sqrt{\frac{T_D}{T_Z}}$$

ist gerade die, bei der sich diese Entropie-Zu- und Abflußprozesse die Waage halten. Der Faktor 2 im Nenner zusammen mit der Wurzel aus den Zeitkonstanten ist gerade die Folge der gegenüber der adiabatischen Entmagnetisierung erhöhten Gleichgewichtsentropie des dynamischen Vorgangs.

Das sekundäre Spinsystem (Kernspins) teilt im einfachsten Fall ebenfalls diese gemeinsame Spintemperatur. Dieser Fall kommt zustande, wenn das Kernspinssytem spontan, d.h. auch ohne die Wirkung eines HF-Felds, Energie mit dem gekoppelten System aus Zeeman- und Nicht-Zeeman-Reservoir des primären Spinsystems austauschen kann. Die Bedingung hierfür ist die Ähnlichkeit der Kern-Larmorfrequenz  $\omega_I$  und der lokalen Frequenz D der Nicht-Zeeman-Wechselwirkung. Wird durch diese Ankopplung kein weiteres 'Entropie-Leck', d.h. kein zusätzlicher Relaxationskanal ermöglicht, so zeigt sich, daß die inverse Kern-Zeemantemperatur  $\alpha_I$  nur durch  $\beta_{max}$  gemäß obiger Beziehung begrenzt ist (siehe Abschnitt 4.1.2). Anderenfalls kann ein pauschaler Leck-Faktor feingeführt werden, der z.B. die Relaxation über die Quadrupol-Wechselwirkung von Kernen mit I > 1/2 parametrisiert. Es wird mit  $T_S := T_Z$  und  $\delta = T_S/T_D$ :

$$\alpha_I = \beta_{max} = \beta_L \frac{\omega_S}{2D} \sqrt{\frac{1}{1+f} \frac{T_D}{T_Z}} = \beta_L \frac{\omega_S}{2D\sqrt{\delta(1+f)}}$$

Der hierzu konträre Fall ist gegeben, wenn die Kern-Larmorfrequenz bei gegebenem Magnetfeld deutlich größer als die lokale Frequenz ist. Eine spontane Kopplung ist hier nicht möglich, sie kann aber durch das HF-Feld bewerkstelligt werden, wenn dessen Frequenz so gewählt wird, daß die effektive Larmorfrequenz des primären (elektronischen) Spinsystems mit der Kern-Larmorfrequenz übereinstimmt (**Resolved Solid Effect**, Abschnitt 4.1.3). Dann wird eine direkte Kopplung zwischen den Zeemanreservoiren beider Spinsystems hergestellt, d.h. zwischen ihnen können resonante Übergänge stattfinden. Ihre Temperaturen gleichen sich einander an, wobei das elektronische Dipolreservoir aufgrund der nicht erfüllten Resonanzbedinung abgekoppelt ist und seine Anwesenheit ohne Auswirkung bleibt. Hierdurch wird der oben erwähnte Verlust an Ordnung durch dipolare Relaxation vermieden, so daß die inverse Kern-Zeemantemperatur im Idealfall (ohne Leckrelaxation) die Form

$$\alpha_I = \beta_L \frac{\omega_S}{\omega_I}$$

annimmt, die tatsächlich der maximalen inversen Temperatur eines vollständig isentropen Vorgangs entspricht. Dieser Vorteil schlägt sich direkt im Wert der Kernspin-Polarisation  $P_I$  nieder: Während sich unter Einbeziehung des Dipolreservoirs nur etwa die Hälfte der Elektronen-Polarisation  $P_{SL}$  erreichen läßt, gilt für den Resolved Solid Effect  $P_I = P_{SL}$  und dies nicht nur im Limit der Hochtemperaturnäherung.

Während für den Fall  $\omega_I \gg D$  der Resolved Solid Effect den einzig möglichen Prozess darstellt, ist für  $\omega_I \approx D$  zusätzlich zur spontanen Kopplung von Kern-Zeeman- und elektronischem Dipolrervoir auch deren HF-induzierte Kopplung sowie der Solid Effect in seiner nicht aufgelösten (differentiellen) Form zu berücksichtigen. Abschnitt 4.1.4 befaßte sich mit dem **Unresolved Solid Effect**, dessen Ergebnis im wesentlichen nur die bisher bekannten Resultate kombiniert. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist jedoch, daß aufgrund der hier möglichen Beziehung  $\omega_S - \omega \approx D \approx \omega_I$ ein Interferenzeffekt zwischen der Kühlung durch Kopplung an das Zeeman- und durch Kopplung an das Nicht-Zeemanreservoir entsteht, der für einen bestimmten Wertebereich der HF-Frequenz auf die Kern-Zeemantemperatur destruktiv einwirkt. Der recht komplexe Ausdruck (4.62) reduziert sich aber bei Beschränkungung auf starke HF-Felder auf die Lösung, die man auch im Fall ausschließlicher spontaner Kopplung erhält.

Dies legitimiert die alleinige Berücksichtigung der spontanen Kopplung in den über die Hochtemperaturnäherung hinausgehenden Betrachtungen des Abschnitts 4.2. In Fällen, in denen die Nicht-Zeeman-Wechselwirkung des elektronischen Systems zum einen vollständig bekannt ist und zum anderen entweder auf einer reinen Hyperfein-Wechselwirkung oder einer polarisationsunabhängigen Verbreiterung beruht, lassen sich Evolutionsgleichungen für die beteiligten Wechselwirkungsreservoire aufstellen. Durch die Voraussetzung einer starken spontanen Kopplung zwischen Kern-Zeeman- und elektronischem Nicht-Zeemanreservoir kann hieraus jeweils eine Integralgleichung für die erreichbare inverse Spintemperatur abgeleitet werden, die mit Kenntnis der ESR-Linienformfunktion numerisch lösbar ist. Die expliziten Lösungen dieser beiden Spezialfälle zeigen interessante, neue Eigenschaften in Bezug auf ihre Abhängigkeit von der Frequenz des verwendeten HF-Felds, die aber nur außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Hochtemperatur-Näherung zu Tage treten. Dies ist eine natürliche Konsequenz aus der Forderung nach Konsistenz dieses Ansatzes mit der Spintemperatur-Theorie im Hochtemperaturlimit. Diese Konsistenz stellt aber andererseits sicher, daß auch hier die wesentlichen Abhängigkeiten der Lösungen in Bezug auf die Höhe der erreichbaren inversen Spintemperatur die gleichen bleiben. Gerade der Fall, indem die ESR-Linienform als polarisationsunabhängig angenommen wird, demonstriert dies eindeutig. Obwohl sich die Optimalfrequenz des HF-Felds mit steigender Elektronen-Polarisation immer weiter nach außen verlagert, weicht die maximal erreichbare inverse Spintemperatur nicht von dem linearen Verhalten ab, welches sie auch schon in der Hochtemperaturnäherung zeigt:

$$\beta_{max} = \beta_L \frac{\omega_S}{2\sqrt{\delta D}}$$

In diesem Limit ist die Kernspin-Polarisation

$$P_{I} = \left(\frac{I+1}{3}\right) \beta \,\omega_{I} = \left(\frac{I+1}{3}\right) \beta_{L} \omega_{I} \left(\frac{\omega_{S}}{2\sqrt{\delta}D}\right) = P_{IL} \left(\frac{\beta}{\beta_{L}}\right)$$

einfach durch ihren Gittergleichgewichtswert im Produkt mit dem Enhancement-Faktor  $\beta/\beta_L = \omega_S/2\sqrt{\delta}D$  gegeben. Bei tiefen Temperaturen ist nur der Faktor (I + 1)/3 durch die jeweilige

Brilliouin-Funktion zu ersetzen:

$$P_I = \mathcal{B}_I(x) = \mathcal{B}_I(I \beta \omega_I) = \mathcal{B}_I\left(I \beta_L \omega_I \frac{\omega_S}{2\sqrt{\delta}D}\right) = \mathcal{B}_I\left(x_L \frac{\beta}{\beta_L}\right)$$

Die inverse Kern-Zeemantemperatur hängt also in folgender Weise von den externen Parametern B und  $\beta_L \sim 1/\mathcal{T}_L$  ab: Sie steigt linear mit

- mit dem externen Magnetfeld (via  $\omega_S$ ) und
- linear mit der inversen Gittertemperatur  $\beta_L$ .

Die damit verbundene Polarisation steigt im Hochtemperaturlimit

- quadratisch mit dem externen Magnetfeld (via  $\omega_I \omega_S$ ) und
- linear mit der inversen Gittertemperatur.

Für tiefe Gittertemperaturen, d.h. für hohe Elektronen-Polarisationen, gilt obiges für das Argument der jeweiligen Brillouin-Funktion anstelle für die Polarisation selbst.

Die internen Parameter,  $\sqrt{\delta}$  als das Verhältnis der longitudinalen Relaxationszeiten und D als die ESR-Linienbreite, ergeben im Produkt die effektive ESR-Linienbreite des Nicht-Zeemanreservoirs. Diese geht umgekehrt proportional in die Kern-Zeemantemperatur ein und bestimmt damit die Eignung des paramagnetischen Zentrums im Sinne einer Maximierung der Kernspin-Polarisation.

Wie schon eingangs erwähnt liegt die Bedeutung der beiden Spezialfälle, in denen Lösungen auch unter Umgehung der Hochtemperaturnäherung möglich sind, nicht so sehr in der exakten Vorhersage der Kernspin-Polarisation im Regime hoher Elektronen-Polarisation. Der Vergleich mit dem Targetmaterial <sup>6</sup>LiD zeigte zwar schöne qualitative Übereinstimmungen im Verhalten von Frequenzkurve und ESR-Linie mit den theoretischen Vorhersagen, die starke Überschätzung der erreichbaren Kern-Polarisation bei gegebener Elektronen-Polarisation deutet aber auf zusätzliche, nicht durch die F-Zentren erzeugte Relaxationsprozesse hin, die im theoretischen Ansatz unberücksichtigt bleiben. Die Vernachlässigung solcher i.A. unbekannter Prozesse führt auch in anderen Materialien dazu, daß durch die Theorie immer nur eine obere Grenze für die erreichbare Polarisation angegeben werden kann. Viel bedeutender ist, daß es mit Hilfe dieser Tieftemperatur-Lösungen möglich ist, den allgemeinen Fall im Hinblick auf seine Abhängigkeiten von den externen und internen Parametern 'auszuloten' und hierdurch zu zeigen, daß diese die gleichen sind wie im Fall des wesentlich allgemeiner behandelbaren Hochtemperaturbereichs. Die weiterhin vorhandene Konsistenz der Lösungen im Hochtemperaturlimit mit der Provotorov-Theorie in beiden Fällen, in denen gänzlich unterschiedliche Annahmen über die Nicht-Zeemanenergie des paramagnetischen Zentrums gemacht wurden, deutet ebenfalls stark daraufhin, daß die Präsenz tiefer Temperaturen keine qualitativ neuen Effekte hervorruft. Insbesondere zeigt sich, daß es auch in diesem Bereich die effektive Breite  $\delta D$  ist, die über die Eignung des elektronischen Spinsystems als 'Motor' der DNP entscheidet.

An dieser Stelle ist jedoch es wichtig, die Bedeutung der Breite D nun klar zu definieren, da sie sich gewissermaßen 'schleichend' im Zuge der theoretischen Betrachtungen geändert hat. Sie wurde zunächst im Rahmen der Theorie adiabatischer Entmagnetisierungsvorgänge als die Frequenzbreite eingeführt, die der Stärke der lokalen, rein dipolaren magnetischen Zusatzfelder am Ort der jeweiligen Elektronen entsprach. Als solche ging sie auch in die Provotorv-Gleichungen ein und erlaubte die Interpretation der Größe  $\delta D^2$  als die effektive Wärmekapazität des dipolaren Reservoirs, wodurch auch anschaulich klar wurde, daß ihre Minimierung zu einer Maximierung der inversen Spintemperatur führt. In der darauffolgenden Beschreibung der dynamischen Kernspin-Polarisation in Hochtemperaturnäherung wurde nicht ausgeschlossen und im Fall der beiden Tieftemperatur-Lösungen sogar explizit vorausgesetzt, daß sich die ESR-Linienbreite D aus einem homogenen (dipolaren) und einem dominierenden inhomogenen Anteil entsprechend

$$D^2 = D^2_{hom} + D^2_{inh}$$

zusammensetzt. Auch für die Beantwortung der Frage, ob die Erweiterung dieser Größe auf Fälle, in denen die ESR-Linienbreite hauptsächlich durch eine inhomogene Wechselwirkung verursacht wird, zulässig ist, sind die 'theoretischen Stichproben' in den Bereich tiefer Temperaturen von großem Nutzen. Zunächst einmal ist es nämlich vielmehr eine experimentelle Tatsache als eine theoretische Folgerung, daß das elektronische Spinsystem auch bei der Anwesenheit einer starken inhomogenen Wechselwirkung seine Spintemperatur-Eigenschaften beibehalten kann. Diese Möglichkeit konnte am Beispiel des Sättigungsverhaltens der ESR in <sup>6</sup>LiD eindrucksvoll gezeigt werden. Hier verhält sich das Absorptionssignal bei hohen HF-Felden so, als wenn seine Breite ausschließlich durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zustande kommen würde. Tatsächlich ist aber das genaue Gegenteil der Fall: Die ESR-Linienbreite des <sup>6</sup>LiD wird mit  $\sigma \simeq 0.8 \, mT$  vollständig durch Hyperfein-Wechselwirkung bestimmt, während der homogene Anteil D, der – je nach Konzentration – zwischen 0.1 und 0.2 mTbeträgt, nur zu einer Verbreiterung der einzelnen Hyperfein-Komponenten führt. Der homogene Beitrag ist aber groß genug, um für die Ausbildung einer einheitlichen Spintemperatur innerhalb des gesamten Nicht-Zeemanreservoirs zu sorgen. Auch der aus den Sättigungskurven extrahierte Breitenparameter  $\xi^2 = \delta D^2 / \sigma^2$  ist mit Werten zwischen 1 und 6 mit dieser Interpretation völlig verträglich, da man für das Verhältnis  $\delta = T_Z/T_D$  selbst Zahlenwerte in der obigen Größenordnung erwartet [Gol70]. Die Konsistenz der Tieftemperatur-Lösungen mit den Lösungen der Provotorov-Gleichungen deutet aber auch von theoretischer Seite darauf hin, daß die Identifikation der Größe D mit der tatsächlichen Linienbreite des elektronischen Systems zulässig ist; Voraussetzung ist nur, daß die Nicht-Zeeman-Besetzungszahlverteilung durch eine einzige Spintemperatur beschrieben werden kann. Da die meßbare Breite von Festkörper-ESR-Linien sogar i.A. durch ihren inhomogenen Anteil bestimmt wird (HFS, g-Tensor), bedeutet, ihre Minimierung anzustreben, für eine möglichst schwache inhomogene Wechselwirkung des elektronischen Systems zu sorgen. Daher ist es insbesondere sinnlos, die Breite durch eine geringere Dotierung verringern zu wollen. Vielmehr ist eine hinreichende Elektronenkonzentration und damit eine genügend starker homogener Wechselwirkungsanteil gerade im Fall starker inhomogener Verbreiterung wichtig, um eine einheitliche Spintemperatur unter allen Spinpaketen zu gewährleisten. Hierauf deuten noch weitere experimentelle Beobachtung hin: Beispielsweise hängt die optimale Elektronenkonzentration bestimmter Materialien von der zur Polarisation verwendeten Temperatur ab. Unter der sehr tiefen Temperatur von ca.  $100 \, mK$  in Dilutionkryostaten ist häufig eine um etwa den Faktor 2 höhere Konzentration nötig als zur Polarisation bei rund 1 K in einem <sup>4</sup>He-Verdampferkryostat. Hier zeigen die schwächer dotierten Proben sogar zum Teil höhere Maximalpolarisationen. Dieses Verhalten ist sowohl in <sup>6</sup>LiD [Mei01] als auch in strahlendotiertem Butanol zu beobachten [Har02], und es findet seine Erklärung in den mit sinkender Temperatur, d.h. steigender Elektronen-Polarisation, immer seltener werdenden Flip-Flop-Prozessen zweier Elektronen.<sup>22</sup> Diese Prozesse sorgen nicht

 $<sup>^{22}</sup>$ Es stehen kaum mehr Elektronen zur Verfügung, die sich im energiereicheren Zustand befinden. Analog hierzu ist die Aussage, daß sich die effektive Wärmekapazität des Dipolreservoirs mit steigender Elektronen-Polarisation

nur für eine Ausbildung einer gemeinsamen Spintemperatur innerhalb des elektronischen Systems, sondern auch für den notwendigen thermischen Kontakt zum Kernspin-System. Ein für die dynamische Kernspin-Polarisation ideales Elektronensystem ist somit ein solches, in dem der inhomogene Wechselwirkungsanteil auf ein Minimum reduziert ist und dessen Konzentration gerade so hoch gewählt wird, daß es

- 1. den noch verbliebenen inhomogenen Wechselwirkungsanteil und zwar auch unter den avisierten Temperaturen - ausgleicht und
- genügend viele 'Quellen der Polarisation' zur Verfügung stellt, so daß der Mechanismus der Spindiffusion nicht Wege zu überbrücken hat, auf denen die Wahrscheinlichkeit für einen 'Leck-Relaxationsprozess' zu hoch wird.

Diese Betrachtungen betreffen insbesondere Kernspin-Systeme, deren magnetische Momente so klein sind, daß ihre Larmorfrequenzen unter praktisch allen verwendeten Magnetfeldern innerhalb der jeweiligen ESR-Linienbreiten zu liegen kommen, und die damit auf eine hohe Effizienz der Kühlung des elektronischen Nicht-Zeeman-Reservoirs angewiesen sind. Das vom Gesichtspunkt des polarisierten Targets gesehen wichtigste Beispiel hierfür ist das Deuteronen-System als Ersatz für das nichtexistierende freie Neutronentarget. Tatsächlich zeigt ein grober Vergleich der erreichbaren Polarisationen, daß es deutlich schwieriger ist, deuterierte (30...40%) als protonierten Materialien (80...100%) hochgradig zu polarisieren. Die Spintemperatur-Theorie erklärt diesen Umstand folgendermaßen: Man stelle sich je ein Protonen- und ein Deuteronen-System vor, welche mit demselben paramagnetischen Zentrum dotiert seien, wobei vorausgesetzt wird, daß einerseits die Stärke der elektronischen Verbreiterung nicht vom Trägermaterial abhängt (z.B. stabiles Radikal in seiner charakteristischen Umgebung) und andererseits in beiden Fällen das jeweilige Kern-Zeemanreservoir eng an das elektronische Nicht-Zeeman-Reservoir gekoppelt ist. Unter gleichen Bedingungen wird in beiden Materialien eine gleichhohe inverse Spintemperatur erzeugt. Trotzdem wird die Maximalpolarisation des deuterierten Materials immer kleiner als die des protonierten sein, da diese aus dem Produkt der inversen Spintemperatur und dem kernmagnetischen Moment hervorgeht. Materialien mit kleinem kernmagnetischen Moment stellen somit höhere Anforderungen an die Eignung des paramagnetischen Zentrums als dies Materialien mit hohem kernmagnetischen Moment tun.

Für letztere ist es zudem möglich, wenn auch bis heute selten realisiert, eine Dotierung mit paramagnetischen Zentren vorzunehmen, deren Linienbreite deutlich unterhalb der Kern-Larmorfrequenz liegt. Hiermit läßt sich der Resolved Solid Effect auszunutzen, der eine Polarisation bis zum Wert der Elektronen-Polarisation, also theoretisch bis zu 100 % ermöglicht. Die Polarisation des ersten polarisierten Festkörper-Targetmaterial überhaupt, Lanthan-Magnesium-Nitrat (LMN), konnte z.B. durch den Wechsel von einer Cer- zu einer Neodym-Dotierung von etwa 20 % auf 70 % gesteigert werden. Dieser Wert entspricht immerhin 85 % des für den Resolved Solid Effect theoretisch möglichen Wertes unter den damals machbaren Magnetfeldern und Temperaturen von etwa 2T und  $1.5 \, K.^{23}$ 

verringert. Dieser Effekt ist in der Hochtemperaturnäherung natürlich nicht berücksichtigt.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup>Eine schöne Zusammenfassung der Entwicklungsgeschichte des polarisierten Targets mit den entsprechenden Referenzen findet sich in [Jef90].

# Kapitel 5

# Experimenteller Status - Projekte und Perspektiven

Einige experimentelle Resultate sind schon in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellt worden, um die dort angestellten theoretischen Überlegungen zu illustrieren. Das vorliegende Kapitel gibt abschließend noch einen etwas vollständigeren Einblick in die bisherigen Ergebnisse sowie in die Projekte, denen sich die Targetmaterialforschung in Bochum zukünftig widmen wird. Der Abschnitt über die 'klassischen' strahlendotierten Materialien Lithiumdeuterid und Ammoniak verdeutlicht nocheinmal die Konsistenz der Spintemperatur-Theorie mit den experimentellen Beobachtungen, die in diesen Materialien gemacht wurden. Das auf der Basis dieser Theorie neu hinzugewonnene und tiefergehende Verständnis der Polarisationsprozesse hat, obwohl die experimentelle Arbeit erst am Anfang dieser neuen Entwicklung steht, schon die ersten Früchte getragen. Der zweite und dritte Abschnitt dieses Kapitels befassen sich mit den Alkoholen als den 'klassischen' polarisierten Mittelenergie-Targetmaterialien. Auf der Grundlage der Spintemperatur-Theorie ist es nicht nur möglich, das in diesen Substanzen beobachtete 'anomale' Magnetfeldverhalten zu verstehen, sondern gerade dieses Verständnis zur Entwicklung eines alternativen Dotierungsverfahrens – nämlich der Strahlendotierung – zu nutzen. Mit diesem neuen Verfahren kann schon zum jetzigen Zeitpunkt perdeuteriertes n-Butanol mit einem gegegenüber der herkömmlichen chemischen Dotierung verdoppelten Polarsationsgrad hergestellt werden. Langkettiges Polyethylen, ein Material, das sich aufgrund seines bei Raumtemperatur festen Aggregatzustands als ein Targetmaterial herausstellt, das in besonderer Weise den Anforderungen eines teilchenphysikalischen Experiments angepaßt werden kann, zeigt unter Bestrahlung ein zu den Alkoholen sehr ähnliches Verhalten. Die ersten vielversprechenden Resultate von strahlendotiertem  $CH_2$  werden vorgestellt. Nicht nur die Maximalpolarisation, sondern auch der Gehalt an freien Protonen bzw. Deuteronen sowie die Widerstandskraft gegen die polarisationsvermindernde Wirkung des experimentellen Teilchenstrahls bestimmen die Qualität eines Targetmaterials. Die beiden letztgenannten Anforderungen bilden die Grundlage für Projekte, die zunächsteinmal unabhängig von einer später vorzunehmenden Optimierung der Polarisationseigenschaften in Angriff genommen wurden. In diesem Zusammenhang wird über erste Ergebnisse in den Alkanen, einer bisher nicht untersuchten Klasse von Kohlenwasserstoffen mit einem besonders hohen Gehalt an freien Protonen, berichtet. Weiterhin werden Perspektiven aufgezeigt, wie mit Hilfe ESR-spektroskopischer Methoden die Ursachen der Strahlenschädigung polarisierbarer Targetmaterialien eingegrenzt werden können und es wird ein Kandidat für ein möglicherweise besonders strahlenresistentes Material vorgestellt.

# 5.1 Lithiumdeuterid und Ammoniak

In jüngerer Zeit sind das Lithiumdeuterid<sup>1</sup> und schon seit vielen Jahren das d-Ammoniak ([Här80], [Mey85]) die deuterierten Standard-Targetmaterialien in teilchenphysikalischen Experimenten, in denen besonders hohe Strahlströme verwendet werden. Die Strahlensresistenz, d.h. die Fähigkeit eines Targetmaterials, eine gewisse Strahlendosis zu akzeptieren, ohne daß es zu einem nennenswerten Rückgang der Polarisation kommt, ist in diesen anorganischen Substanzen um eine (Ammoniak) bzw. um zwei Größenordungen (LiD) höher als in den chemisch dotierten Alkoholen, für die der kritische, integrale Teilchenfluß etwa  $10^{14} \, cm^{-2}$  beträgt.

#### Lithiumdeuterid

Während Ammoniak auch in seiner protonierten Variante an intensiven Strahlströmen oder auch nur wegen seines gegenüber Butanol deutlich höheren Dilutionfaktors für Experimente an polarisierten Protonen verwendet wird, kommt der große Vorteil der Lithium-Wasserstoffe nur in der Isotopenzusammensetzung <sup>6</sup>LiD voll zum Tragen. Der Lithium-Kern kann als ein Zustand aufgefaßt werden, der aus einem  $\alpha$ -Teilchen und je einem vergleichsweise schwach gebundenen Proton und Neutron besteht, die sich zu rund 90 % in einem S-Zustand befinden (siehe hierzu [Sch93]). Hieraus ergibt sich ein Beitrag von  $87 \pm 1\%$  dieser beiden Nukleonen zur Polarisation des <sup>6</sup>Li-Kerns, was zu einem unerreicht hohen Gesamt-Dilutionfaktor  $f \simeq 0.44$  führt<sup>2</sup>. Neben der Anwendung dieses Materials schon während der 90er Jahre in polarisisierten Streuexperimenten der Kernphysik wurde es kürzlich am polarisierten Hochstromtarget des E155-Experiments erstmalig als Neutronentarget in einem Experiment zur tief-inelastischen polarisierten Lepton-Nukleon-Streuung eingesetzt [Bül99]. E155 beschließt damit die seit Ende der 70er Jahre am SLAC (Stanford, Cal.) durchgeführte Reihe der Streuexperimente zur Spinstruktur des Nukleons. Gegenwärtig bildet <sup>6</sup>LiD das polarisierte Nukleonentarget des COMPASS-Experiments, das als Fortführung der polarisierten tief-inelastischen Experimente (EMC und SMC<sup>3</sup>) am polarisierten Myonenstrahl des CERN als erstes Experiment weltweit nach dem Beitrag der Gluonen zum Nukleonenspin sucht. Wegen der Kleinheit der zu erwartenden Effekte wurde dieses Targetmaterial mit seinem unübertroffen hohen Qualitätsfaktor ('Figure of Merit'  $F \sim P \cdot f$ ) ausgewählt. An der Ruhr-Universität in Bochum wurde im Rahmen der Dissertation [Mei01] eine Menge von 1l kristallinen Lithiumdeuterids aus den Elementen synthetisiert und an einem Teil dieses Materials umfangreiche Untersuchungen im Hinblick auf die Optimierung der Polarisationseigenschaften für das COMPASS-Experiment durchgeführt. Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Entwicklung erstmals systematische Studien zum Sättigungsverhalten der ESR dieser strahlenchemisch erzeugten Farbzentren durchgeführt, um deren Ergebnisse mit denen der Polarisationsexperimente in Beziehung setzen zu können (Abschnitt 3.2.6). Diese Studien haben zu einem Material geführt, das zwar schon früher in ähnlicher Qualität<sup>4</sup> hergestellt werden

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Die Pionier-Arbeit hierzu geht auf A. Abragam et. al. von 1980 [Abr80] zurück. Die wesentlichen Entwicklungsschritte hin zu einem einsatzfähigen polarisierbaren Targetmaterial wurden in den folgenden Jahren am CEN in Saclay (Paris) durchgeführt [Cha88].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Dieser Zahlenwert ist auf die Polarisation der Protonen und Neutronen bezogen. Vergleicht man dies z.B. mit d-Ammoniak, so ist hier der Deuteron-Dilutionfaktor von 6/20 = 0.3 noch mit der Polarisation des Protons und des Neutrons im Deuteron zu multiplizieren, welche 92.6 % beträgt. Insgesamt erhält man also 0.278 für d-Ammoniak.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Eine detaillierte Beschreibung dieser Targetapparatur unter Einbeziehung der erreichten Polarisationsergebnisse wird in [Ada99] gegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Siehe [vdB90] und die entsprechenden Referenzen hierin.

konnte, die für das Experiment benötigte Materialmenge stellte jedoch ganz neue Anforderungen an die Reproduzierbarkeit des Präparationsverfahrens.

Abbildung 5.1 zeigt einen Großteil der Welt-Polarisationsdaten von <sup>6</sup>LiD zusammen mit den Maximalwerten, die während der Datennahme des Jahres 2001 am COMPASS-Experiment in diesem Material erreicht werden konnten. Der Mittelwert von positiver und negativer Polarisation  $\overline{P} \simeq 53\%$  deckt sich mit den Ergebnissen aus [vdB90] und stellt höchstwahrscheinlich das Optimum dessen dar, was mit der gängigen Methode der Strahlendotierung ([BD92], [Goe95], [Mei01]) unter einem Magnetfeld von 2.5*T* erreichbar ist. Abbildung 5.1 stellt die Ergebnisse von Polarisationsexperimenten zusammen, die jeweils mit gleichartig präpariertem Material bei verschiedenen Magnetfeldern gewonnen wurden. Hierbei sind insbesondere die bei rund 1*K* ([Goe95], [Bül99]) in Verdampferkryostaten von den in Dilutionskryostaten ([Cha88], [Goe95]) gewonnenen Werten getrennt zu betrachten. Die entsprechend der Brillouin-Funktion zu Spin-1

$$P = \frac{4 \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\omega_d\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{1}{2}\beta\omega_d\right)} \quad \text{mit} \quad \omega_d = \gamma_d B$$

angepassten Kurven beschreiben die Daten so gut, daß man in diesem Material (zumindest für Felder größer als 2.5 T) von einem linear mit dem Magnetfeld ansteigenden Kern-Boltzmann-Faktor, d.h. von einer magnetfeldunabhängigen Spintemperatur ausgehen kann. Konsequent im Bild der Spintemperatur-Theorie argumentiert würde dies bedeuten, daß die ESR-Linie im betrachteten Magnetfeldbereich zwar schon von einer feldabhängigen Verbreiterung bestimmt wird, diese aber noch nicht den kritischen Wert erreicht hat, ab dem die einzelnen Spinpakete die Fähigkeit zur Cross-Relaxation verlieren. Lithiumdeuterid stellt somit einen weiteren 'Testfall' für das von der Spintemperatur-Theorie vorhergesagte magnetfeldabhängige Polarisationsverhalten dar.



Abbildung 5.1: Drei Datensätze zur Magnetfeldabhängigkeit der Deuteron-Polarisation in <sup>6</sup>LiD zusammen mit den Maximalpolarisationen während der ersten Datennahme-Periode 2001 des COMPASS-Experiments am CERN. Die angepassten Kurven entsprechen der Brillouin-Funktion zu Spin-1 mit jeweils einem festen Wert der inversen Spin-Spin-Temperatur.

Zuverlässige ESR-Messungen bei hohen Magnetfeldern könnten klären helfen, ob die in der Praxis bei Feldern jenseits von 2.5 T bisher noch in keinem Material beobachtete quadratische Magnetfeldabhängigkeit des Kern-Boltzmann-Faktors auf ein Manko der theoretischen Beschreibung zurückzuführen ist, oder ob das einfache Bild des ausschließlich HFS-verbreiterten F-Zentrums in <sup>6</sup>LiD unzureichend ist. Vor dem Hintergrund der wenigen bisherigen ESR-Untersuchungen, die entweder bei kleinen Feldern oder mit recht 'unsauberen' Methoden wie der bolometrischen ESR durchgeführt wurden, ist es noch zu früh, hier definitive Aussagen treffen zu wollen. Die momentane Datenlage, die Auskunft über die 'wahre Natur des F-Zentrums' in <sup>6</sup>LiD gibt, ist etwas widersprüchlich. Einerseits sprechen die bolometrischen Messungen bei 2.5 T (siehe Abb. 4.16) sehr wohl für eine kleine, aber bei höheren Feldern deutliche g-Anisotropie. Die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) und einem Feld von 2.5 T gewonnene Frequenzkurve [Mei01], deren Breite nahezu mit der der ESR- Linie im X-Band identisch ist, läßt dagegen eine alleinige HFS-Verbreiterung vermuten. Andererseits ist die Interpretation einer Frequenzkurve als Maß für eine ESR-Linie natürlich auch mit großen Unsicherheiten behaftet. Für ein theoretisch fundiertes und tiefergehendes Verständnis nicht nur dieses Targetmaterials ist es daher unabdingbar, zukünftig systematische ESR-Studien auch bei den zur Polarisation verwendeten Feldern anzustellen zu können. Ein entsprechendes Hochfeld-Resonanzspektrometer, das bei 2.5 T und 1 K arbeitet, befindet sich momentan im Aufbau [Hec].

Abschließend sei aber noch auf eine experimentelle Beobachtung hingewiesen, die im Rahmen der Dissertation [Mei01] gemacht wurde und die nocheinmal unmißverständlich die Rolle der ESR-Linienbreite für die erreichbare Kernspin-Polarisation verdeutlicht. Um gerade diese Tatsache zu demonstrieren, wurde eine Lithiumdeuterid-Probe synthetisiert, die eine <sup>7</sup>Li/<sup>6</sup>Li-Isotopenzusammensetzung von 78 %/22 % besaß und bei 2.5 T, 77 K dynamisch polarisiert. Die Frequenzkurve dieser Probe ist mit ca. 150 MHz ziemlich genau doppelt so breit wie die im zu 95 % hochangereicherten <sup>6</sup>LiD unter diesen Bedingungen, ein Ergebnis, das aufgrund des dominierenden Beitrags der Lithiumkerne zur Hyperfein-Wechselwirkung den theoretischen Erwartungen entspricht. Das Verhältnis der maximalen Deuteron-Polarisation beider Proben fiel mit mehr als einem Faktor 3 zugunsten der 'reinen' <sup>6</sup>LiD-Probe aus.

Dennoch ist es wichtig festzuhalten, daß die ESR-Linienbreite zwar einer der entscheidenden Parameter, mit Sicherheit aber nicht der einzige ist, der den Grad der erreichbaren Maximalpolarisation bestimmt. Schon in die entsprechende Vorhersage der simplifizierenden Hochtemperaturnäherung der Theorie gehen zusätzlich die Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_S$  und  $T_D$  des verwendeten paramagnetischen Systems ein. Diese Tatsache wird z.B. eindeutig von der Abhängigkeit der erreichbaren Kernspin-Polarisation von der Temperatur während der Strahlendotierung des <sup>6</sup>LiD demonstriert. Die Temperatur, bei der durch die Bestrahlung paramagnetische Zentren mit den besten Eigenschaften entstehen, wurde in jahrelanger Entwicklungsarbeit zu 185 - 190 K bestimmt ([BD92], [Goe95], [Mei01]). Überschreitet oder – noch viel kritischer – unterschreitet man diese Temperatur auch nur um 10 - 20 K, so geht die erreichbare Polarisation sehr stark zurück. ESR-Untersuchungen bei kleinen Feldstärken lassen jedoch kaum einen Unterschied in Form und Struktur der Resonanzlinien erkennen. Auch die Abhängigkeit der Erzeugungseffizienz und damit die innerhalb einer bestimmten Bestrahlungszeit erreichbare Konzentration hängt nur schwach von der bei der Bestrahlung herrschenden Temperatur ab und wird erst unterhalb von ca. 140 K bzw. oberhalb von ca. 220 K deutlich geringer. Ganz anders jedoch verhält sich das Sättigungsverhalten der ungepaarten Elektronen, welches drastisch von diesem Präparationsparameter abhängt und auf eine starke Verkürzung der Relaxationszeiten bei der Verwendung höherer Temperaturen hinweist (siehe Abbschnitt 3.2.6). Die bemerkenswerte Tatsache, daß sich 'schlechte' F-Zentren durch kurzzeitiges Aufwärmen des Materials nach der Beststrahlung in 'gute' verwandeln lassen [Goe95], gibt nur wenig mehr Aufschluß über die physikalischen Unterschiede der bei der Dotierung unter verschiedenen Temperaturen ablaufenden Prozesse und ihrer Endprodukte. Eine ähnliche 'Transformation' ist zu beobachten, wenn man dieses zunächst mit 'guten' Zentren dotierte Material einer zusätzlichen Strahlendosis von ca.  $10^{14} \, cm^{-2}$  bei der Temperatur des flüssigen Heliums aussetzt [Goe95]. Hierdurch wird die im <sup>6</sup>LiD recht lange Polarisationsaufbauzeit stark verkürzt und die Kern-Relaxationszeiten reduzieren sich um einen Faktor 5. Begleitet wird dieser Effekt von einer um bis zu 30% relativ höheren Maximalpolarisation, gemessen bei 1 K, 2.5 T [Mei01].<sup>5</sup> Daß es sich auch hierbei um eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften der bestehenden und nicht um die Erzeugung neuer, ausschließlich tieftemperaturstabiler Zentren handelt, folgt aus der Beobachtung, daß unvorbehandeltes Material durch diese Tieftemperaturbestrahlung keinerlei Anzeichen zum Aufbau einer dynamischen Polarisation zeigt. Auch hier wäre möglicherweise der Einsatz einer Hochfeld-ESR 'in situ' das Schlüsselexperiment zu einem tiefergehenden Verständnis.

#### Ammoniak

Obwohl noch keine neueren systematischen Studien, die Polarisations- und ESR-Untersuchungen miteinander verbinden, für dieses Material existieren und daher zur Zeit noch auf die Originalarbeiten aus den 80er Jahren<sup>6</sup> zurückgegriffen werden muß, erscheint es aus folgendem Grund nützlich, die wesentlichen Eigenschaften des bestrahlten  $NH_3$  und  $ND_3$  in diesem Zusammenhang anzusprechen:

Die gänzlich unterschiedlichen Abhängigkeiten der erreichbaren Polarisation von der Frequenz des verwendeten HF-Felds in protoniertem bzw. deuteriertem Ammoniak deuten stark auf die Anwesenheit verschiedener Polarisationsmechanismen in den beiden Substanzen hin. Dies unterstützt somit im Hinblick auf die Erklärung der Magnetfeldabhängigkeit der chemisch dotierten Alkohole/Diole die These, daß die Polarisationseigenschaften von Substanzen gleicher chemischer, aber verschiedener Isotopenzusammensetzung von unterschiedlichen Mechanismen bestimmt werden und sich somit gänzlich anders darstellen können.

Die 'klassische' Methode [Do84a] zur Erzeugung DNP-wirksamer, paramagnetischer Zentren in diesen Materialien ist die Strahlendotierung kleiner kristalliner Bruchstücke des zunächst verflüssigten und dann langsam verfestigten Gases. Diese findet üblicherweise unter einem intensiven Elektronenstrahl im *MeV*-Bereich bei der Temperatur des flüssigen Argons (90 K) statt. Ähnlich wie in <sup>6</sup>LiD beträgt die notwendige Dosis etwa  $10^{17} e^{-}/cm^{2}$ . Die enstehenden Zentren konnten als  $\dot{\rm NH}_{2}$ bzw.  $\dot{\rm ND}_{2}$ -Radikale identifiziert werden, deren ESR-Linienform fast ausschließlich durch Hyperfein-Wechselwirkung bestimmt wird. Orientiert man sich an den Angaben in [Mey83], [Mey84] und [DeM98], so ergeben sich im Mittel die folgenden Hyperfeinkopplungskonstanten

$$a^{14N} \simeq 15 G$$
  $a^H \simeq 23 G$   $a^D \simeq 3.5 G$ 

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Tatsächlich war es hierdurch möglich, die in Abb. 5.1 eingetragene Maximalpolarisation von  $\overline{P} \simeq 23\%$  bei 1K, 5T durch den Einfluß des Teilchenstrahls im Experiment E155 am SLAC auf fast 30% zu steigern [Bül99]. Bis heute existieren noch keine systematischen Studien zu diesem interessanten und im Hinblick auf ein verbessertes Präparationsverfahren vielversprechenden Effekt.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>[Mey83], [Mey84], [Alt84], [Do84b]

sowie eine kleine g-Anisotropie von [DeM98]

$$\frac{\Delta g}{\overline{g}} = \frac{g_{\perp} - g_{\parallel}}{\overline{g}} \simeq 1 \cdot 10^{-3}$$

Hieraus folgt, daß die Breite des  $ND_2$ -Radikals im wesentlichen durch die Kopplung an den Stickstoff-Kern, die des  $NH_2$ -Radikals durch die Kopplung an die zwei verbliebenen Wasserstoff-Kerne zustande kommt. Die sehr kleine g-Anisotropie bedeutet, daß in diesen Materialien die jeweilige ESR-Linie auch bei den hohen, zur Polarisation verwendeten Magnetfeldern von der HFS-Aufspaltung dominiert wird und ihre Breite damit nahezu magnetfeldunabhängig ist. In Frequenzeinheiten betragen die vollen Halbwertsbreiten rund 120 MHz für  $NH_3$  und rund 110 MHz für  $ND_3$ . Man hat hier also den interessanten Fall einer fast gleichbreiten ESR-Linie in protoniertem und deuteriertem Material vorliegen, der der Situation der chemischen Dotierung insofern sehr ähnlich ist, als in dieser die ESR-Eigenschaften durch das Trägermaterial ebenfalls nur wenig verändert werden. Während aber die ESR-Linienbreite in den chemisch dotierten Materialien mit steigendem Magnetfeld anwächst, bleibt sie im bestrahlten Ammoniak aufgrund der Dominanz der Hyperfein-Verbreiterung konstant.

Tatsächlich spiegeln die Polarisationseigenschaften (gemessen bei T = 1 K), die in den eingangs erwähnten Publikationen ausführlich diskutiert werden, diese Merkmale des elektronischen Systems wider:

- **Protonen in NH**<sub>3</sub> Die doppelte Proton-Larmorfrequenz ist bei B = 2.5 T etwa zweimal so hoch wie die volle Breite der ESR-Linie. Dies erzwingt die Präsenz eines (fast aufgelösten) Solid Effect und somit eine Frequenzkurve, die deutlich breiter als die ESR-Linie ist.
- **Protonen in ND**<sub>3</sub> Die Frequenzkurve der nicht substituierten Protonen im ND<sub>3</sub> zeigt noch deutlicher die Anwesenheit von zwei Polarisationsmechnismen: Der thermische Kontakt zum Nicht-Zeemanreservoir der Elektronen äußert sich in einer schmalen, zentralen Überhöhung, der Solid Effect in Form lokaler Extremwerte im äußeren Bereich der Frequenzkurve.
- **Deuteronen in ND**<sub>3</sub> Die Frequenzkurve besteht ausschließlich aus einer zentralen Überhöhung: Die Kernspin-Polarisation erfolgt nur durch den thermischen Kontakt zum Nicht-Zeemanreservoir. Der Frequenzabstand der Extrema entspricht der Breite der ESR-Linie. Deuteronen und unsubstituierte Protonen im ND<sub>3</sub> befinden sich – je nach Frequenz des HF-Felds – bei verschiedenen Spintemperaturen, da letztere auch via Solid Effect polarisiert werden.
- Magnetfeldabhängigkeit Die Maximalpolarisation sowohl des protonierten als auch des deuterierten Ammoniaks profitiert vom Einsatz hoher Magnetfelder. Die sehr kleine g-Anisotropie der Radikale in beiden Materialien stellt eine einheitliche Temperatur des Nicht-Zeemanreservoirs sicher.

Diese Beobachtungen sind qualitativ in sehr guter Übereinstimmung mit dem von der Spintemperatur-Theorie entworfenen, vereinheitlichten Bild der verschiedenen Polarisationsmechnismen, die – je nach Größe des Verhältnisses von ESR-Linienbreite und Kern-Larmorfrequenz – 'an-' bzw. 'abgeschaltet' werden.

157

Eine weitere sehr interessante Eigenschaft sowohl des protonierten als auch des deuterierten Ammoniaks ist (ähnlich wie in <sup>6</sup>LiD) die drastische Veränderung seiner Polarisationseigenschaften durch den Einfluß eines ionisierenden Teilchenstrahls bei tiefen Temperaturen [Alt84]. Die stärkste Auswirkung dieser zusätzlichen Tieftemperaturbestrahlung auf die Maximalpolarisation beobachtet man in ND<sub>3</sub>. Diese, gemessen bei 1 K und 2.5 T, steigt nach einer verhältnismäßig geringen Dosis von  $3-4\cdot 10^{14}e^{-}/cm^{2}$  um mehr als einen Faktor 2 von 3 % auf 7 % an. Dieser dramatische Polarisationszuwachs ist mit einer parallel vonstattengehenden Verdopplung der Frequenzkurvenbreite verbunden. Die durch eine zusätzliche Bestrahlung des  $NH_3$  bei tiefen Temperaturen beobachteten Veränderungen betreffen dagegen in erster Linie die Polarisationsaufbau- und Relaxationszeiten. Die Physik, die den Auswirkungen einer zusätzlichen Bestrahlung bei tiefen Temperaturen zugrundeliegt, ist bis heute nahezu völlig ununtersucht und dementsprechend unverstanden. Aufgrund der Stärke dieser Effekte ist ihr Verständnis aber von großer Bedeutung im Zusammenhang mit der Optimierung polarisierbarer Targetmaterialien. In zukünftigen Hochfeld-ESR-Studien, die parallel zu Polarisationsuntersuchungen unter dem Einfluß eines Teilchenstrahls bei tiefen Temperaturen stattfinden sollten, wird zu zeigen sein, ob die Spintemperatur-Theorie auch hierfür die richtigen Erklärungsansätze liefern kann.

# 5.2 Chemisch dotierte Alkohole

Die von 1966 an durch Borghini et. al.<sup>7</sup> eingeführten Alkohole und Diole stellen noch heute die Standard-Targetmaterialien für teilchenphysikalische Experimente dar, in denen die Anwesenheit schwererer polarisierbarer Kerne als die des Wasserstoffs bzw. Deuteriums vermieden werden muß. Hierunter sind Propandiol und das geradkettige n-Butanol die meistverwendeten Verbindungen. In der heute üblichen Verfahrensweise werden diese Substanzen (in ihrer protonierten oder deuterierten Form) im flüssigen Zustand mit einer Menge chemisch stabiler Radikale versetzt, die zu einer Konzentration an ungepaarten Elektronen von einigen  $10^{19} e^{\uparrow}/g$  führt. Die gebräuchlichsten Radikaltypen sind Cr(V)-Komplexe und Nitroxyd-Radikale. Letztere tragen je nach chemischer Umgebung, in die sie eingebaut sind, verschiedene Bezeichnungen wie z.B. Porphyrexid oder TEMPO, die als Standardradikale zur Dotierung verwendet werden. In Dilutionkryostaten eingesetzt lassen sich die protonierten Alkohole und Diole bei einem Magnetfeld von B = 2.5 T auf 70 - 80%, unter Verwendung höherer Felder (3.5 und 5T) sogar nahezu vollständig polarisieren.<sup>8</sup> In ihrer jeweiligen deuterierten Form zeigen diese Substanzen allerdings ein gänzlich anderes Verhalten. Die ersten systematischen Untersuchungen hierzu wurden von Trentalange et. al. [Tre90] durchgeführt, die zeigten, daß die erreichbare Deuteron-Polarisation in mit Cr(V) dotiertem Propandiol-d8 und n-Butanol-d10 bei einer Erhöhung des Magnetfelds auf Werte jenseits von 2.5 T drastisch absinkt und schon bei B = 5T praktisch verschwindet. Dieses Verhalten gab zunächst große Rätsel auf, da es den Vorhersagen der gängigen DNP-Modelle (und auch der 'naiv angewendeten' Spintemperatur-Theorie) widersprach. Aus diesem Grund wurde eine ähnliche Untersuchung auch in Bochum durchgeführt [Har02], die sich zwar auf Butanol d-10 beschränkte, neben einem zusätzlichen Meßpunkt bei B = 2.0 T aber auch die Dotierung mit verschiedenen freien Radikalen einschloß. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5.2 dargestellt. Die Absolutwerte der Maximalpolarisationen und ihre Magnetfeldabhängigkeit sind zwar je nach Radikal etwas verschieden, dennoch zeigen alle

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Referenzen auf die meisten Originalarbeiten finden sich in [TN90].

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Siehe z.B. [Dut94] oder die Übersichtstabelle in [dB74] S.34.

Substanzen den gleichen generellen Trend eines Polarisationsmaximums im mittleren Magnetfeldbereich gefolgt von einem schnellen Abfall zu höheren Feldwerten.



Abbildung 5.2: Magnetfeldabhängigkeit der maximal erreichbaren Deuteron-Polarisationen in perdeuteriertem n-Butanol bei einer Temperatur von etwa  $100 \, mK$ . Die Proben sind mit drei verschiedenen chemisch stabilen Radikalen dotiert (aus [Har02]).

Obwohl die perdeuterierten Alkohole und Diole die einzigen Substanzen sind, in denen ein solcher Effekt bisher beobachtet wurde,<sup>9</sup> existiert neben der Quadrupol-Verschiebung der Deuteronen-Zeemanniveaus, die zu einer Behinderung der Spindiffusion führen kann, kein weiterer Grund, die Trägersubstanz selbst (Lösungsmittel) für diesen Effekt verantwortlich zu machen. Die Quadrupol-Wechselwirkung kann aber durch den Vergleich mit deuteriertem Ammoniak, in dem diese mit ähnlicher Stärke auftritt, ausgeschlossen werden. Der einzige verbliebene Erklärungsansatz bezieht sich auf das zur Polarisation verwendete elektronische System und hier inbesondere auf die Gemeinsamkeit aller bisher untersuchten Radikale, nämlich auf die Anisotropie ihres g-Faktors. Diese ist zwar so klein, daß sie in der ESR-Spektroskopie im X-Band ( $10 GHz \cong 0.35 T$ ) nur einen geringfügigen Beitrag zur Linienbreite liefert, bei den hohen Magnetfeldern in Polarisationsexperimenten dominiert sie dagegen Form und Breite der ESR-Linie.

Abbildung 5.3 zeigt das im X-Band aufgenommene Spektrum einer  $33 \, mMolaren$  Lösung (entsprechend  $2 \cdot 10^{19} \, e^{\uparrow}/g$ ) von TEMPO in n-Butanol-h10 bei 77 K, das sehr gut durch eine Simulation mit den angegeben Diagonalelementen des Hyperfein- und des g-Tensors unter Annahme einer amorphen Molekülorientierung (glasartiger Zustand) wiedergegeben wird. Die Triplett-Struktur wird im wesentlichen durch die HFS-Aufspaltung mit dem Stickstoffkern der Nitroxyd-Gruppe (N - 0) verursacht, während die Asymmetrie des Signals auf den anisotropen g-Faktor zurückzuführen ist. Mit

 $<sup>^9 {\</sup>rm D}$ euteriertes Ammoniak und Lithiumdeuterid zeigen eine völlig normale Magnetfeldabhängigkeit ihrer Polarisation, d.h. diese steigt bis zu den höchsten bisher verwendeten Magnetfeldern von 5T bzw. 7Tan.

den bekannten Tensorelementen kann die Linienform für beliebige Magnetfelder berechnet werden.



Abbildung 5.3: ESR des in n-Butanol-h10 gelösten Nitroxyd-Radikals TEMPO bei einer Konzentration von  $33 \, mM$  entsprechend  $2 \cdot 10^{19} \, e^{\uparrow}/g$  im festen Zustand. Die Simulation basiert auf den angegebenen Elementen des A- und g-Tensors. Das Spektrum wurde im festen Zustand unter flüssigem Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K gewonnen. Die g-Tensorelemente können um einen geringfügigen Faktor vom wahren Wert abweichen, da das Magnetfeld nicht genau kalibriert war.

Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abb. 5.4 für B = 2.5 T (a) und B = 5 T (b) dargestellt, wobei die jeweils oberen Kurven die Absorptionslinien und die jeweils unteren die differenzierten Spektren wiedergeben, die direkt mit Abb. 5.3 verglichen werden können. Zusätzlich zur jeweils vollen Simulation sind die einzelnen Beiträge des g-Tensors und des HFS-Tensors separat dargestellt, um zu illustrieren, wie sich die gesamte Linie hieraus zusammensetzt. Insbesondere erkennt man, daß schon bei 2.5T der Beitrag des g-Tensors mit etwa 250 - 300 MHz den der HFS mit rund 200 MHz übertrifft. Beim doppelten Magnetfeld spielt letzterer gegenüber Verbreiterung durch die g-Faktor-Anisotropie von nunmehr 500 - 600 MHz fast keine Rolle mehr. Aus der Bildung

$$\frac{\Delta g}{\overline{g}} = \frac{g_{xx} - g_{zz}}{\overline{g}} = 3.85 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$$

erhält man ein Maß für die relative Abweichung des g-Faktors von seinem Mittelwert, womit sich für Felder jenseits von ungefähr 2.5 T eine zusätzliche magnetfeldabhängige Verbreiterung von ca. 100 MHz/T ergibt.<sup>10</sup>

Abbildung 5.5 zeigt einen Vergleich zwischen dem für 2.5T simulierten und einem in Propandiolh10 bolometrisch gemessenen Spektrum. In Anbetracht der weiten Extrapolation um einem Faktor sieben bezüglich des Magnetfelds kann von einer sehr guten Übereinstimmung gesprochen werden.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Diese und die folgenden Fehlerangaben für  $\Delta g/\overline{g}$  sind konservative Abschätzungen aus dem Verhalten der Simulationen gegenüber Parameteränderungen.

Die bestehenden Abweichungen sind größtenteils auf die unberücksichtigt gebliebene, nichtlineare Abhängigkeit des Bolometerwiderstands von der ESR-Absorption zurückzuführen. Zur beispielhaften Verdeutlichung der hierdurch verursachten Signaldeformation ist zusätzlich das gemessene Spektrum im Quadrat dargestellt, welches nahezu perfekt mit der Simulation übereinstimmt.



Abbildung 5.4: Simulation der ESR (Absorptionslinie oben, differenziertes Signal unten) von TEMPOdotiertem n-Butanol bei 2.5 T (a) und 5 T (b): Dargestellt sind die Beiträge der HFS (grau), des anisotropen g-Faktors (gestrichelt) und die vollen Simulationen (schwarz). Der HFS-Beitrag wurde der Übersichtlichkeit halber an die Position für g = 2 gelegt. Die durch ihn verursachte Breite entspricht jeweils  $2A_{zz} \simeq 200 MHz$ . Der g-Tensor-Beitrag besteht aus drei aufgrund der amorphen Struktur verbreiterten Einzellinien an den Positionen  $g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}$ .

Die Elemente des g- und A-Tensors zeigen in Abhängigkeit von ihrer chemischen Umgebung gewisse Variationen, so daß man die für TEMPO gewonnen Ergebnisse nur qualitativ auf andere Nitroxyd-Radikale übertragen kann. Für Porphyrexid in n-Butanol ist die Extraktion der Tensorelemente nicht so eindeutig wie für TEMPO, da nur dann eine akzeptable Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Spektrum erreicht werden kann, wenn man eine Hyperfein-Wechselwirkung nicht nur mit dem Stickstoffkern der Nitroxyd-Gruppe, sondern auch mit anderen Kernen des Radikalmoleküls zuläßt (gut zu erkennen an der schwachen Triplett-Struktur der Seitenbänder in Abb. 5.6). Der Grund hierfür wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die maßgebliche HFS-Kopplungskonstante in Porphyrexid mit  $A_{zz} \simeq 2.4 \, mT$  nur etwa 2/3 ihres Wertes in TEMPO beträgt. Dies bedeutet, daß die Wellenfunktion des Elektrons im Porphyrexid weniger stark lokalisiert ist und damit die HFS-Wechselwirkungsstärke mit weiter entfernten Kernen des Moleküls ansteigt. Hierdurch steigt die Anzahl der anzupassenden Parameter und damit ihre gegenseitige Abhängigkeit soweit, daß eine Extraktion der g-Tensorelemente ohne genauere Kenntnis der elektronischen Wellenfunktion nicht mehr möglich ist. In [Man69] ist ein bei B = 2.5 T gemessenes Spektrum von Porphyrexid in n-Butanol-h10 angegeben, dem man in einer groben Abschätzung eine Linienbreite von rund 7 mT entsprechend ca. 200 MHzentnehmen kann. Unter der Annahme, daß der g-Tensor wegen der recht geringen HFS-Aufspaltung die Linienbreite bei 2.5 T dominiert, folgt hieraus eine relative Abweichung des g-Faktors  $\Delta g/\overline{g}\,\simeq\,3\cdot10^{-3},$  womit diese etwas kleiner als in TEMPO ausfällt.



Abbildung 5.5: Simuliertes und auf B = 2.5 T hochgerechnetes TEMPO- Spektrum zusammen mit einer in TEMPO-dotiertem Propandiol-h10 bolometrisch gemessenen ESR-Absorptionslinie. Man beachte die generell sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessener und simulierter Signalform.



Abbildung 5.6: Spektren amorph eingefrorener Lösungen von TEMPO, Porphyrexid (je  $2 \cdot 10^{19} e^{\uparrow}/g$ ) und EDBA ( $6.35 \cdot 10^{19} e^{\uparrow}/g$ ) in n-Butanol-d10 bei 77 K, 9.36 GHz. Die Hauptstrukturen in den TEMPO- und Porphyrexid-Lösungen sind durch anisotrope HFS-Wechselwirkung mit dem Stickstoffkern der NO-Gruppe, die der EDBA-Lösung durch einen anisotropen g-Faktor gegeben.

Bei der mit dem Cr(V)-Komplex dotierten Probe handelt es sich um das 1995 am SMC-Experiment (NA47) des CERN eingesetzte n-Butanol-d10. Dieses Material wurde mit  $6.35 \cdot 10^{16} e^{\uparrow}/g$  des freien Radikals EDBA versetzt (siehe [Bül94] und die Referenzen darin). Sein Spektrum, das mit einem mittleren g-Faktor von  $\overline{g} \simeq 1.985$  gegenüber den Nitroxyd-Spektren ( $\overline{g} \simeq 2.006$ ) etwas zu höheren Magnetfeldern hin verschoben ist, wird im Unterschied zu diesen schon bei dem geringen Magnetfeld, das im X-Band verwendet wird, durch seinen anisotropen g-Faktor bestimmt. Eine Hyperfeinwechselwirkung ist weder in EDBA noch in EHBA, der protonierten Variante dieses Radikals, erkennbar, wodurch eine Bestimmung der g-Tensor-Elemente durch Anpassung simulierter Spektren sehr vereinfacht wird.



Abbildung 5.7: Gemessenes und simuliertes ESR-Spektrum von EHBA (Cr(V)) in n-Butanol-h10 im X-Band. Die Nummern 1 – 4 bezeichnen die Positionen der Hyperfein-Linien des <sup>53</sup>Cr (I = 3/2), das mit etwa 10% im natürlichen Chrom vorkommt.

Eine solche Anpassung wurde sowohl für obige EDBA/n-Butanol-d10-Lösung, als auch für eine geringer konzentrierte und damit weniger dipolar verbreiterte EHBA/n-Butanolh10-Lösung (siehe Abb. 5.7) durchgeführt, wobei die absoluten Werte des g-Tensors wie im Falle der Anpassung an das TEMPO-Spektrum um einen geringen Faktor vom wahren Wert abweichen können, da das Magnetfeld nicht hinreichend genau kalibriert ist. Hiervon bleibt aber die Differenz der Werte unberührt und es kann ein Mittelwert für die relative g-Faktor-Abweichung in beiden Substanzen von

$$\frac{\Delta g}{\overline{g}} = 6.0 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$$

entsprechend einer Frequenzbreite von rund 420 MHz bei 2.5 T angegeben werden.

Die wesentlichen Linienparameter für die drei untersuchten Radikale sind in Tabelle 5.1 noch einmal zusammengestellt.

	$\Delta g/\overline{g} \left[10^{-3}\right]$	$A_{\parallel} \left[ mT \right]$	$A_{\perp} \left[ mT \right]$
TEMPO	$3.85\pm0.2$	3.6	0.6 - 0.7
Porphyrexid	$3.0\pm0.3$	2.4	klein
EHBA/EDBA	$6.0\pm0.2$	sehr klein	sehr klein

Tabelle 5.1: Parameter, die die globale Linienbreite der Standard-Radikale TEMPO, Porphyrexid und EHBA/EDBA bestimmen.

Hieraus läßt sich das Verhalten der inhomogenen Linienbreite  $D_{inh}$  mit Hilfe von

$$D_{inh}^2 \simeq A_{\parallel}^2 + \left(\frac{\Delta g/2}{\overline{g}}\right)^2$$

näherungsweise bestimmen. In Abbildung 5.8 ist die so berechnete volle Breite 2D in Frequenzeinheiten zusammen mit der doppelten Proton- bzw. Deuteron-Larmorfrequenz dargestellt.



Abbildung 5.8: Volle ESR-Linienbreiten  $2D_{inh}$  der drei Radikale in Abhängigkeit vom verwendeten Magnetfeld im Vergleich zu den Kern-Larmorfrequenzen von Proton und Deuteron (×2).

Letztere mißt über den gesamten Magnetfeldbereich je nach Radikal nur etwa 1/6 bis 1/13 der jeweiligen ESR-Linienbreite mit der schon am Ende des letzten Kapitels erwähnten Folge, daß der differentielle Solid Effect in den deuterierten Materialien nur sehr ineffizient arbeiten kann. Eine hohe Kernspin-Polarisation – falls vorhanden – ist also fast ausschließlich einem wirkungsvoll gekühlten elektronischen Nicht-Zeemanreservoir mit einer entsprechenden Kopplung an das Kern-Zeemanreservoir zu verdanken, während der DNP-Prozess in den protonierten Substanzen auch über den differentiellen Solid Effect ablaufen kann. Die entsprechenden Übergänge verbleiben trotz zunehmenden Magnetfelds im (inneren) Bereich der ESR-Linien-Flanken, so daß dieser Mechanismus bis zu höchsten Feldern funktionstüchtig bleibt und entsprechend der wachsenden Elektronen-Polarisation zu einer weiter steigenden Protonen-Polarisation führt. Wie man aus Abb. 4.13 entnimmt, ist es im DNP-Mechanismus mittels elektronischer Kühlung das Produkt  $\beta D$ , das mit zunehmendem Boltzmann-Faktor  $\beta_L \omega_S$  der Elektronen ansteigt. Nur bei konstanter Linienbreite D sagt die Theorie das lineare Ansteigen der inversen Spintemperatur selbst voraus, während im hier vorliegenden Fall eines dominierenden, anisotropen g-Faktors  $D \sim B$  gilt, und  $\beta$  somit konstant bleibt. Der zunächst zweifache Vorteil eines höheren Magnetfelds, das zum einen zu einer höheren inversen Spintemperatur und zum anderen zu einer höheren Energiedifferenz zwischen den Zeemanniveaus führt, wird im Fall der g-Anisotropie auf den nur noch einfachen Vorteil durch letzteren Effekt reduziert. Mathematisch ausgedrückt flacht bei einer sich linear mit dem Magnetfeld verbreiternden ESR-Linie die Magnetfeldabhängigkeit des Kern-Boltzmann-Faktors  $\beta \omega_I$  (und damit die des Arguments der Brillouin-Funktion) von einem quadratischen zu einem linearen Verhalten ab. Dies allein erklärt natürlich noch nicht den beobachteten 'Einbruch' der Deuteron-Polarisation bei hohen Magnetfeldern. Die folgende, weitergehende Erklärung dieses Effekts ist zwar bisher anhand der wenigen Experimente noch nicht eindeutig nachweisbar, jedoch naheliegend im Hinblick auf die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Spintemperatur-Theorie zur Beschreibung der DNP:

Der inhomogene Anteil der elektronischen Nicht-Zeeman-Wechselwirkung darf im Verhältnis zum homogenen (dipolaren) Anteil eine gewisse Stärke nicht überschreiten. Diese wird limitiert durch die Fähigkeit des dipolaren Wechselwirkungsanteils, simultane Spinflips von Mitgliedern verschiedener Spinpakete zu vermitteln. Ist die Differenz der Zeeman-Übergangsenergien zweier Elektronen wesentlich größer als ihre gegenseitige Dipolwechselwirkung, so kann die aufzubringende Energie nicht aus dem dipolaren Wechselwirkungsreservoir entnommen werden. Eine Unterdrückung dieser auch als Cross-Relaxation bzw. Spectral Diffusion bezeichneten Prozesse verhindert die Ausbildung einer homogenen elektronischen Spintemperatur sowie eine effiziente Übertragung dieser Temperatur auf das Kern-Zeemanreservoir. Ein entsprechender Rückgang der dynamischen Kernspin-Polarisation ist die Folge. Ein zusätzliches Argument, das im letzten Abschnitt auch schon kurz erwähnt wurde, betrifft eine mögliche Reduktion der effektiven Wärmekapazität des elektronischen Dipolreservoirs, die durch eine nahezu vollständige Elektronenpolarisation hervorgerufen wird. Letztere steigt aufgrund eines zunehmenden Magnetfelds genauso an wie aufgrund einer abnehmenden Gittertemperatur. Hierfür mag die experimentelle Tatsache, daß in Porphyrexid-dotiertem n-Butanol-d10 bei Temperaturen um 1 K die Maximalpolarisation beim Übergang von 2.5 T auf 5.0 T ansteigt, statt wie bei tiefen Temperaturen abzufallen, ein Hinweis sein.

Wie schon betont, wird dieser Erklärungsansatz durch weitere Experimente zu untermauern sein und es ist daher verfrüht, hieraus weitere Schlußfolgerungen zu ziehen. Dennoch ist es zumindest bemerkenswert, daß es sogar möglich scheint, das etwas unterschiedliche Verhalten der Magnetfeldabhängigkeit der drei untersuchten Substanzen in diesem Bild zu deuten. Man entnimmt Abb. 5.8, daß die Stärke der inhomogenen Wechselwirkungen in den elektronischen Systemen in der Reihenfolge EHBA(EDBA), TEMPO, Porphyrexid abnimmt. Dies entspricht aber genau der Rangfolge der erreichbaren Deuteron-Polarisationen für Felder größer als etwa 4T (Abb. 5.2). Auch das Verhalten der jeweiligen Magnetfeldpositionen, an denen die Polarisationsmaxima erreicht werden, kann dementsprechend gedeutet werden.

### 5.3 Eletronenbestrahltes perdeuteriertes n-Butanol

Eines der Hauptargumente für das im letzten Abschnitt vorgestellte Bild des 'anomalen' Magnetfeldverhaltens der chemisch dotierten Alkohole und Diole ist der Vergleich mit den Polarisationsergebnissen von elektronenbestrahltem n-Butanol-d10. Dieses Präparationsverfahren wurde zusätzlich in der Hoffnung angewendet, paramagnetische Zentren gänzlich verschiedener Struktur im selben Trägermaterial zu erzeugen und beobachten zu können, inwieweit sich hierdurch die Polarisationseigenschaften des Trägermaterials verändern. Hierzu wurde dieser Alkohol in möglichst reinem und entgasten Zustand in Form glasartiger Kugeln des üblichen Durchmessers von 2 mm (= 4 - 5 mg) unter flüssigem Argon (90 K) einem intensiven Elektronenstrahl ausgesetzt. Diese Bestrahlungen wurden am Einschuß-Linac der Beschleunigeranlage ELSA der Universität Bonn durchgeführt. Der Linac stellt bei einer Elektronen<br/>energie von rund 20 MeV einen mittleren Strahlstrom von <br/>  $10^{14} e^-/s$ zur Verfügung. Verteilt auf einen zu bestrahlenden Probenquerschnitt von ca.  $10 \, cm^2$  ergibt sich somit eine auf die Fläche normierte Intensität von rund  $10^{13} e^{-}/cm^{2}s$ . Die für eine hohe Kernspin-Polarisation notwendige Zentrendichte von einigen  $10^{19}e^{\uparrow}/cm^3$  wird in Kohlenwasserstoffen mit einer Effizienz erzeugt, die um fast zwei Größenordnung höher als in den anorganischen Stoffen Lithiumdeuterid bzw. Ammoniak ist. Eine Gesamtdosis von ein paar  $10^{15} e^{-}/cm^{2}$  entsprechend einer Bestrahlungsdauer von einigen Minuten ist hier ausreichend.

#### 5.3.1 Die Struktur des strahleninduzierten paramagnetischen Zentrums

Die zur Polarisation notwendige Radikaldichte liegt in einem Konzentrationsbereich, der für hochauflösende ESR-Untersuchung zu hoch ist. Auftretende Linienmerkmale (z.B. HFS), aus denen Rückschlüsse über die Struktur des paramagnetischen Zentrums gezogen werden können, werden durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu sehr verwischt. Alkohole verschiedener Deuterierungsgrade von Methanol bis Pentanol wurden daher zusätzlich mit Hilfe eines <sup>90</sup>Sr-Präparats<sup>11</sup> unter flüssigem Stickstoff bestrahlt, wodurch typische Zentrenkonzentrationen von  $10^{17}e^{\uparrow}/cm^3$  realisiert werden konnten. Abbildung 5.9 zeigt die ESR-Signale im X-Band der perdeuterierten Varianten des n-Butanols und des Ethanols. Schon auf den ersten Blick erkennt man in beiden Signalen die durch die Anwesenheit der Deuteronen verursachte HFS-Aufspaltung, die im Fall des Ethanols (CD<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OD) wesentlich einfacher als im Fall des n-Butanols (CD<sub>3</sub>(CD<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OD) entschlüsselt werden kann.



Abbildung 5.9: X-Band-ESR des mit einem  ${}^{90}$ Sr-Präparat unter flüssigem Stickstoff bestrahlten n-Butanold10 (a) und Ethanol-d6 (b) bei 77 K. Die Ethanol-Linie zeigt ein Hyperfein-Nonett, daß durch vier (nahezu) gleichberechtigte Deuteronen verursacht wird. Die graue Linie 'im Originalzustand' enthält eine weitere schmale Zentrallinie. Die Differenz des Original-Signals mit dem 'gebleichten' (siehe Text) ist im kleinen Diagramm dargestellt.

#### Die Ethanole:

Beim Ethanol-Signal hat man es mit einer fast symmetrischen Linie (kleiner anisotroper g-Faktor) zu tun, die sich aus insgesamt 9 Hyperfein-Linien zusammensetzt. Dieses Multiplett kann eindeu-

 $<sup>^{11}</sup>$ Der wesentliche Zerfallsübergang setzt hierbei Elektronen einer Energie von rund 2MeVmit einer Aktivität von 100mCfrei.

tig der Anwesenheit von insgesamt n = 4 näherungsweise gleichberechtigten<sup>12</sup> Deuteronen zugeschrieben werden, die eine 2n + 1 = 9-fache Aufspaltung verursachen. Allgemein stellt man in den bestrahlten Alkoholen fest, daß sich der Austausch eines Protons gegen ein Deuteron an der Hydroxyl-Gruppe nicht in der Zahl der HFS-Linien, sondern nur in ihrer Breite niederschlägt. Die diesem Effekt zugrundeliegende schwache Kopplung an das Proton bzw. Deuteron der Hydroxylgruppe ist eine Eigenschaft, die die Interpretation der Spektren vereinfacht, da sich die wesentliche Wechselwirkung auf die 'Rumpf'-Protonen bzw. -Deuteronen des Moleküls beschränkt. Eine Zahl von vier an der Wechselwirkung beteiligten Deuteronen bedeutet daher, daß sich die Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons einerseits über den gesamten Rumpf des Moleküls erstreckt, andererseits aber auch, daß eines der zum Rumpf Deuteronen fehlt. Der stabile Endzustand des zunächst durch die Strahlung angeregten oder ionisierten Moleküls besteht also im Aufbruch einer C-D-Bindung gefolgt von einem Verlust des entsprechenden Deuterons, der bevorzugt an den beiden Alkyl-Positionen des Moleküls (Hydroxyalkyl-Radikal) eintritt ([SM58], [AAW59], [ZL59], [CH64]). Letzteres ist besonders einfach anhand der Spektren von  $CD_3CH_2OH(D)$  abzulesen (Abb. B.3 (a) in Anhang B). Diese bestehen aus einem teilweise aufgelösten Liniendublett mit der typischen Wasserstoff-Aufspaltung in diesen Materialien von etwa 20 G. Ein solches Dublett kann aber nur dann entstehen, wenn das zweite Alkyl-Proton ( $\alpha$ -Proton) fehlt, welches ansonsten ebenfalls, und zwar mit ähnlicher Stärke, mit dem ungepaarten Elektron wechselwirken müßte.<sup>13</sup>

$$\mathbf{e}^{-} + \cdot \dot{\mathbf{C}} \cdot \dot{\mathbf{C}} \cdot \mathbf{OH} \implies \begin{bmatrix} \cdot \dot{\mathbf{C}} \cdot \dot{\mathbf{C}} - \mathbf{OH} \end{bmatrix}^{*} \implies \begin{bmatrix} \beta & \alpha \\ \dot{\mathbf{C}} \cdot \dot{\mathbf{C}} - \dot{\mathbf{C}} \end{bmatrix} \mathbf{OH} + \dot{\mathbf{H}}$$

Abbildung 5.10: Ein einfaches Bild der Bildung des Hydroxyalkyl-Radikals in Ethanol durch Anregung oder Ionisation des Moleküls, gefolgt von der Emission eines Protons oder Deuterons.

Auch die in den anderen teildeuterierten Ethanolen gemessenen ESR-Linien unterstützen das Bild dieses Radikal-Typs: Die komplett rumpf-protonierten Ethanole zeigen ein Quintett durch Wechselwirkung mit den 4 verbliebenen Protonen (Abb. B.2 (a)), die an der  $\alpha$ -Position deuterierten ein Quartett durch Wechselwirkung mit den drei Methylprotonen, die in Ethanol die  $\beta$ -Position einnehmen (Abb B.2 (b)).

Das Signal des perdeuterierten Ethanols (Abb. 5.9) zeigt noch eine weitere Eigenheit in Form einer schmalen, zentralen Linie, die verschwindet, wenn man die Probe nach der Bestrahlung dem Tageslicht oder auch dem Licht einer Glühlampe für wenige Minuten aussetzt. Die Strukturlosigkeit der Resonanz widerspricht der Vermutung, daß es sich hierbei um die abgestoßenen Deuteronen handeln könnte. Diese müßten ein deutliches Triplett durch HFS-Wechselwirkung mit dem Deuteriumkern verursachen.<sup>14</sup> Vielmehr hat man es aller Wahrscheinlichkeit nach mit quasifreien, in

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Gleichberechtigt bedeutet in diesem Zusammenhang, daß sich das ungepaarte Elektron mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit an den Positionen der jeweiligen Kerne aufhält.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Hier und im folgenden werden der Konvention entsprechend die Kohlenstoffatome und die an ihnen gebundenen Protonen bzw. Deuteronen von der Alkyl-Gruppe an mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  usw. durchnumeriert. Manche Autoren dagegen bezeichnen das die Fehlstelle enthaltende Kohlenstoffatom als den  $\alpha$ -Kohlenstoff, wobei dies eigentlich nur bei langen CH<sub>2</sub>-Ketten sinnvoll ist.

 $<sup>^{14}</sup>$ Als einziges der bestrahlten Targetmaterialien zeigt die kristalline Ammoniak-Matrix die Fähigkeit, abgestoßene Protonen bzw. Deuteronen in geringem Ausmaß bei 77 K zu stabilisieren.

Potentialmulden des Festkörpers eingefangenen Elektronen zu tun (Solvated Elektrons).<sup>15</sup> Hierfür spricht neben der leichten Zerstörbarkeit dieser Zentren schon durch sichtbares Licht (was eine schwache Bindung vermuten läßt) die Tatsache, daß ihr Auftreten nicht nur vom betrachteten Alkohol, sondern auch von dessen Deuterierungsgrad abhängt. Die mit einer Färbung des Materials einhergehenden Zentren bevorzugen die Matrizen der kürzeren Alkohole und hierunter diejenigen mit einem besonders hohe Deuteronen-Gehalt. Ihre Anwesenheit hat aber kaum Auswirkungen auf die erreichbare Kernspin-Polarisation. Ursachen hierfür mögen die verhältnismäßig geringe Konzentration und die schwache Spin-Gitter-Kopplung sein, eine Vermutung, die auf der Schmalheit und der Symmetrie dieser Resonanz beruht.

#### Die Methanole:

Auch im Fall der Methanol-Verbindungen  $CH_3OH(D)$  ist die Struktur des entstehenden Defekts leicht aus den ESR-Spektren zu entnehmen (Abb. B.1 (a)). Hier wird ein Proton aus der Methyl-Gruppe entfernt und man erhält n + 1 = 3 Hyperfein-Linien, die allerdings eine recht starke Anisotropie, sowohl der Hyperfein-Kopplung als auch des g-Faktors, aufweisen. Insbesonderere letztere bereitet Schwierigkeiten bei der Interpretation der Signale der methyl-deuterierten Methanole. Hier ist die Hyperfein-Kopplung schwach, und der anisotrope g-Faktor beeinflußt die Signalform so stark, daß sogar mehr als die für das Fehlen eines Deuterons erlaubten 2n + 1 = 5 Linien zu beobachten sind. Dennoch spricht einiges für die Richtigkeit der Methyl-Fehlstelle auch in diesem Fall: Beispielsweise besagt die Abwesenheit eines Wasserstoff-Dubletts im Spektrum des CHD<sub>2</sub>OD, daß in jedem Fall das eine vorhandene Methyl-Proton abgestoßen wird.<sup>16</sup> Andererseits legt die Ähnlichkeit der globalen Linienform aller drei Substanzen in Abb. B.1 (b) die Vermutung nahe, daß diese vom selben Fehlstellen-Typ verursacht wird. Die spezifischen Unterschiede lassen sich auf die verbreiternde Wirkung der Protonen zurückführen, die entweder als Hydroxyl-Proton am selben oder als Methyl-Proton am Nachbarmolekül vorhanden sind.

#### Die Propanole und Butanole:

Infolge der steigenden Kettenlänge und der damit verbundenen größeren Anzahl möglicher Positionen, an denen Bindungen aufgebrochen werden können, steigt die Wahrscheinlichkeit der Bildung verschiedener Radikal-Typen. Dennoch kann auch hier das Hydroxyalkyl-Radikal als dasjenige verantwortlich gemacht werden, das die Mehrzahl der beobachteten Spektren bestimmt. Wie im Fall des Ethanols lassen sich die ESR-Linien derjenigen Substanzen sofort und zweifelsfrei diesem Radikal zuordnen, die bis auf ihre  $\alpha$ -Positionen vollständig deuteriert sind. Sowohl das CD<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH als auch das CD<sub>3</sub>(CD<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH zeigt das typische Wasserstoff-Dublett des einen, verbliebenen  $\alpha$ -Protons (Abbildungen B.4 (b) und B.6 (b)). Die Richtigkeit dieser Interpretation wird noch deutlicher, wenn man z.B. für Propanol das Verhalten der Spektren mit steigendem Deuterierungsgrad verfolgt. Abbildung B.4 (a) zeigt die Linien des vollständig protonierten und des methyl-deuterierten Propanols, wobei sich beide durch ein nahezu identisches Quintett auszeichnen. Hieraus zieht man den Schluß, daß die Methylgruppe nicht in die HFS involviert ist. Erst die Ersetzung der  $\beta$ -Protonen durch Deuteronen ergibt das völlig veränderte Spektrum der Abb. B.4 (b). Da das ungepaarte Elektron einer derartigen Fehlstelle immer mit den Protonen (Deuteronen) der nächstbenachbarten Koh-

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Eingehende Untersuchungen dieses paramagnetischen Zentrums finden sich in [CH63] und [CH64].

 $<sup>^{16}</sup>$ Solche Isotopie-Effekte werden auch bei den weiter unten zu besprechenden längerkettigen Alkoholen beobachtet.

lenstoffatome wechselwirkt, bedeutet auch dieser Vergleich, daß sich die Fehlstelle am  $\alpha$ -Kohlenstoff befinden muß. Die gleiche Argumentation ist auf das entsprechende Verhalten der Butanol-Spektren anwendbar. Hier zeigen ebenfalls die Spektren der bis zum  $\gamma$ -Kohlenstoff deuterierten Substanzen das prominente Quintett,<sup>17</sup> während die zusätzliche Deuterierung des  $\beta$ -Kohlenstoffs wie im Propanol und Ethanol das Wasserstoff-Dublett hervorbringt. Die Form eines Quintetts in den  $\alpha$ - und  $\beta$ -protonierten Propanolen und Butanolen ist nur dann mit dem Hydroxyalkyl-Radikal, wie es für Butanol in Abb. 5.11 gezeigt ist, verträglich, wenn man annimmt, daß die drei beteiligten Protonen keine gleichberechtigte Hyperfein-Kopplung aufweisen.

$$= \bigcup_{\substack{\delta \\ I}}^{I} - \bigcup_{\gamma}^{I} - \begin{bmatrix} I & & \\ & \\ & \\ &$$

Abbildung 5.11: Das Hydroxyalkyl-Radikal in n-Butanol

In der Tat konnte von Boyarchuk und Buben [BB61] nachgewiesen werden, daß die Kopplung der beiden  $\beta$ -Protonen zum ungepaarten Elektron stark unterschiedlich ist, solange eine interne Rotation um die  $C_{\alpha} - C_{\beta}$  Bindungsachse unterdrückt ist. Die Autoren untersuchten die ESR-Spektren von in MgCl<sub>2</sub> stabilisiertem, elektronenbestrahltem n-Propanol unter verschiedenen Temperaturen und beobachteten eine Umwandlung des Quintetts (-150°C) zu einem Quartett (-90°C).

Durch die bei erhöhter Temperatur einsetzende Rotation werden die beiden  $\beta$ -Protonen äquivalent, so daß das Spektrum dann zusammen mit dem  $\alpha$ -Proton n+1 = 4 Linien enthält. Die Kopplungen für den Fall behinderter Rotation werden in [RT74] mit  $a_{\alpha}^{H} \simeq 20 G$ ,  $a_{\beta 1}^{H} \simeq 20 G$  und  $a_{\beta 2}^{H} \simeq 40 G$ angegeben.

Komplementär zu obiger Betrachtung ist das Studium der Auswirkungen einer von der Alkyl-Gruppe ausgehenden Deuterierung auf die Spektren. Die entsprechende Abfolge zeigen die Abbildungen B.5(a) und (b) für die Propanole und die Abbildungen B.7(a) und (b) für die Butanole. Die Spektren des CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHDOH und des CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>OH werden von einem Quartett dominiert, dessen Herkunft sich aus der Interpretation des oben diskutierten Quintetts zwanglos ergibt. Durch die Deuterierung der Alkyl-Gruppe sind es nur die beiden  $\beta$ -Protonen, die eine deutliche HFS verursachen können. Mit den obigen Werten für die Kopplungskonstanten ergibt sich ein Quartett als Dublett eines Dubletts. Beide Spektren zeigen aber jeweils noch eine andere Struktur. Im Fall des CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHDOH kann diese recht einfach auf das bekannte Quintett zurückgeführt werden, welches man erwartet, wenn anstelle des Protons das Deuteron am  $C_{\alpha}$  entfernt wird. Sowohl die beiden Satelliten-Linien als auch die Verzerrung des Zentralbereichs im Spektrums des CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>OH können aber nur durch eine zusätzlich vorhandene, paramagnetische Spezies erklärt werden. Ähnliche Abweichungen vom Bild des reinen Hydroxyalkyl-Radikals zeigen auch die Butanol-Spektren in Abb. B.7 (a). Der innere Bereich der ESR-Linie des  $CH_3(CH_2)_2CD_2OH$  kann zwar wiederum mit dem erwarteten Quartett beschrieben werden, die beiden äußersten Linien legen aber auch hier wie im Fall des alkyl-deuterierten Propanols – die Annahme eines zusätzliches Sextetts nahe.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>Dieses wird in den direkt nach der Bestrahlung ausgemessenen Proben durch eine zusätzliche Struktur überlagert, bei der es sich möglicherweise um ein Septett handelt. Diese zerfällt jedoch in Zeiträumen von mehreren Stunden bis Tagen in das aus dem Propanol bekannte Quintett. Diese gealterten Spektren sind in Abb. B.6 (a) grau eingezeichnet.

Dieses und das in Abb. B.7 (a) folgende Spektrum des  $CH_3CH_2(CD_2)_2OH$  (sowie das entsprechende des Propanols  $CH_3CH_2CD_2OH$ ) zeigen nun deutlich den schon erwähnten Isotopie-Effekt in Form einer unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit für die Freisetzung eines Protons bzw. eines Deuterons am gleichen Kohlenstoffatom: Während es im Falle einer protonierten Alkyl-Gruppe nahezu ausschließlich dort zu einer Fehlstelle kommt,<sup>18</sup> ist die Wahrscheinlichleit für dessen Bildung unter Emission eines Deuterons so stark reduziert, daß sich das Molekül in manchen Fällen auch über die Freisetzung eines Protons an einer anderen Position abregt.<sup>19</sup> Trotz dieser Komplikationen erkennt man in  $CH_3CH_2(CD_2)_2OH$  schon die Zentrallinie, die das Hydroxyalkyl-Radikal in seiner deuterierten Umgebung verursacht.<sup>20</sup> Bei weiter steigendem Deuterierungsgrad wird die Situation wieder einfacher, da immer weniger Protonen vorhanden sind, die mit den Alkyl-Deuteronen konkurrieren können, so daß das Spektrum des methyl-protonierten Butanols (Abb. B.7 (a) und (b)) schon sehr dem des perdeuterierten ähnelt.

#### Fazit:

Aufgrund der großen Zahl der an der HFS beteiligten Kerne und der damit verbundenen Menge anzupassender Parameter ist es nicht möglich, die Spektren der strahleninduzierten Radikale in n-Butanol mit Hilfe von Simulationen vollständig zu erfassen. Man ist daher auf den Vergleich der ESR-Linien von anderen Alkoholen und ihrer (teil-) deuterierten Varianten angewiesen, um Struktur und Position der erzeugten Fehlstelle(n) zu klären. Hierbei hat sich insbesondere das Studium des n-Propanols als nützlich erwiesen, da es der kürzeste und somit einfachste Alkohol ist, der aufgrund der Anwesenheit eines (-CH<sub>2</sub>-) Kettenglieds zwischen Methyl- und Alkyl-Gruppe Ähnlichkeit mit dem Butanol besitzt. Die mit Abstand stärksten in den Propanol-Spektren sichtbaren Strukturen sind in Einklang mit der Hypothese des Hydroxyalkyl-Radikals, welches in Übereinstimmung mit dem Experiment zwei unterschiedlich starke Kopplungen zu den am  $\beta$ -Kohlenstoff gebundenen Protonen bzw. Deuteronen aufweist. Die schon in den Propanolen ansatzweise sichtbare Abhängigkeit der strahlenchemischen Vorgänge von der Isotopenzusammensetzung führt in den  $\alpha$ - und  $\beta$ -deuterierten Butanolen zur Bildung mindestens einer weiteren paramagnetischen Spezies in Form einer Proton-Fehlstelle. Dieser Isotopie-Effekt sollte jedoch in den vollständig deuterierten Substanzen keine Rolle mehr spielen. Abbildung 5.12 erlaubt nocheinmal den direkten Vergleich der ESR-Signale der perdeuterierten sowie der 'rumpf'-deuterierten Propanole und Butanole, wobei die Ähnlichkeit letzterer besonders deutlich wird. Unterschiede in den Spektren von Propanol und Butanol aufgrund eventuell geringfügig verschiedener HFS-Kopplungen des Hydroxyalkyl-Radikals werden durch die Anwesenheit des Hydroxyl-Protons egalisiert.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>Die Bindung eines Protons bzw. Deuterons am  $C_{\alpha}$  ist die schwächste unter allen C – H(D)- Bindungen im Alkohol, die des Hydroxyl-Protons (-Deuterons) die stärkste.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>Allerdings ist auch nicht auszuschließen, daß der Isotopie-Effekt eher von unterschiedlichen Abstraktionswahrscheinlichkeiten für Protonen und Deuteronen in sekundären Reaktionen herrührt.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>Die Satelliten-Linien sind zudem mit einer Zerfallszeit in der Größenordnung von Stunden instabil.



Abbildung 5.12: ESR-Signale des  $CD_3(CD_2)_2OH(D)$  und des  $CD_3(CD_2)_3OH(D)$  im direkten Vergleich.

#### 5.3.2 Die Polarisationsergebnisse und ihre Deutung

Perdeuteriertes, in der beschriebenen Weise mit 1 und  $2 \cdot 10^{19} e^{\uparrow}/g$  strahlendotiertes n-Butanol-d10 wurde sowohl bei 1 K und 2.5 T als auch im Dilutionkryostat bei rund 100 mK und 2.5 bzw. 5.0 Tpolarisiert. Schon die Messungen bei 1 K im <sup>4</sup>He-Verdampferkryostat erbrachten in der schwächer dotierten Probe mit rund 13% und in der stärker dotierten mit rund 10% deutlich höhere Maximalpolarisationen, als man sie unter diesen Verhältnissen von chemisch dotiertem n-Butanol-d10 kennt. Die bei tiefen Temperaturen im <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-Dilutionkryostat erreichten Deuteron-Polarisationen sind in Abhängigkeit vom verwendeten Magnetfeld in Abb. 5.13 zusammengestellt. Vergleicht man dies mit den in Abb. 5.2 dargestellten Ergebnissen im chemisch dotierten Material, so fallen zum einen die im Fall der Strahlendotierung deutlich höheren Maximalpolarisationen und zum anderen ihre völlig unterschiedliche Abhängigkeit vom verwendeten Magnetfeld auf. Die hier mit dem Feld ansteigenden Polarisationen lassen darauf schließen, daß die von der Spintemperatur-Theorie geforderten spektralen Diffusionsprozesse zumindest bis zu einem Magnetfeldwert von 5T erhalten bleiben. In diesem Zusammenhang ist es interessant,  $da\beta$  – wie auch im <sup>6</sup>LiD beobachtet – bei tiefen Temperaturen die stärkere Dotierung, bei höheren Temperaturen die schwächere Dotierung von Vorteil zu sein scheint. Dieser Effekt kann im Rahmen der Spintemperatur-Theorie durch die mit sinkender Temperatur kleiner werdende Wärmekapazität des elektronischen Dipolreservoirs erklärt werden. Durch eine stärkere Dotierung sollte es dagegen möglich sein, diesen Wärmekapazitätsverlust auszugleichen.



Abbildung 5.13: Abhängigkeit der maximalen Deuteron-Polarisation in strahlendotiertem n-Butanol-d10 vom verwendeten Magnetfeld bei einer Temperatur von ca 100 mK. Eine 'Standardkonzentration' entspricht einer Radikaldichte von  $2 \cdot 10^{19}/g$  (aus [Har02]).



Abbildung 5.14: Frequenzkurve des bestrahlten n-Butanol-d10 bei 2.5 T und 1 K

Um eine grobe Abschätzung für die g-Anisotropie des strahleninduzierten Radikals zu erhalten, kann man die Frequenzkurve, also das Verhalten der Polarisation als Funktion der HF-Frequenz, heranziehen. Ihre Breite, die man aus Abb. 5.14 zu etwa 150 MHzentnimmt, stellt eine obere Grenze für die Breite der ESR-Linie dar. Aus den Messungen im X-Band erhält man den HFS-Anteil zur ESR-Linienbreite  $2\sigma \simeq 1.2 \, mT \stackrel{\circ}{=} 33.6 \, MHz$ . Hieraus folgert man, daß auch die Breite des strahleninduzierten Radikals bei hohen Magnetfeldern durch einen anisotropen g-Faktor bestimmt wird, der allerdings mit

$$f = \frac{\Delta g}{\overline{g}} = \frac{2D}{\omega_S} < 2 \cdot 10^{-3}$$

im Verhältnis zu den g-Anisotropien der chemischen Radikale deutlich geringer ausfällt. In den ersten drei Spalten von Tabelle 5.2 sind die den jeweiligen Polarisationen entsprechenden Kern-Boltzmann-Faktoren  $\beta \omega_I$  aufgelistet. Die Verhältnisse dieser Faktoren für den jeweiligen Übergang von 2.5 nach 5.0T liegen mit rund 1.2 für die schwächer dotierte Probe und mit rund 1.4 für die stärker dotierte beide deutlich unter 2, dem von der Spintemperatur-Theorie für eine mit dem Magnetfeld anwachsende ESR-Linienbreite vorhergesagten Wert. In diesem Fall gilt  $\beta \equiv konst$ , so daß  $\beta \omega_I$  wegen  $\omega_I \sim B$  linear mit dem Magnetfeld ansteigen sollte (siehe Abschnitt 4.3).

$eta \omega_I$	2.0T	2.5T	5.0T	5T/2.5T	$\beta_5/\beta_{2.5}$
Probe 1	0.56	0.84	1.02	1.21	0.6
Probe 3	_	0.96	1.36	1.42	0.7

Tabelle 5.2: Kern-Boltzmann-Faktoren  $\beta \omega_I$  für die in Abb. 5.13 dargestellten Polarisationen.

Das unterproportionale Verhalten des Kern-Boltzmannfaktors deutet somit auf eine Reduktion der inversen Spin-Spin-Temperatur mit von 2.5 auf 5*T* ansteigendem Magnetfeld hin. Die entsprechenden Verhältnisse  $\beta(5T)/\beta(2.5T)$  sind in der letzten Spalte von Tab. 5.2 angegeben.

Vor dem Hintergrund des bisher entwickelten theoretischen Bildes scheinen damit auch die Polarisations-Eigenschaften des strahlendotierten, perdeuterierten Butanols von der die Spinpakete trennenden Wirkung einer anisotropen Zeemanwechselwirkung betroffen zu sein. Um in dieser wichtigen Frage mehr Klarheit zu schaffen, ist es unbedingt notwendig, die experimentelle Datenlage zu verbessern. Insbesondere wäre es interessant, die Magnetfeldabhängigkeit zu noch höheren Feldern hin zu vermessen, bei denen man schließlich auch in den strahlendotierten Proben eine Verringerung der erreichbaren Polarisationen erwartet. Unabhängig davon existieren aber schon auf Grundlage der bisherigen Untersuchungen weitere Hinweise darauf, daß sich dieses für teilchenphysikalische Experimente so wichtige Targetmaterial in der Tat in Übereinstimmung mit der Spintemperatur-Theorie verhält:

- 1. Die Beobachtung, daß die Verringerung der inversen Spintemperatur in Probe 1 stärker als in Probe 3 ausfällt, mag ihre Erklärung wiederum in der die spektralen Diffusionsprozesse unterstützenden Wirkung einer höheren Radikalkonzentration finden. Hierdurch wird die dipolare Wärmekapazität vergrößert, und das 'Abreißen' des thermischen Kontakts der einzelnen Spinpakete in Richtung höherer Magnetfelder verlagert.
- Für die Tatsache, daß das strahlendotierte n-Butanol-d10 eine so massiv höhere Deuteron-Polarisation liefert als das chemisch dotierte, kann die – auch absolut gesehen – deutlich geringere Linienbreite des durch Bestrahlung erzeugten paramagnetischen Zentrums verantwortlich gemacht werden.

Abschließend sollte betont werden, daß die im Rahmen der Dissertation [Har02] hergestellten strahlendotierten Proben zunächst nur der Klärung der Magnetfeldabhängigkeit des chemisch dotierten Materials dienten, und somit noch keine systematischen Studien im Hinblick auf die Optimierung dieses neuartigen Präparationsverfahrens angestellt worden sind. Sollte sich die obige Interpretation des konzentrationsabhängigen Polarisationszuwachses mit steigendem Magnetfeld bewahrheiten, so kann unter Verwendung höherer Radikalkonzentrationen durchaus mit einer weiteren Steigerung der erreichbaren Deuteron-Polarisation insbesondere bei hohen Magnetfeldern gerechnet werden. Eine solche Konzentrationserhöhung würde gleichzeitig die recht langen Polarisationsaufbauzeiten, die in den bisher untersuchten Proben gemessen wurden, verringern. Weiterhin erscheint es lohnend, auch die kürzeren perdeuterierten Alkohole in strahlendotierter Form auf ihre Verwendbarkeit als polarisierbare Targetmaterialien hin zu prüfen. Insbesondere das Ethanol-d6 erscheint hier interessant, da sein X-Band-Spektrum die geringste Unsymmetrie aller untersuchten perdeuterierten Alkohole aufweist, und es damit vermutlich auch die geringste g-Faktor-Anisotropie besitzt. Der um 3% (relativ) kleinere Dilutionfaktor von Ethanol-d6 gegenüber Butanol-d10 kann gegenüber einer möglicherweise höheren Polarisation vernachlässigt werden.

# 5.4 Strahlendotiertes Polyethylen und weitere Projekte

#### Polyethylen

Ermutigt durch die Resultate im strahlendotierten Butanol wurde diese Präparationsmethode auch auf Polyethylen ausgedehnt, da zu erwarten war, daß sich dieses Material strahlenchemisch sehr ähnlich zu den Alkoholen verhalten würde. Vom Standpunkt des polarisierten Targets gesehen bieten langkettigen Kohlenwasserstoffe, da sie sich bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand befinden, den großen Vorteil einer fast beliebigen Formbarkeit, so daß auch ungewöhnliche Targetgeometrien realisierbar sind. Es ist zudem nicht ausgeschlossen, daß durch Strahlendotierung in einem Festkörper paramagnetische Fehlstellen erzeugbar sind, die bei Raumtemperatur zumindest eine lange Lebensdauer besitzen.

Die ersten erfolgreichen Anstrengungen, Polyethylen zu polarisieren, gehen auf Untersuchungen am Paul Scherrer Institut (Schweiz) Mitte der 90er Jahre zurück [vdB96]. Proton-Polarisationen von rund 60% konnten in dünnen Polyethylen-Folien unter Verwendung eines Dilutionkryostat sowie eines Magnetfelds von 2.5 T erreicht werden. Die Dotierung mit paramagnetischen Zentren wurde hierbei durch eine bei erhöhten Temperaturen forcierte Diffusion von TEMPO-Radikalmolekülen in die verwendeten 70  $\mu m$  dicken Folien erreicht. In deuteriertem Polyethylen konnte mit Hilfe dieser Technik unter gleichen Bedingungen eine Deuteron-Polarisation von 10% erzeugt werden [vdB95]. Um die Einschränkung auf Folien zu umgehen, die nach der Dotierung gepresst werden müssen, um Material höherer Schichtdicke zu erhalten, wurde ein anderes chemisches Dotierungsverfahren entwickelt, bei welchem TEMPO und Polyethylen geringer Dichte zunächst in Toluen gelöst wird, welches man danach verdampfen läßt [vdB99]. Die so entstehenden, dotierten CH<sub>2</sub>-Platten lassen sich durch Erwärmen über den Schmelzpunkt des Materials in beliebige Formen bringen. Die erreichbare Proton-Polarisation unter o.g. Bedingungen beträgt hier bis zu 75%. Die Autoren geben jedoch als Nachteile dieses Verfahrens eine mangelnde Reproduzierbarkeit der Polarisationsergebnisse und eine fehlende Alterungsbeständigkeit des dotierten Materials an. Unabhängig von den in Bochum stattfindenden Entwicklungen wurden an der Universität von Nagoya ebenfalls Anstrengungen unternommen, die zum Ziel hatten, in deuteriertem Polyethylen eine geeignete Dotierung mit Hilfe ionisierender Strahlung herbeizuführen [Dou99]. Es wird über eine Deuteron-Polarisation von 18 % bei einer Temperatur von 0.44 K und einem Magnetfeld von 2.5 T berichtet, ein Wert der angesichts der recht hohen Temperatur sehr ermutigend erscheint.

Im Rahmen der Butanol-Präparationen am Bonner 20 MeV-Linac wurden versuchsweise wenige Gramm des in Form von flachen Pillen mit ca. 5 mm Durchmesser vorliegenden protonierten Polyethylens der Firma Aldrich<sup>21</sup> bei einer Temperatur von 90 K bestrahlt. Die Radikalerzeugung bei dieser Temperatur besitzt eine im Vergleich zu den Alkoholen etwa gleich hohe Effizienz, so daß bei einer Intensität von  $10^{13} e^{-}/cm^{2}s$  eine Exposition für wenige Minuten ausreicht, um die geforderte Radikaldichte von  $10^{17} e^{\uparrow}/g$  zu erreichen. Die graue Kurve in Abb. 5.15 zeigt das so erzeugte Radikal, dessen Hauptstruktur aus sechs Linien mit einer mittleren Aufspaltung von 3.2 mT besteht. Diese Struktur ist in der Literatur mehrfach beschrieben<sup>22</sup> und wurde als das Alkyl-Radikal (-CH<sub>2</sub>-ĊH-CH<sub>2</sub>-), d.h. als eine Proton-Fehlstelle in der CH<sub>2</sub>-Kette identifiziert, wobei eine genaue Analyse der Spektren [Law60] sowie die Beobachtung von Resonanzen mit  $\Delta M = 2$  [Iwa69] nahelegen, daß

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>Katalognr. 18,190-0, Kettenlänge  $\simeq 125000$ , Dichte  $0.950 \, g/cm^3$ .

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>Siehe hierzu z.B. [Gor80] S.414 sowie die Literaturhinweise darin.



dieses Radikal bevorzugt paarweise an benachbarten Ketten auftritt.

Abbildung 5.15: X-Band-Spektrum des elektronenbestrahlten Polyethylens. Die graue Kurve zeigt das bei 90 K, die schwarze Kurve das bei Raumtemperatur erzeugte Radikal.

Die sechs Haupt-Linien des Spektrums ergeben sich durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit einem  $\alpha$ - und vier  $\beta$ -Protonen mit den Hyperfeinkonstanten [Iwa69]

 $a_{\alpha} = 23 G$  und  $a_{\beta} = 31 - 33 G$ 

Ein Polarisationstest dieser ersten Probe bei 1 K und 2.5 T erbrachte einen Wert von  $\pm 10\%$ , wobei die Aufbauzeit (63% des Maximums) außerordentlich kurze 3.5 min betrug, ein Wert, der eine zu hohe Radikalkonzentration vermuten läßt. Um die Temperaturstabilität des bei 90 K erzeugten Radikals zu testen, wurde das Material kurzzeitig auf Raumtemperatur gebracht und danach erneut im ESR-Spektrometer vermessen. Die starke Resonanz des hochkonzentrierten Alkyl-Radikals war gänzlich verschwunden und hatte einer neuen, aber viel schwächeren Struktur, die in Abb. 5.15 in Form der schwarzen Kurve gezeigt ist, Platz gemacht. Die Identifikation dieser über Tage bei Raumtemperatur stabilen Resonanz, welche entweder das Endprodukt des zerfallenen Alkyl-Radikals darstellt oder bei der 90 K-Bestrahlung zu geringen Anteilen mitproduziert wird, ist nicht so eindeutig wie die des Alkyl-Radikals. Während in [Law60] hierfür die Struktur –CH<sub>2</sub>– H<sub>2</sub>C·|·CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(Kettenaufbruch) vorgeschlagen wird, kommen andere Autoren zu dem Schluß, daß es sich um das Allyl-Radikal handelt [Ohn65], dessen chemische Struktur zusammen mit der des Alkyl-Radikals in Abb. 5.16 dargestellt ist. Die Existenz eines nahezu raumtemperatur-stabilen paramagnetischen Zentrums warf die Frage auf, ob dieses, falls in höheren Konzentrationen erzeugbar, für Polarisationszwecke einsetzbar ist. Um speziell dieses paramagnetische Zentrum zu züchten, wurden mehrstündige Bestrahlungen bei  $0^{\circ}C$  (Kühlung durch Eiswasser) unternommen, die jedoch zeigten, daß die entsprechende Wachstumskurve bei Konzentrationen jenseits von einige  $10^{18}e^{\uparrow}/g$  schnell absättigt.

$$\cdots = \bigcup_{\substack{\gamma \\ i}} \bigcup_{\substack{\beta \\ i}} \bigcup_{\beta \\ i} \bigcup_{\beta \\ i} \bigcup_{\beta \\ i} \bigcup_{\beta \\ i} \bigcup_{\gamma \\ i} \bigcup_{\beta \\ i} \bigcup_{\beta \\ i} \bigcup_{\gamma \\ i} \bigcup_{\beta \\ i} \bigcup_{\beta \\ i} \bigcup_{\gamma \\ i} \bigcup_{\beta \\ i} \bigcup_{i$$

Abbildung 5.16: Alkyl-Radikal (links) und Allyl-Radikal (rechts) im stahlendotierten Polyethylen

Die höchste Spindichte, die so erzeugt werden konnte, lag bei etwa  $4 \cdot 10^{18} e^{\uparrow}/g$ . Dennoch wurde die so dotierte Probe ebenfalls einem Polarisationstest im Verdampferkryostat bei 1 K und 2.5 T unterzogen. Dieses Experiment wurde nach ca. eineinhalb Stunden bei einer Polarisation von etwa 4 % wegen einer sich abzeichnenden extrem langen Aufbauzeit von über fünf Stunden abgebrochen. Ein Exponentialfit der Aufbaukurve ergab jedoch eine extrapolierte Endpolarisation von 15 %, welche einen recht hohen Wert unter den erwähnten Bedingungen darstellt. Berücksichtigt man ferner die verhältnismäßig geringe Radikal-Konzentration, so ist dieses Ergebniss sogar als sehr erfolgversprechend zu werten. Es wurde daraufhin ein weiterer Bestrahlungsversuch bei einer Temperatur von 185 K unternommen, in dem das Material über einen Zeitraum 13 h einer Gesamtdosis von ca.  $2 \cdot 10^{17} e^{-}/cm^{2}$  ausgesetzt war. Das in Abb. 5.17 mit 'Original' bezeichnete Spektrum entspricht diesem so präparierten Material, deren Spindichte bei  $2 - 3 \cdot 10^{20} e^{\uparrow}/cm^{3}$  liegt.



Abbildung 5.17: X-Band-ESR des bei einer Temperatur von 185 K bestrahlten langekettigen  $CH_2$  direkt nach der Bestrahlung ('Original') und nach einer Temperierung von 1 h bei Raumtemperatur. Das Inlet zeigt die beiden Phasen des Radikal-Zerfalls bei Raumtemperatur.

Durch eine Lagerung für wenige Minuten bei Raumtemperatur sinkt die Konzentration zunächst schnell auf etwa  $6 \cdot 10^{19} e^{\uparrow}/cm^3$ , wobei der Vorgang der Erwärmung von einem hörbaren 'Knistern', d.h. dem Abbau starker interner Spannungen begleitet wird. Wahrscheinlich wird hierbei der während der Bestrahlung in größeren Mengen anfallende Wasserstoff freigesetzt. Während dieser Zeit ändert sich das ESR-Spektrum und hat, nachdem 'Phase 1' des schnellen Zerfalls abgeschlossen ist, eine Form angenommen, die sich auch durch anhaltendes Temperieren kaum mehr ändert. Das Absorptionssignal besitzt nun, bis auf eine deutlich geringere Auflösung, die durch die höhere Konzentration bedingt ist, eine starke Ähnlichkeit mit der Struktur, die man durch die oben erwähnte Bestrahlung unter Eiswasser erhält. Beide Spektren können mit Ausnahme des zentralen Singuletts<sup>23</sup> (Pfeil in Abb. 5.17) mit großer Wahrscheinlichkeit dem gleichen Radikal zugeordnet werden. Die 'Phase 2' des Zerfalls ist mit einer Zeitkonstanten von 5 - 10% pro Tag wesentlich langsamer als Phase 1. Durch Bestrahlung im 'mittleren' Temperaturbereich ist es also möglich, in langkettigem Polyethylen ein zur dynamischen Kernspin-Polarisation nutzbares Radikal in hohen Konzentrationen zu erzeugen, das so stabil ist, daß die Beladung eines Targetkryostaten bei Raumtemperatur möglich wird, eine Eigenschaft, die in modernen, hochkomplizierten Targetaufbauten von großem Nutzen sein kann.

Obwohl gerade dieses paramagnetische Zentrum wegen seiner hohen Stabilität aber auch wegen einer (im Vergleich zu anderen protonierten Kohlenwasserstoffen) sehr schmalen ESR-Linie für die Zwecke des polarisierten Targets besonders geeignet zu sein scheint, ist man hierauf nicht angewiesen. Es liegt in Polyethylen die aussergewöhnliche Situation zweier polarisationsaktiver Radikale vor, deren jeweilige Erzeugung in einfacher Weise durch die Wahl der Bestrahlungstemperatur festgelegt werden kann. Auch die Untersuchungen, die bisher zur DNP des alkylradikal-dotierten Polyethylen durchgeführt wurden (siehe oben), lassen hoffen, hiermit eine echte Alternative zu den Alkoholen und Diolen als Targetmaterial für solche Experimente gefunden zu haben, in denen es auf einen unpolarisierten Hintergrund ankommt. Der große Vorteil des Polyethylens, der in der Möglichkeit einer beliebigen Formgebung besteht, kommt aber erst durch die Entwicklung einer reproduzierbaren Präparationsmethode richtig zum Tragen, die von der jeweiligen Form des Targets unabhängig ist. Alle Anzeichen sprechen dafür, daß diese Methode in der Strahlendotierung zu finden sein wird.

Konkrete zukünftige Pläne bestehen zum einen in Form weiterer Untersuchungen zur Kernspin-Polarisation mit Hilfe beider Radikale und dies insbesondere unter Verwendung eines Dilutionkryostaten. Im Hinblick auf die Entwicklung des deuterierten Polyethylens  $CD_2$  ist zunächst einmal das Problem der Herstellung fester Proben aus dem in diesem Fall nur in Pulverform erhältlichen Material anzugehen. Im weiteren wird zu untersuchen sein, inwieweit die gewonnenen Erkenntnisse über die Produkte der Strahlendotierung in  $CH_2$  auf den Fall des  $CD_2$  übertragbar sind.

#### Die Alkane

Der Einfluß schwererer, polarisierter Kerne auf die Targetasymmetrie kann in Experimenten hoher Projektilenergie meist dadurch berücksichtigt werden, daß man die Nukleonen in ihnen als quasifrei betrachtet, d.h. nicht zwischen diesen und den freien Nukleonen des Targets zu unterscheiden braucht. Hierzu ist es ausreichend, ihren Polarisationsgrad unter Annahme eines zuverlässigen Kernmodells sowie der Messung der betreffenden Kernpolarisation zu bestimmen. Bei kleineren Energien,

 $<sup>^{23}</sup>$ Nach [Ohn65] gehört dieses zum Polyenyl-Radikal –CH2–ĊH–(–CH=CH–) $_n$ –CH2–.
z.B. im typischen Mittelenergiebereich von wenigen GeV, spielt dagegen die Kernbindungsenergie eine nicht zu vernachlässigende Rolle, so daß es sogar in vielen Fällen Schwierigkeiten bereitet, die dem freien Neutron entsprechende Meßgröße aus der des Deuterons zu extrahieren. Man ist daher auf solche Targetmaterialien angewiesen, deren Moleküle sich aus Atomen mit spinfreien Kernen zusammensetzen. Um das Verhältnis der im Material enthaltenen freien zu den im Kern gebundenen Nukleonen möglichst hoch zu halten, kommen für den Aufbau des Molekül-Rumpfs nur Kohlenstoffatome als die nach <sup>4</sup>He leichtesten Atome mit spinfreiem Kern in Frage. Die wasserstoffreichsten Kohlenstoffverbindungen sind die Alkohole auf der einen und die Alkane auf der anderen Seite des asymptotischen Werts von 2/14, der durch die 'unendlich lange CH<sub>2</sub>-Kette' definierten ist (siehe Abb. 5.18).



Abbildung 5.18: Dilutionfaktoren der wasserstoffreichsten Kohlenstoffverbindungen. Die Asymptote bei 2/14 = 0.143 wird von der 'unendlich langen' CH<sub>2</sub>-Kette gebildet. Zum Vergleich ist auch der Wert von Ammoniak und der von Wassereis eingetragen.

Sehr verlockend erscheint natürlich auf den ersten Blick Methan mit einem Dilutionfaktor von 0.25%. Neben spezifischen Schwierigkeiten, die in diesem Material aufgrund der freien Rotation des Moleküls noch bei sehr tiefen Temperaturen entstehen [Bo68b] [Glä79], ist auch die Dotierung sehr aufwendig. Der Grund hierfür liegt in der sehr tiefen Verfestigungstemperatur von 90 K, die, obwohl oberhalb des Siedepunkt von flüssigem Stickstoff gelegen, eine 'in situ' Bestrahlung im Targetkryostat notwendig macht. Mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome gelangt man erst mit Butan in einen Temperaturbereich, der die einfache Verfestigung unter Verwendung flüssigem Stickstoffs erlaubt. Aufgrund ihres bei Raumtemperatur flüssigen Aggregatzustands wurden die ersten Alkan-Präparationsversuche mit n-Pentan bzw. Iso-Pentan durchgeführt.

Die bei Raumtemperatur flüssigen Alkane bergen allerdings gleich mehrere Schwierigkeiten im Hinblick auf eine erfolgreiche Präparation als polarisierbares Targetmaterial in sich:

- Es ist nicht möglich, aus jeweils einer spezifischen Substanz in üblicher Weise, d.h. durch Eintropfen in flüssigen Stickstoff, Gläser zu erzeugen. Anstelle transparenter Kugeln bilden sich mechanisch lockere polykristalline Gebilde ('Schneebälle'). Dieses Problem läßt sich zunächst dadurch umgehen, daß man mehrere Alkane oder aber auch verschiedene Isomere eines bestimmten Alkans<sup>24</sup> miteinander mischt.
- 2. Von den üblicherweise zur Dotierung verwendeten, chemischen Radikalen löst sich ausschließlich TEMPO in ausreichender Menge in den Alkanen, eine Eigenschaft, die auf die fehlende Polarität der Alkan-Moleküle zurückzuführen ist. Eine solche gefrorene TEMPO/Alkan-Lösung in hinreichender Konzentration zeigt jedoch in ESR-Untersuchungen eine inhomogene Radikal-Verteilung, d.h. eine Neigung der Radikal-Moleküle, sich aneinanderzulagern. So beobachtet man z.B. eine starke Zentrallinie im ESR-Spektrum, die wahrscheinlich auf Austausch-Wechselwirkung zweier eng benachbarter Elektronenspins zurückzuführen ist. Mit Hilfe sog. Halbfeld-ESR-Messungen ist es zudem möglich, eine Aussage über die vorliegenden Inter-Spin-Abstände zu gewinnen. Hier wird ausgenutzt, daß die Wahrscheinlichkeit eines simultanen Spinflips zweier Elektronen, die bei gegebener Frequenz beim halben nominalen Magnetfeld stattfinden, von der Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Spins und damit von ihrem gegenseitigen Abstand abhängt. Es zeigt sich, daß die Stärke dieser Halbfeldresonanz mit steigender Konzentration deutlich stärker zunimmt, als dies unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Fall sein dürfte. Proben, die auf diese Weise präpariert werden, zeigen unmeßbar kurze Kernspin-Relaxationszeiten, und keine Anzeichen für eine dynamische Polarisation.
- 3. Die unter 1. und 2. angesprochenen Probleme, das der Glasbildung und das der Radikal-Verteilung, lassen sich (zumindest teilweise) umgehen, wenn man das betreffende Alkan mit etwa 20% eines möglichst polaren Alkohols (z.B. Methanol) vesetzt. Hierdurch ist es möglich, fast völlig transparente Kugeln zu gewinnen und eine Radikalkonzentration in der gleichen Höhe, wie sie für die Alkohole gebräuchlich ist, zu verwenden. Polarisationsexperimente bei 1 K und 2.5 T ergaben Proton-Polarisationen von bis zu 15%, Werte, die nur geringfügig unter denen von chemisch dotiertem Butanol liegen. Tests im Dilutionkryostat bei tiefen Temperaturen offenbarten jedoch nach wie vor ein 'pathologisches' Verhalten in Form einer kurzen Kernspin-Relaxationszeit und einer verhältnismäßig geringen maximalen Proton-Polarisation von knapp 50%.

Diese Ergebnisse zeigen zwar einerseits, daß der Mechanismus der dynamischen Kernspin-Polarisation in diesen Alkan/Alkohol-Hybridsubstanzen recht effizient arbeitet, ihre Eigenschaften aber andererseits noch nicht vollständig verstanden sind. Vor dem Hintergrund der geschilderten Präparationsschwierigkeiten, deren Hauptursache das fehlenden Dipolmoment der Alkan-Moleküle ist, liegt es natürlich nahe, hierin auch den Grund für die noch unbefriedigenden Polarisationsresultate zu suchen. Andererseits ist es auch möglich, daß es sich hierbei um eine den Alkanen im festen Zustand inhärente Eigenschaft handelt, die nichts mit ihrer Präparation zu tun hat. Denkbar wären

 $<sup>^{24}</sup>$ Z.B. kann ein zwar nicht völlig transparenter, aber recht homogener Festkörper durch eine 1:1-Mischung von n-Pentan mit Neopentan erreicht werden.

z.B. Nullpunktsbewegungen bestimmter Molekülteile in Form von Rotationen oder Vibrationen, die durch die wenig rigide Struktur des Festkörpers bedingt sein könnten. Solche Bewegungen könnten zu einem von den Elektronen unabhängigen, starken Relaxationskanal für die Kernspins, d.h. zu einem goßen Leck-Faktor führen. Um in dieser Frage mehr Klarheit zu schaffen, ist es sinnvoll, die Methode der Strahlendotierung auch auf die Alkane anzuwenden. Hierdurch könnte eine eventuell nach wie vor bestehende inhomogene Verteilung der Radikale als Ursache ausgeschlossen werden.

#### Ursachen der Strahlenschädigung polarisierter Targetmaterialien

Dies ist ein Kapitel, daß trotz einiger bestimmte Materialien betreffender Studien noch ziemlich im Dunklen liegt. Die Entwicklungen moderner Beschleuniger im Mittelenergie-Bereich erlauben durch ihre hohe Strahlintensität und -güte die Messung auch kleinerer Effekte mit hoher Präzision. Um diesen Vorteil auch auf Experimente an polarisierten Targets übertragen zu können, werden strahlenresistente Targetmaterialien für den Bereich der Mittelenergie zukünftig immer wichtiger. Das aus o.g. Gründen bei diesen Energien bevorzugte Targetmaterial Butanol akzeptiert aber, gemessen an den 'Hochenergie-Targetmaterialien' Ammoniak und Lithiumdeuterid, in seiner chemisch dotierten Variante nur eine verhältnismäßig geringe Strahlendosis. In Tabelle 5.3 sind für diese drei Targetmaterialien die kritischen Strahlendosen zusammen mit denjenigen, die für eine Strahlendotierung notwendig sind, aufgelistet.

	Butanol	Ammoniak	$^{6}\mathrm{LiD}$
kritische Dosis $[10^{14} cm^{-2}]$	1	4	> 10
Dotierungsdosis $[10^{14} cm^{-2}]$	einige 10	1000	2000

Tabelle 5.3: Strahlenresistenz und Präparationsdosen der drei meistververwendeten polarisierbaren Targetmaterialien

Die hierin erkennbare Korrelation ist ein Hinweis darauf, daß die Erzeugung paramagnetischer Fehlstellen, die z.T. nur unter den tiefen Temperaturen eines Targetkryostaten stabil sein mögen, die physikalische Ursache der Strahlenschädigung darstellt. Hierfür spricht ebenso die Beobachtung, daß in allen drei Materialien die anfänglichen Maximalpolarisationen durch einen Annealing-Prozess, d.h. ein kurzzeitiges Aufwärmen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs, zurückgewonnen werden können. Kandidaten für solche tieftemperatur-stabilen Radikale sind im Gitter des Festkörpers eingebundene atomare Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome. Als einziges der gebräuchlichen Targetmaterialien zeigt Ammoniak die Fähigkeit, atomaren Wasserstoff bzw. atomares Deuterium schon bei der hohen Temperatur des flüssigen Stickstoffs zu stabilisieren (siehe Abb. 5.19). Während der Annealing-Prozess in Ammoniak und Lithiumdeuterid praktisch beliebig of wiederholt werden kann, treten in Butanol nach einiger dieser Zyklen irreparable Schäden auf, die darauf hindeuten, daß in diesem Material ein weiterer zu einer Strahlenschädigung führender Effekt existiert, der möglicherweise in der Zerstörung bzw. Deaktivierung der chemischen Radikale besteht.

Die zur Klärung dieser Fragestellungen prädestinierte Methode ist wiederum die ESR-Spektroskopie, mit der sowohl die Enstehung als auch die Zerstörung paramagnetischer Zentren studiert werden kann.



Abbildung 5.19: X-Band-Spektrum des elektronenbestrahlten  ${}^{14}NH_3$  bei 77 K zusammen mit dem im Gitter stabilisierten atomaren Wasserstoff. Das Inlet zeigt nocheinmal die H-Hochfeld-Resonanz in besserer Auflösung.

Ebenfalls noch ungeklärt – aber möglicherweise entscheidend für das Verständnis der Physik der Strahlenschädigung – ist die Ursache für die großen Unterschiede in den Erzeugungseffizienzen der paramagnetischen Fehlstellen, die in den einzelnen Materialien während des Dotierungsvorgangs festgestellt werden. Die bisherigen Beobachtungen sprechen für die These, daß Defekte mit deutlich höherer Wahrscheinlichkeit in den relativ komplexen organischen Molekülen entstehen, als dies in den bisher untersuchten anorganischen Substanzen der Fall ist.<sup>25</sup> In diesem Zusammenhang ist die Untersuchung von Wassereis als einziger Nicht-Kohlenwasserstoff mit leichten und spinfreien Hintergrundkernen von großem Interesse. Im Fall einer erfolgreichen Präparation könnte der Nachteil des kleineren Dilutionfaktors (siehe Abb. 5.18) durch eine weitaus höhere Strahlenresistenz aufgewogen werden. Hierzu wurden im Rahmen der Untersuchungen an Butanol auch die ersten Bestrahlungen von protoniertem und deuteriertem Wassereis bei 90 K unternommen. Abbildung 5.20 zeigt die erzeugten Zentren in H<sub>2</sub>O und in D<sub>2</sub>O, die den Hydroxyl-Radikalen ·OH bzw. ·OD zugeschrieben werden können. Nimmt man an, daß die in beiden Spektren präsente, schmale Zentrallinie einem g-Faktor nahe dem des freien Elektrons zuzuordnen ist, so lassen sich die Diagonalelemente des als axialsymmetrisch angenommenen g-Tensors zu

 $g_{\parallel} \simeq 2.058$  und  $g_{\perp} = 2.016$ 

abschätzen, was zu einer sehr starken g-Anisotropie  $\Delta g/\overline{g} \simeq 2 \cdot 10^{-2}$  entsprechend  $1.4 \, GHz$  bei  $2.5 \, T$  führt. Eine derart hohe g-Anisotropie bedeutet, daß Wassereis in polykristalliner bzw. amor-

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup>Die in etwa gleiche Radikaldichte, die in allen untersuchten Alkoholen nach einer festen Strahlendosis, gemessen wurde spricht dafür, daß jeder primäre Anregungs- bzw. Ionisationsvorgang die Bildung einer paramagnetischen Fehlstelle zur Folge hat.

pher Form mit diesem Radikal kaum zu einem ausreichenden Grad zu polarisieren sein wird. In Einkristallen jedoch erhält man in diesem Fall zwei bis drei diskrete Übergangsenergien, die je nach Kristallorientierung für den DNP-Prozess genutzt werden können. Neben diesem Ansatz ist es selbstverständlich auch möglich, Wasser mit geeigneten chemischen Radikalen zu dotieren. Da reines Wasser jedoch bei schnellem Einfrieren kein Glas bildet, wird zu untersuchen sein, inwiefern eine homogene Verteilung der Radikalmoleküle im Festkörper gewährleistet werden kann.



Abbildung 5.20: Hydroxyl-Radikale in (poly-) kristallinem Eis des normalen und des schweren Wassers bei 77 K.

Der naheliegendste Schritt auf dem Weg zu strahlenresistenteren Mittelenergie-Targetmaterialien sind aber zunächst entsprechende Untersuchungen an den strahlendotierten Alkoholen. So spricht einiges dafür, daß durch diese neue Präparationsmethode, mit deren Hilfe deuterierte Targetmaterialien einer neuen Qualitätsklasse für Mittelenergiephysik-Experimente zu Verfügung stehen, auch die Strahlenbeständigkeit dieser Materialien verbessert werden kann, indem das Eintreten irreparabler Schäden an den polarisationsaktiven Zentren vermieden wird.

## Zusammenfassung

Diese Arbeit versuchte, der Theorie der dynamischen Kernspin-Polarisation, die durch die enge Orientierung der Targetphysik an die teilchenphysikalischen Experimente in den Hintergrund gerückt war, ihren Stellenwert in Bezug auf die Targetmaterialforschung zurückzugeben. Es stellte sich heraus, daß die Stärken der Spintemperatur-Theorie und damit auch der einzelnen DNP-Modelle nicht so sehr in der quantitativen Vorhersage der erreichbaren Polarisationen liegen. Schuld daran ist die mangelhafte Kenntnis des tatsächlichen Festkörper-Zustands (z.B. nach einer Strahlendotierung) und der damit verbundenen, mikroskopischen Prozesse. Aber auch durch eine detaillierte Beschreibung dieses Zustands, die zumindest teilweise durch Anwendung anderer spektroskopischer und bildgebender Verfahren möglich erscheint, wäre eine deutlich verbesserte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kaum zu erreichen. Der Grund hierfür liegt in der Spintemperatur-Theorie als solcher, der ein makroskopischer, weil thermodynamischer Ansatz zugrunde liegt; mikroskopische Freiheitsgrade werden damit a priori vernachlässigt. Abgesehen von der hier völlig unberücksichtigt gebliebenen Rolle der Spin-Phonon-Kopplung und deren Effizienz sind es – konkret ausgedrückt – alle Arten von Defekten, Inhomogenitäten und Verunreinigungen, die durch zusätzliche Relelaxationsprozesse zu einer Verminderung der theoretisch möglichen Maximalpolarisation führen. Alle derartigen Einflüsse finden nur in Form eines einzigen pauschalen Parameters, des Leckfaktors, Eingang in die Theorie. Seine Vernachlässigung, eine Vorgehensweise, die aufgrund einer fehlenden Ableitbarkeit vernünftig ist, führt aber dazu, daß die Theorie nur eine obere Grenze für den Grad der erreichbaren Polarisation unter gegebenen Bedingungen liefern kann. Dies ist aber garnicht das Entscheidende. Von Bedeutung ist die Fähigkeit der Spintemperatur-Theorie, zwischen den letztlich interessierenden Kernspins und ihrer Polarisation einerseits und dem elektronischen Spinsystem als Quelle der Polarisation andererseits eine Brücke zu schlagen. Sie macht eindeutige Aussagen über die Effizienz der 'Motoren' der dynamischen Kernspin-Polarisation und darüber wie diese verbessert werden kann.

Die Targetmaterialforschung, so interessant die darin enthaltene Physik auch ist, darf nicht als Selbstzweck angesehen werden, sondern hat sich an den Erfordernissen der Teilchenphysik zu orientieren. Vor diesem Hintergrund wird es auch verständlich, warum die Idee der Spintemperatur nach über 40 Jahren Forschung auf diesem Gebiet immer noch ein Leitfaden für die Weiterentwicklung des polarisierten Targets sein kann. So wie in den 60er Jahren die Entwicklung strahlenresistenterer und protonenreicherer Materialien im Fordergrund stand, da erst mit ihnen die wesentlichen Fragen der Teilchenphysik angegangen werden konnten, so hat heute neben einer noch besseren Anpassung des polarisierten Targets an das jeweilige Experiment die Optimierung der Deuteron-Targets Priorität. Hierdurch wird es möglich werden, auch die spinabhängigen Eigenschaften des Neutrons mit einer den Messungen am Proton vergleichbaren Präzision vorzunehmen, aber auch auch das Verständnis des einfachsten zusammengesetzten Kernes, des Deuterons, voranzutreiben. Die großen Fortschritte der Vergangenheit waren nicht nur der Entdeckung neuer polarisierbarer Substanzen und Dotierungsverfahren zu verdanken, sondern auch der schnell voranschreitenden Entwicklungen auf dem Gebiet der Kryo-, Magnet- und auch der Mikrowellentechnologie. Heute ist eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit polarisierbarer Festkörper-Targetmatierialien nur noch in Verbindung mit einem besseren Verständnis des Polarisationsprozesses möglich. Ein besonders wichtiges Mittel, um Theorie und Experiment miteinander in Beziehung zu setzen, ist das Studium der Eigenschaften des elektronischen Systems, d.h. die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie. Schon ein konventionelles Spektrometer, das im X-Band bei niedrigem Magnetfeld arbeitet, kann für eine Vielzahl von Untersuchungen verwendet werden: Neben einfachen aber dennoch wichtigen Messungen der Radikalkonzentration in einem gegebenen Material ist ein wesentliches Einsatzgebiet die Klärung der Struktur eines zunächst unbekannten, durch Bestrahlung erzeugten, paramagnetischen Defekts. Als Beispiele hierfür wurden das Hydroxyalkyl-Radikal der Alkohole sowie die diversen paramagnetischen Defekte in langkettigen Kohlenwasserstoffen vorgestellt. Die bei weitem 'raffinierteste' Anwendung jedoch sind die Untersuchungen bei hoher HF-Feldstärke. Diese Sättigungsmessungen gestatten es, die Spintemperatur elektronischer Systeme direkt zu beobachten. Eine solche Beobachtung konnte anhand des Systems aus F-Zentren in bestrahltem Lithiumdeuterid zum ersten Mal in einem CW-Experiment unter Zuhilfenahme eines konventionellen ESR-Spektrometer durchgeführt werden.

Auf die Spintemperatur als diejenige Größe, die die Leistungsfähigkeit eines Targetmaterials entscheidend mitbestimment, kann durch die Wahl eines geeigneten Spinsystems für den jeweiligen Festkörper Einfluß genommen werden. Wie anhand des Vergleichs zwischen chemisch und strahlendotiertem n-Butanol-d10 deutlich wurde, ist es mit hoher Wahrscheinlichkeit die Stärke des inhomogenen Anteils der Nicht-Zeemanwechselwirkung und hier insbesondere der anisotrope g-Faktor, der die Spintemperatur des elektronischen Systems und damit die erreichbare Polarisation der Kernspins festlegt. Um sich hiervon ein genaues Bild zu machen, sind möglichst präzise Messungen der die inhomogene Wechselwirkungsstärke bestimmenden Konstanten notwendig. Während die Hyperfeinwechselwirkung bei schwachen Magnetfeldern am besten studiert werden kann, ist es für eine sichere Bestimmung der g-Tensorelemente unerläßlich, ESR-Spektroskopie bei den Magnetfeldern zu betreiben, unter denen auch die Polarisationsexperimente stattfinden. Diese nächste Ausbaustufe der ESR-Untersuchungen wird zur Zeit in Bochum mit Nachdruck vorangetrieben. Das zum Einsatz kommende Hochfeldspektrometer wird zudem in einem <sup>4</sup>He-Verdampferkryostat bei 1 K betrieben werden, so daß auch Untersuchungen zur Spindynamik in Form von Sättigungsmessungen bei realistischen Polarisationsbedingungen möglich sein werden.

Obwohl diese durch parallele ESR-Studien gestützte Form der Targetmaterialforschung erst am Anfang steht, haben sich schon jetzt die ersten bemerkenswerten Fortschritte eingestellt, unter denen die Möglichkeit, einem teilchenphysikalischen Experiment ein polarisiertes und 'hintergrundspinfreies' Deuteron-Target mit über 70% Polarisation zur Verfügung zu stellen, der weitreichendste ist. Der derzeitige Kenntnisstand erlaubt aber auch schon Aussagen allgemeinerer Natur: Generell kann man z.B. sagen, daß – wann immer möglich – versucht werden sollte, deuterierte Materialien mit Hilfe ionsierender Strahlung zu dotieren. In gewisser Weise kann dadurch die 'Not' des Deuterons, nämlich sein kleines magnetisches Moment, in eine 'Tugend' in Form einer schwachen Hyperfein-Wechselwirkung mit seiner Umgebung verwandelt werden. Dies hat natürlich nur dann einen wesentlichen Einfluß auf die Polarisationseigenschaften, wenn der g-Faktor des betreffenden strahleninduzierten Defekts nur eine geringe Anisotropie aufweist. Diese Eigenschaft scheint sowohl das tief- als auch das hochtemperaturstabile Radikal des bestrahlten Polyethylens zu besitzen, wodurch sich dieses Material als ein ausgezeichneter Kandidat für ein zukünftiges Targetmaterial mit ganz neuen Verwendungsmöglichkeiten darstellt. Davon unabhängig wird in Zukunft auch der Weg der chemischen Dotierung weiter verfolgt werden. Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Radikalchemie haben zu Substanzen geführt, die nicht nur besonders temperaturstabil sind, sondern deren aktives, paramagnetisches Zentrum zudem fast wechselwirkungsfrei ist. Hiermit wird es nach dem Neodym-dotierten Targetmaterial LMN zum ersten Mal wieder möglich sein, eine Substanz zu präparieren, die einen Resolved Solid Effect und somit einen besonders effizienten Polarisationsmechanismus aufweist. Die in der Einleitung erwähnte und unter Berücksichtigung der Randbedingungen enorm hohe Proton-Polarisation in Nd:LMN von 70% ist der ausschließlichen Wirkung dieses Mechanismus zu verdanken. Ein weiteres Ziel wird es daher sein, chemisch stabile Radikale zu finden und einzusetzen, die nicht nur 'schlank' genug sind, diesen Effekt in protonierten sondern auch in deuterierten Substanzen hervorzurufen. Auch wenn sich für die Inititierung eines reinen Solid Effect in deuterierten Materialien zunächst kein geeignetes Radikal finden läßt, wird es aufschlußreich sein, zu beobachten, wie sich die Polarisationseigenschaften des betreffenden Materials beim Übergang von der protonierten auf seine deuterierte Variante verändern.

Das hinzugewonnene, nun tiefergehende Verständnis der Physik der dynamischen Kernspin-Polarisation wird zudem die Ideen, die im Hinblick auf die Präparation gänzlich neuer Substanzen entwickelt wurden, wesentlich bereichern. Als Beispiel hierfür wurden die ersten Versuche mit den Isomeren des Pentan vorgestellt. Diese Substanz besitzt wie die anderen Alkane ausschließlich spinfreie Hintergrundkerne, ist aber im Vergleich zu den Alkoholen und Diolen noch reicher an freien Protonen. Neben der Maximalpolarisation und dem Dilutionfaktor ist die Strahlenresistenz die dritte Materialeigenschaft, die die Qualität eines polarisierten Festkörpertargets bestimmt. In diesem Zusammenhang wird der Ausbau des X-Band-Spektrometers hin zu tiefen Temperaturen sowie die Inbetriebnahme des neuen Bochumer Hochfeld-ESR-Spektrometers (neben den schon angesprochenen Einsatzgebieten) zu einem verbesserten Verständnis der Physik der Strahlenschädigung führen und es wird sich zeigen, ob Materialien mit einer diesbezüglich verhöhten Widerstandskraft entwickelt werden können. Auch hier wurde schon ein allererster Schritt in Form einer möglichen Präparation von Wassereis durch Bestrahlung angegangen.

### Anhang A

## Ergänzende Rechnungen

#### A.1 Lösung der stationären Bloch-Gleichungen

Die stationären Blochgleichungen im rot. Koordinatensystem (2.26) lauten:

(1) 
$$0 = +(\omega_0 - \omega)v - \frac{u}{T_2}$$
  
(2) 
$$0 = -(\omega_0 - \omega)u - \frac{v}{T_2} + \omega_1 M_z$$
  
(3) 
$$0 = -\omega_1 v + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad \leftrightarrow \quad v = \frac{M_0 - M_z}{\omega_1 T_1}$$

Eliminieren von v aus (1) und (2) mit (1)/ $T_2$  + (2) \* ( $\omega_0 - \omega$ ):

$$0 = -\frac{u}{T_2^2} - (\omega_0 - \omega)^2 u + \omega_1 (\omega_0 - \omega) M_z$$
  

$$\leftrightarrow \qquad (4) \qquad u = \omega_1 (\omega_0 - \omega) M_z \left(\frac{1}{T_2^2} + (\omega_0 - \omega)^2\right)^{-1}$$
(A.1)

Eliminieren von u aus (1) und (2) mit (1) \*  $(\omega_0 - \omega) - (2)/T_2$ :

$$0 = (\omega_0 - \omega)^2 v + \frac{v}{T_2^2} - \frac{\omega_1 M_z}{T_2}$$
  

$$\leftrightarrow \qquad (5) \qquad v = \frac{\omega_1 M_z}{T_2} \left(\frac{1}{T_2^2} + (\omega_0 - \omega)^2\right)^{-1}$$
(A.2)

Einsetzen von (3) in (5) ergibt nach Umformen und mit  $N := 1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2$ :

$$M_z(t \gg T_1, T_2) = \frac{1}{N} \left( 1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 \right) M_0$$

Setzt man dies in (4) und (5) ein, so ergeben sich die Querkomponenten:

$$u(t \gg T_1, T_2) = \frac{1}{N} \omega_1(\omega_0 - \omega) T_2^2 M_0$$
(A.3)

$$v(t \gg T_1, T_2) = \frac{1}{N} \omega_1 T_2 M_0$$
 (A.4)

#### A.2 Berechnung der Energie im Dichtematrix-Formalismus

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = tr(\sigma \mathcal{H}) = \frac{tr(e^{-\mathcal{H}/kT}\mathcal{H})}{tr(e^{-\mathcal{H}/kT})} = \frac{1}{Z}tr(e^{-\mathcal{H}/kT}\mathcal{H})$$

$$\simeq \frac{1}{Z}tr\left(\langle M|\left(1-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)\mathcal{H}|M>\right) = -\frac{1}{Z}tr\left(\langle M|\left(\frac{\mathcal{H}^{2}}{kT}\right)|M>\right)$$

$$= \underbrace{-\frac{1}{Z}tr\left(\langle M|\frac{\mathcal{H}^{2}_{Z}}{kT}|M>\right)}_{(1)} \underbrace{-\frac{1}{Z}tr\left(\langle M|\frac{\mathcal{H}^{2}_{D}}{kT}|M>\right)}_{(2)}$$
(A.5)

Die Vektoren  $|M\rangle$  symbolisieren die Produktzustände  $|m_1, \ldots, m_N\rangle$  aller Einzelspins und es wurde wiederum die Spurfreiheit von  $\mathcal{H}_Z$ ,  $\mathcal{H}_D$  und  $\mathcal{H}_Z\mathcal{H}_D$  ausgenutzt. Sofern die Zustandssumme  $Z = tr(e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}})$  im Nenner auftaucht ist es ausreichend, nur den konstanten Term  $Z \simeq (2I+1)^N$ mitzunehmen.

$$(1) = -\frac{\hbar^2 \gamma^2 B_0^2}{kT} \left[ \frac{1}{(2I+1)^N} tr\left( < m_1, \dots, m_N | (\sum_{i=1}^N I_z^i)^2 | m_1, \dots, m_N > \right) \right] \\ = -\frac{\hbar^2 \gamma^2 B_0^2}{kT} \left[ \frac{1}{(2I+1)^N} \underbrace{\sum_{m_1=-I}^I \dots \sum_{m_N=-I}^I}_{N-fach} \left( < m_1, \dots, m_N | (\sum_{i=1}^N I_z^i)^2 | m_1, \dots, m_N > \right) \right]$$

Die Größe in den eckigen Klammer<br/>n $tr(I_z^2)/Z$ entspricht aber genau dem wesentlich einfacheren Ausdruck

$$\frac{N}{2I+1}tr\left(\langle m|I_{z}^{2}|m\rangle\right) = \frac{N}{2I+1}\sum_{m=-I}^{I}m^{2} , \qquad (A.6)$$

wenn man sich zunutze macht, daß in der Hochtemperaturnäherung alle Zustände, unabhängig von m die gleiche Wahrscheinlichkeit haben. Obige n-fach Summe fragt nach dem Mittelwert von  $I_z^2$ , also  $m^2$ , über alle möglichen Zustände des Systems. Kommen diese mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor, so ist dies nichts anderes als der Mittelwert von  $m^2$  eines Teilchens mit Spins I. Mit

$$\sum_{m=-I}^{I} m^2 = \frac{I(I+1)(2I+1)}{3}$$

wird näherungsweise

$$\frac{tr(I_z^2)}{Z} = N \frac{I(I+1)}{3} =: NA$$

Der Zeeman-Anteil an der Gesamtenergie schreibt sich mit Hilfe der Curie-Konstanten C:

$$E_{Z} = -\frac{N\hbar^{2}\gamma^{2}I(I+1)}{3k}\frac{B_{0}^{2}}{\mathcal{T}} = -C\frac{B_{0}^{2}}{\mathcal{T}} = -NA\hbar\omega_{0}^{2}\left(\frac{\hbar}{k\mathcal{T}}\right)$$
(A.7)

Da durch die Spurfreiheit des Produkts  $\mathcal{H}_Z \mathcal{H}_D$  die Gesamtenergie in je einen Summanden bezüglich der Zeeman-Energie und einen bezüglich der der dipolaren Energie zerfällt, macht man sich das Ergebnis

$$E_Z = -\frac{1}{Z} tr\left(\frac{\mathcal{H}_Z^2}{k\mathcal{T}}\right) = -\frac{\hbar^2 \gamma^2}{k\mathcal{T}} \frac{tr(I_z^2)}{Z} B_0^2 = -\frac{1}{Z} \frac{tr(M_z^2)}{k\mathcal{T}}$$
(A.8)

zunutze, um entsprechend

$$B_0^2 = \frac{tr(\mathcal{H}_Z^2)}{tr(M_z^2)}$$
(A.9)

das lokale Feld ${\cal B}_l$ zu definieren:

$$B_l^2 = \frac{tr(\mathcal{H}_D^2)}{tr(M_z^2)} \tag{A.10}$$

Insgesamt ergibt sich also für die Energie:

$$E = E_Z + E_D = -C \frac{B_0^2 + B_L^2}{\mathcal{T}}$$
(A.11)

Mit einer Vorgehensweise, ganz analog zur vorherigen, erhält man die Magnetisierung

$$M_{z} = \hbar \gamma \sum_{i=1}^{N} I_{z}^{i}$$
  
$$\langle M_{z} \rangle = \hbar \gamma tr(\sigma M_{z}) = C \frac{B_{0}}{T} \qquad (A.12)$$

Im Gleichgewichts gilt jedoch  $\langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0$ , sodaß  $\vec{M}$  immer in Richtung von  $\vec{B}_0$  zeigt, d.h. obige Gleichung kann als Vektorgleichung aufgefaßt werden:

$$\vec{M} = C \frac{\vec{B}_0}{T} \tag{A.13}$$

#### A.3 Die Entropie in der Hochtemperaturnäherung

Im Dichtematrix-Formalismus ist die Entropie durch

$$S = -k \operatorname{tr}(\sigma \ln \sigma) \tag{A.14}$$

gegeben.

$$\ln \sigma = \ln \left( \frac{e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}}}{tr \, e^{e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}}}} \right) = -\frac{\mathcal{H}}{k\mathcal{T}} - \ln tr(e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}})$$

Die Entwicklung der Entropie wird bis zur Ordnung  $(\mathcal{H}/k\mathcal{T})^2$  vorgenommen. Damit:

$$S = -k tr \left[ \sigma \left( -\frac{\mathcal{H}}{k\mathcal{T}} - \ln tr(e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}}) \right) \right]$$
$$= k \frac{1}{k\mathcal{T}} tr(\sigma\mathcal{H}) + k tr(\sigma \ln tr(e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}})) = k \frac{1}{k\mathcal{T}} \underbrace{tr(\sigma\mathcal{H})}_{*} + k tr(\sigma) \underbrace{\ln tr(e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}})}_{**}$$

Term (\*):

$$tr(\sigma\mathcal{H}) = \frac{tr(e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}}\mathcal{H})}{tr(e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}})} \simeq \frac{tr\left[(1-\mathcal{H}/k\mathcal{T})\mathcal{H}\right]}{tr(1)} \simeq -\frac{tr(\mathcal{H}^2)}{tr(1)k\mathcal{T}}$$

Term (\*\*) :

$$\ln tr(e^{-\mathcal{H}/k\mathcal{T}}) \simeq \ln tr\left(1 - \frac{\mathcal{H}}{k\mathcal{T}} + \frac{1}{2}\frac{\mathcal{H}^2}{(k\mathcal{T})^2}\right) = \ln\left(tr(1) + \frac{1}{2}\frac{tr(\mathcal{H}^2)}{(k\mathcal{T})^2}\right)$$

Mit der Entwicklung des Logarithmus für kleine  $\boldsymbol{x}$ 

$$\ln(a+x) \simeq \ln a + \frac{1}{a}x$$

 $\operatorname{ist}$ 

$$(**) \simeq \ln tr(1) + \frac{1}{tr(1)} \frac{1}{2} \frac{tr(\mathcal{H}^2)}{(k\mathcal{T})^2}$$

Mit  $tr(\sigma) = 1$ :

$$S = k \frac{1}{kT} \left( -\frac{tr(\mathcal{H}^2)}{tr(1) kT} \right) + k \ln tr(1) + \frac{1}{2} \frac{tr(\mathcal{H}^2)}{tr(1) kT^2}$$
  
=  $k \ln tr(1) - \frac{1}{2} \frac{1}{T} \frac{tr(\mathcal{H}^2)}{tr(1) kT}$   
=  $k \ln tr(1) - \frac{1}{2} \frac{E}{T} = kN \ln(2I+1) - \frac{C}{2} \frac{B_0^2 + B_l^2}{T^2}$  (A.15)

.

#### A.4 Ableitung der Sättigungskurven

Das feldmodulierte Absorptionssignal (3.92) hat unter Verwendung der einheitslosen Größen (3.95) die Form:

$$v_1(x) = -a \frac{xg(x)\left(1 + S(x)/\xi^2\right)}{1 + S(x)\left(1 + x^2/\xi^2\right)} =: -a \frac{Z(x)}{N(x)}$$
(A.16)

Die Extrema finden sich unter Ausnützung der Bedingung:

$$\frac{d}{dx}v_1(x) = -a\left(Z'(x)N(x) - Z(x)N'(x)\right) \stackrel{!}{=} 0 \tag{A.17}$$

Unter Zuhilfenahme von dg/dx = -xg(x) und dS/dx = -xS(x) gilt:

$$Z'(x) = (xg(x))'(1 + S(x)/\xi^2) + (xg(x))(1 + S(x)/\xi^2)'$$
  
=  $g(x) \left[ (1 - x^2)(1 + S(x)/\xi^2) - x^2 S(x)/\xi^2 \right]$   
$$N'(x) = S'(x)(1 + x^2/\xi^2) + S(x)(1 + x^2/\xi^2)'$$
  
=  $xS(x) \left[ 2/\xi^2 - (1 + x^2/\xi^2) \right]$ 

Einsetzen in Bedingung (A.17) ergibt die Extremwertgleichung, die man entweder nach Potenzen von  $\boldsymbol{x}$ 

$$S^{2} x^{4} + \left[S^{2} (1+\xi^{2})+3 S\xi^{2}+\xi^{4}\right] x^{2} - \left[S^{2}+S(\xi^{2}+1)+\xi^{2}\right] \xi^{2} = 0$$
 (A.18)

oder nach Potenzen von  ${\cal S}$  sortiert

$$\left[x^4 + x^2\left(1 + \xi^2\right) - \xi^2\right]S^2 + \left[3x^2 - \xi^2 - 1\right]\xi^2S + \xi^4(x^2 - 1) = 0$$
 (A.19)

angeben kann.

#### A.5 Die Kernspin-Polarisation im Fall der HFS-Aufspaltung

Das in Abschnitt (4.2.2) angeführte Beispiel des F-Zentrums in <sup>6</sup>LiD kann bezüglich des vom Elektron am Kernort erzeugten Magnetfelds  $B_e \approx 1 T$  für die meisten Festkörper-Targetmaterialien als repräsentativ gelten. Die Berechnung der Hyperfein-Energie vereinfacht sich stark, wenn man vom *Pachen-Back-Effekt*, d.h. vom Starkfeld-Fall der HFS-Wechselwirkung ausgehen kann, welcher für  $B_0 \gg (\mu_K/\mu_B)B_e$  gilt. Diese Bedingung ist unter den üblicherweise für die dynamische Kernspin-Polarisation verwendeten Magnetfeldern von einigen Tesla sehr gut erfüllt. Mit  $\Delta_I = -AM$  lassen sich dann die elektronischen Energieniveaus  $E_h(\Delta_i)$  für den energiereicheren Fall  $(S_z = +1/2)$  und  $E_l(\Delta_i)$  für den energieärmeren Fall  $(S_z = -1/2)$  leicht angeben:

$$E_h(\Delta_i) = +\frac{1}{2}\hbar\gamma_S B + \frac{1}{2}\hbar AM - \hbar\gamma_I BM = +\frac{1}{2}\hbar\omega_S + \hbar\left(\frac{\omega_I}{A} - \frac{1}{2}\right)\Delta_i \quad (A.20)$$

$$E_{l}(\Delta_{i}) = -\frac{1}{2}\hbar\gamma_{S}B - \frac{1}{2}\hbar AM - \hbar\gamma_{I}BM = -\frac{1}{2}\hbar\omega_{S} + \hbar\left(\frac{\omega_{I}}{A} + \frac{1}{2}\right)\Delta_{i} \quad (A.21)$$
(A.22)

Der prinzipielle Unterschied zu Fall (a) wird schon hier sichtbar. Er steckt im Term  $(\hbar \gamma_I BM)$ , der in beiden Ausdrücken mit gleichem Vorzeichen eingeht und sich daher in den Übergangsfrequenzen nicht bemerkbar macht. Genau dieser Anteil ist es aber, der mit wachsender Kernspin-Polarisation die Besetzungszahlverteilungen innerhalb der Nicht-Zeemanniveaus verändert. Diese sind ohne Berücksichtigung der statistischen Gewichte  $f_i$ 

$$h(\Delta_i) = \xi \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\,\omega_S\right) \exp\left(-\beta\left(\frac{\omega_I}{A} - \frac{1}{2}\right)\Delta_i\right)$$
  
$$l(\Delta_i) = \xi \exp\left(+\frac{1}{2}\alpha\,\omega_S\right) \exp\left(-\beta\left(\frac{\omega_I}{A} + \frac{1}{2}\right)\Delta_i\right) ,$$
  
(A.23)

wobei die Normierungskonstante  $\xi$  so gewählt sei, daß gilt:

$$\sum_{i=-M}^{M} f_i n(\Delta_i) = 1 \tag{A.24}$$

Die Gewichte  $f_i$  sind somit unabhängig von der Kernspin-Polarisation als die Komponenten der Besetzungszahlverteilung für  $P_I = 0$  definiert. Die verschiedenen Polarisationsgrade werden durch die Summe  $n(\Delta_I) = l(\Delta_i) + h(\Delta_i)$  berücksichtigt. Die Erwartungswerte der Elektronenenergien ergeben sich daher nach (4.70) und (4.71) durch simple Ersetzung von  $f_i$  durch  $f_i n(\Delta_i)$ 

$$\langle \mathcal{H}_{Z}^{S} \rangle = -\frac{1}{2} N_{S} \hbar \omega_{S} \sum_{i} f_{i} P_{S}^{i} \longrightarrow -\frac{1}{2} N_{S} \hbar \omega_{S} \sum_{i} f_{i} n(\Delta_{i}) P_{S}^{i}$$

$$= -\frac{1}{2} N_{S} \hbar \omega_{S} \sum_{i} f_{i} n(\Delta_{i}) \frac{l(\Delta_{i}) - h(\Delta_{i})}{n(\Delta_{i})}$$

$$= -\frac{1}{2} N_{S} \hbar \omega_{S} \sum_{i} f_{i} [l(\Delta_{i}) - h(\Delta_{i})]$$

$$(A.25)$$

und entsprechend

$$\langle \mathcal{H}_{nZ}^S \rangle = +\frac{1}{2} N_S \hbar \sum_i \Delta_i f_i P_S^i \longrightarrow +\frac{1}{2} N_S \hbar \sum_i f_i \Delta_i \left[ l(\Delta_i) - h(\Delta_i) \right] \quad , \qquad (A.27)$$

wohingegen  $\langle \mathcal{H}_Z^I \rangle$  unverändert aus Gl. (4.72) übernommen wird.<sup>1</sup> Die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen läßt sich direkt durch die thermischen Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_L$  und  $rW_L$ angeben, wobei  $W_L$  die Wahrscheinlichkeit für den Übergang  $h(\Delta_i) \to l(\Delta_i)$  und  $r = \exp(-\beta_L \omega_S)$ den Boltzmannfaktor bezeichnet. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit und die thermische Elektronen-Polarisation stehen durch

$$T_S^{-1} = W_L(1+r)$$
 bzw.  $P_{SL} = \frac{1-r}{1+r}$  (A.28)

mit diesen Größen in Zusammenhang. Ganz analog zu Gl. (1.43) gilt hier für die Spin-Gitter-Übergangsraten

$$\frac{d}{dt} h(\Delta_i) \Big|_{SL} = r W_L l(\Delta_i) - W_L h(\Delta_i)$$
$$\frac{d}{dt} l(\Delta_i) \Big|_{SL} = W_L h(\Delta_i) - r W_L l(\Delta_i)$$

d.h.

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum_{i} \left[ h(\Delta_i) - l(\Delta_i) \right] \bigg|_{SL} = \sum_{i} \left[ r W_L l(\Delta_i) - W_L h(\Delta_i) \right]$$

und für die durch ein HF-Feld des Frequenzoffsets  $\Delta_0$  erzeugte Rate

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum_{i} \left[ h(\Delta_i) - l(\Delta_i) \right] \Big|_{HF} = W[l(\Delta_0) - h(\Delta_0)]$$

Insgesamt ist also die zeitliche Änderung der elektronischen Zeemanenergie durch

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{H}_Z^S \rangle = N_S \hbar \omega_S W_L \sum_i f_i \left[ r l(\Delta_i) - h(\Delta_i) \right] + N_S \hbar \omega_S W f(\Delta_0) \left[ l(\Delta_0) - h(\Delta_0) \right]$$
(A.29)

gegeben. Der entsprechende Ausdruck für die elektronische Nicht-Zeemanenergie ergibt sich ganz analog zu Gl. (A.29) unter Berücksichtigung des anderen Vorzeichens sowie der Ersetzung von  $\omega_S$ durch  $\Delta_i$  und  $W_L$  durch  $(T_S/T_D)W_L = \delta W_L$ . Zusammen mit der unverändert gebliebenen zeitlichen Änderung der Kern-Zeemanenergie ist:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{H}_{nZ}^{S} + \mathcal{H}_{Z}^{I} \rangle = I N_{I} \hbar \omega_{I} \frac{P_{I}}{T_{I}} - N_{S} \delta W_{L} \sum_{i} f_{i} \hbar \Delta_{i} \left[ rl(\Delta_{i}) - h(\Delta_{i}) \right] - N_{S} W \hbar \Delta_{0} f(\Delta_{0}) \left[ l(\Delta_{0}) - h(\Delta_{0}) \right]$$
(A.30)

Durch Multiplikation von (A.29) mit  $\Delta_0/\omega_S$  und Addition zu (A.30) erhält man wiederum eine von W unabhängige Gleichung im stationären Fall

$$N_{S} \Delta_{0} W_{L} \sum_{i} f_{i} \left[ rl(\Delta_{i}) - h(\Delta_{i}) \right] + I N_{I} \omega_{I} \frac{P_{I}}{T_{I}}$$

$$- N_{S} \delta W_{L} \sum_{i} f_{i} \Delta_{i} \left[ rl(\Delta_{i}) - h(\Delta_{i}) \right] = 0 ,$$
(A.31)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Die Tatsache, daß es hier einfacher ist, direkt mit den Besetzungszahlen  $l(\Delta_i)$ ,  $h(\Delta_i)$  anstatt mit den Polarisationen  $P_S^i$  zu rechnen, erkennt man, wenn man die zeitliche Änderung von z.B.  $\langle \mathcal{H}_Z^S \rangle$  nach Gl. (A.25) bildet. Wegen der Zeitabhängigkeit von  $n(\Delta_i)$  wäre das Produkt  $n(\Delta_i)P_S^i$  und nicht nur wie im Fall (a)  $P_S^i$  zu differenzieren. Eine vorherige Auswertung dieses Produkts mit dem Ergebnis (A.26) ist daher vorzuziehen.

•

die sich zu

$$\sum_{i} f_{i} \underbrace{\frac{2}{1+r} \left[ rl(\Delta_{i}) - h(\Delta_{i}) \right]}_{= n(\Delta_{i}) \left(P_{S}^{i} - P_{SL}\right)} (\Delta_{0} - \delta \Delta_{i}) + 2I \frac{N_{S}}{N_{I}} \omega_{I} \frac{T_{S}}{T_{I}} P_{I} = 0$$
(A.32)

zusammenfassen läßt, denn

$$n(\Delta_i) (P_S^i - P_{SL}) = [l(\Delta_i) - h(\Delta_i)] - [l(\Delta_i) - h(\Delta_i)] \frac{1-r}{1+r} = \text{s.o.}$$

Anhang B

# Die ESR-Signale der bestrahlten Alkohole im X-Band

#### Die Methanole



Abbildung B.1:

Die Ethanole



Abbildung B.2:



Abbildung B.3:

Die Propanole



Abbildung B.4:





Abbildung B.5:

#### Die Butanole





Abbildung B.6:





Abbildung B.7:

## Literaturverzeichnis

- [AAW59] R.S. Alger, T.H. Anderson, L.A. Webb J. Chem. Phys. 30 (1959) 695
- [AP58] A. Abragam, W.J. Proctor, Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) 246 (1958) 2253
- [Abr61] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press (1961)
- [Abr62] A. Abragam et al., Phys. Lett. 2 (1962) 310
- [Abr80] A. Abragam et al., J. Physique Lettre **41** (1980) L-309
- [Ada99] D. Adams et al., Nucl. Inst. Meth. A437 (1999) 23
- [AG78] A. Abragam und M. Goldman, Rep. Prog. Phys. 41 (1978) 395
- [Alt84] K.H. Althoff et al. Proc. 4th Int. Workshop on Polarized Target Materials and Techniques, Bad Honnef 1984 23 ed. W. Meyer
- [AR72] V.A. Atsarkin und M.I. Rodak, Soviet Phys. Uspekhi 15 (1973) 251
   im Original Uspekhi Fiz. Nauk 107 (1972) 3
- [BB61] Yu.M. Boyarchuk und N.Ya. Buben, Doklady Akademii Nauk SSSR 141 (1961) 1120
- [BD92] J. Ball und G. Durand, Proc. 10th Int. Symp. on High Energy Spin Physics, Nagoya 1992 355 eds. T. Hasegawa, N. Horikawa, A. Masaike, S. Sawada, Universal Academy Press Tokyo, Japan, ISBN 4-946443-14-2
- [Bor68] M. Borghini, Phys. Lett. 26A (1968) 242
- [Bo68b] M. Borghini, Proton Spin Orientation, interner Bericht, CERN 68-32 (1968)
- [Bor71] M. Borghini, Proc. 2nd Int. Conf. on Polarized Targets, ed. G. Shapiro, Berkeley 1971 1
- [Bül94] St. Bültmann et al., 7th Workshop on Polarized Targets and Techniques, Bad Honnef 1994 in Nucl. Inst. Meth. A324 (1995) 102
- [Bül99] S. Bültmann et al., Nucl. Inst. Meth. A425 (1999) 23
- [CH63] C. Chachaty und E. Hayon, *Nature* **200** (1963) 59
- [CH64] C. Chachaty und E. Hayon, J. chim. phys. 61 (1964) 1115
- [Cha43] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. bf 15 (1943) 1
- [Cha63] O. Chamberlain et al., Phys. Lett. 7 (1963) 293

- [Cha88] P. Chaumette et al., Proc. 8th Int. Symp. on High Energy Spin Physics, Minneapolis 1988, Am. Inst. of Phys. Proc. Nr. 187 Band 2 1275
- [dB74] W. de Boer, Dynamic Orientation of Nuclei at Low Temperatures, interner Bericht, CERN 74-11 (1974)
- [DeM98] L.G. DeMarco et al., J. Chem. Phys. 108 (1998) 1423
- [Do84a] R. Dostert et al., Proc. 4th Int. Workshop on Polarized Target Materials and Techniques, Bad Honnef 1984 13 ed. W. Meyer
- [Do84b] R. Dostert et al., Proc. 4th Int. Workshop on Polarized Target Materials and Techniques, Bad Honnef 1984 33 ed. W. Meyer
- [Dou99] N. Doushita et al., Proc. Int. Workshop Polarized Sources and Targets Erlangen 1999 344 eds. A. Gute, St. Lorenz, E. Steffens, ISBN 3-00-005510-X
- [Dut94] H. Dutz et al., Nucl. Inst. Meth. A340 (1994) 272
- [Glä79] H. Glättli, Proc. 2nd Workshop on Polarized Target Materials, Abingdon (Oxfork U.K.) 1979 46 eds. G.R. Court, F.J. Cox, D.A. Cragg, T.O. Niinikoski
- [Goe95] St. Goertz et. al., 7th Workshop on Polarized Targets and Techniques Bad Honnef 1994 in Nucl. Inst. Meth. A324 (1995) 20
- [Goe02] St. Goertz et al. Veröffentlichung in Vorbereitung
- [Gol64] M. Goldman, J. Physique 25 (1964) 843
- [Gol70] M. Goldman, Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford University Press 1970
- [Gor80] W. Gordy, Theory and Applications of Electron Spin Resonance, New York u.a. Wiley 1980, ISBN 0-471-93162-4
- [Här80] U. Härtel, O. Kaul, W. Meyer, R. Rennings und E. Schilling, Proc. of the Int. Symp. on High Energy Physics with Polarized Beams and Polarized Targets 1980 eds. C. Josef and J. Soffer, Birkhäuser Basel 451
- [Har02] J. Harmsen, Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Butanol-d<sub>10</sub> als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente, Dissertation an der Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum 2002
- [Hec] J. Heckmann, Dissertation an der Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum in Vorbereitung
- [Hyd60] J.S. Hyde, *Phys. Rev.* **119** (1960) 1492
- [Iwa69] M. Iwasaki et al., J. Chem. Phys. 50 (1969) 1984
- [Jef63] C.D. Jeffries, *Dynamic Nuclear Orientation*, John Wiley & Sons, New York (1963)

- [Jef90] C.D. Jeffries, Proc. 9th Int. Symp. on High Energy Spin Physics Bonn 1990 Vol. 1 S.3 ed. W. Meyer, E. Steffens, W. Thiel, Springer-Vlg.
- [JS62] C.D. Jeffries und T.J. Schmugge, Phys. Rev. Lett. 9 (1962) 268
- [Kop86] K. Kopitzki, Einführung in die Festkörperphysik, Teubner-Vlg. Stuttgart (1986)
- [Law60] E.J. Lawton at al. J. Chem. Phys. **33** (1960) 395
- [LJ61] O.S. Leifson, C.D. Jeffries, *Phys. Rev.* **122** (1961) 1781
- [Man69] S. Mango et al., Nucl. Inst. Meth. 72 (1969) 45
- [May84] T. Mayer-Kuckuk, Kernphysik, Teubner-Vlg. Stuttgart (1984), ISBN 3-519-33021-0
- [May85] T. Mayer-Kuckuk, Atomphysik, Teubner-Vlg. Stuttgart (1985), ISBN 3-519-23042-9
- [Mei01] A. Meier, <sup>6</sup>LiD für das Polarisierte Target des COMPASS-Experiments, Dissertation an der Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum 2001
- [Mey83] W. Meyer et al., Nucl. Inst. Meth. bf 215 (1983) 65
- [Mey84] W. Meyer et al., Nucl. Inst. Meth. bf 227 (1984) 35
- [Mey85] W. Meyer, 15 Jahre Polarisiertes Target am Bonner 2.5 GeV-Elektronensynchrotron, BONN-IR-85-41, ISSN-0172-8741
- [NR79] T.O. Niiniskoski, J.M. Rieubland, *Phys. Lett.* **72A** (1979) 141
- [Ohn65] S. Ohnishi et al., J. Chem Phys. 37 (1962) 1283
- [PF71] C.P. Poole Jr. and H.A. Farach, *Relaxation in Magnetic Resonance*, Academic Press (1971)
- [Por53] A.M. Portis, *Phys. Rev.* **91** (1953) 1071
- [RT74] V.A. Roginskii und V.I. Tupikow EPR EPR of Free Radicals in Radiation Chemistry, Übersetzung aus dem Russischen, John Wiley & Sons (1974), ISBN 0 7065 1365 7
- [Sch93] N.W. Schellingerhout et al., Phys. Rev. C 48 (1993) 2714
- [Sli90] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Vlg. Berlin Heidelberg 1990
- [SM58] B. Smaller und M.S. Matheson, J. Chem. Phys 28 (1958) 1169
- [SW92] G. Schatz und A. Weidinger, Nukleare Festkörperpysik Teubner-Vlg. Stuttgart (1992), ISBN 3-519-1379-3
- [TN90] S. Takala und T. Niinikoski, Proc. 9th Int. Symp. High Energy Spin Physics Bonn 1990 Vol. 2 347 ed. W. Meyer, E. Steffens, W. Thiel, Springer-Vlg.
- [Tor49] H. C. Torrey, Phys. Rev. 76 (1949) 1059
- [Tre90] S. Trentalange et al., Proc. 9th Int. Symp. High Energy Spin Physics Bonn 1990 Vol. 2 325 ed. W. Meyer, E. Steffens, W. Thiel, Springer-Vlg.

- [vdB90] B. van den Brandt et al., Proc. 9th Int. Symp. on High Energy Spin Physics Bonn 1990 Vol. 2 320 ed. W. Meyer, E. Steffens, W. Thiel, Springer-Vlg.
- [vdB95] B. van den Brandt et al., 7th Workshop on Polarized Targets and Techniques Bad Honnef 1994 in Nucl. Inst. Meth. A324 (1995) 36
- [vdB96] B. van den Brandt et al., Nucl. Inst. Meth. A381 (1996) 219
- [vdB99] B. van den Brandt et al., Proc. Int. Workshop Polarized Sources and Targets Erlangen 1999 450 eds. A. Gute, St. Lorenz, E. Steffens, ISBN 3-00-005510-X
- [Weg60] M. Weger, Bell Syst. Tech. J. (1960) 1013
- [WBW94] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance* John Wiley & Sons New York u.a. (1994), ISBN 0-471-57234-9
- [Wu57] C. S. Wu et al., Phys. Rev. bf 105 (1957) 1413
- [ZL59] H. Zeldes und R. Livingston, J. Chem. Phys. 30 (1959) 40