Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets

Diplomarbeit

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

> von Christian Heß

Bochum, März 2005

Referent: Prof. Dr. Werner Meyer Korreferent: Prof. Dr. Helmut Koch

Inhaltsverzeichnis

| 1 | Einleitung | | | | | | | | | |
|----------|------------|--|----|--|--|--|--|--|--|--|
| | 1.1 | .1 Teilchenphysik an Beschleunigeranlagen | | | | | | | | |
| | 1.2 | | | | | | | | | |
| | | 1.2.1 Elastische Lepton-Nukleon Streuung | 3 | | | | | | | |
| | | 1.2.2 Tiefinelastische Lepton-Nukleon-Streuung | 4 | | | | | | | |
| | | 1.2.3 Der unpolarisierte Wirkungsquerschnitt | 5 | | | | | | | |
| | | 1.2.4 Der polarisierte Wirkungsquerschnitt | 5 | | | | | | | |
| | | 1.2.5 Summenregeln | 7 | | | | | | | |
| | 1.3 | .3 Einsatzgebiete für ein Polarisierte Target | | | | | | | | |
| 2 | Teil | Ichenmagnetismus und Polarisation | 11 | | | | | | | |
| | 2.1 | Drehimpuls und magnetisches Moment | 11 | | | | | | | |
| | | 2.1.1 Allgemeines zum Drehimpuls | 11 | | | | | | | |
| | | 2.1.2 Das Magnetische Moment | 12 | | | | | | | |
| | | 2.1.3 Elektronenspin | 12 | | | | | | | |
| | 2.2 | Spin im externen Magnetfeld | 14 | | | | | | | |
| | | 2.2.1 Präzession und Larmorfrequenz | 14 | | | | | | | |
| | | 2.2.2 Zeemann-Effekt | 14 | | | | | | | |
| | 2.3 | .3 Kernspinpolarisation | | | | | | | | |
| | | 2.3.1 Dilutionfaktor und Asymmetrie | 16 | | | | | | | |
| | | 2.3.2 Natürliche Polarisation | 17 | | | | | | | |
| | | 2.3.3 Dynamische Polarisation | 18 | | | | | | | |
| 3 | Gru | undlagen der magnetischen Kernresonanz | 23 | | | | | | | |
| | 3.1 | Die Methode | 23 | | | | | | | |
| | | 3.1.1 Magnetisierung | 24 | | | | | | | |
| | 3.2 | Die Bloch-Gleichungen | 24 | | | | | | | |
| | | 3.2.1 Übergang ins mitrotierende Bezugssystem | 26 | | | | | | | |
| | 3.3 | NMR-Techniken. | 28 | | | | | | | |
| | | 3.3.1 Continuous Wave NMR | 29 | | | | | | | |
| | | 3.3.2 Übergangswahrscheinlichkeiten und Ratengleichungen | 33 | | | | | | | |
| | | 3.3.3 Bestimmung der Polarisation | 34 | | | | | | | |
| | 3.4 | Gepulste NMR | 36 | | | | | | | |
| | | 3.4.1 Anregungsspektrum | 37 | | | | | | | |
| | | 3.4.2 Free Inductance Decay – FID | 38 | | | | | | | |
| | | 3.4.3 Signalform und Relaxationszeit | 39 | | | | | | | |
| | | 3.4.4 Diskrete Fourier-Transformation und FFT | 40 | | | | | | | |

| 4 | Der | Meßaufbau | | | | | | | |
|----------|--|--|---|--|--|--|--|--|--|
| | 4.1 | Überblick | 43 | | | | | | |
| | | 4.1.1 Der ⁴ He-Kryostat \ldots | 43 | | | | | | |
| | | 4.1.2 Das NMR-System | 44 | | | | | | |
| | 4.2 | Komponenten zur Pulsanregung | 45 | | | | | | |
| | | 4.2.1 Gekreuzte Dioden | 46 | | | | | | |
| | | 4.2.2 Koppelkondensator | 47 | | | | | | |
| | 4.3 | Der Kryostat-Einsatz | 47 | | | | | | |
| | Komponenten zum FID-Nachweis | 49 | | | | | | | |
| | | 4.4.1 Kurzschlußdioden | 49 | | | | | | |
| | | 4.4.2 Weitere Komponenten | 49 | | | | | | |
| | | 4.4.3 Der Mischer | 49 | | | | | | |
| | | 4.4.4 Verstärker und Tiefpass | 50 | | | | | | |
| | | 4.4.5 Scope-Karte | 50 | | | | | | |
| | 4.5 | Steuerung der Messung | 51 | | | | | | |
| | | 4.5.1 Grundlinienabzug | 51 | | | | | | |
| 5 | Messungen mit der gepulsten NMR | | | | | | | | |
| | 5.1 Abstimmung und Anpassung des Systems | | | | | | | | |
| | 5.1 | Abstimmung und Anpassung des Systems | 53 | | | | | | |
| | 5.1 | Abstimmung und Anpassung des Systems | 53 54 | | | | | | |
| | 5.1 | Abstimmung und Anpassung des Systems | 53 54 55 | | | | | | |
| | 5.1 | Abstimmung und Anpassung des Systems | 53 54 55 56 | | | | | | |
| | 5.1 | Abstimmung und Anpassung des Systems | 53 54 55 56 57 | | | | | | |
| | 5.1 5.2 | Abstimmung und Anpassung des Systems | 53 54 55 56 57 58 | | | | | | |
| | 5.1 5.2 5.3 | Abstimmung und Anpassung des Systems | 53 54 55 56 57 58 60 | | | | | | |
| | 5.1 5.2 5.3 | Abstimmung und Anpassung des Systems | $53 \\ 53 \\ 54 \\ 55 \\ 56 \\ 57 \\ 58 \\ 60 \\ 60 \\ 60$ | | | | | | |
| | 5.1 5.2 5.3 | Abstimmung und Anpassung des Systems | 53 53 54 55 56 57 58 60 60 60 | | | | | | |
| 6 | 5.1 5.2 5.3 Zus a | Abstimmung und Anpassung des Systems | 53 54 55 56 57 58 60 60 61 65 | | | | | | |
| 6 | 5.15.25.3ZusaAbb | Abstimmung und Anpassung des Systems | 53 54 55 56 57 58 60 61 65 65 | | | | | | |

Kapitel 1

Einleitung

Seit jeher ist es das Bestreben der Physik, ein umfassendes Verständnis vom Aufbau unserer Welt zu erlangen, sowie die sämtlichen Vorgängen zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten zu ergründen und zu beschreiben.

Die Kenntnis über die innere Struktur der Materie und das Verständnis der fundamentalen Wechselwirkungen auf der Ebene der Elementarteilchen ist das Ziel der physikalischen Grundlagenforschung der Teilchenphysik. Die hier gewonnenen Erkenntnisse helfen uns zu verstehen, warum die Welt so ist, wie sie ist.

Nach heutiger Ansicht ist die Materie aus Quarks, Leptonen und speziellen Bosonen, welche die zwischen den Bausteinen wirkenden Kräfte vermitteln, aufgebaut. Man unterscheidet bei Teilchen generell zwischen Fermionen, zu denen neben den Quarks und Leptonen auch die Nukleonen zählen und die einen halbzahligen intrinsischen Drehimpuls (Spin) tragen; und Bosonen, wie Photonen, Gluonen und den Eichbosonen der schwachen Wechselwirkung, die einen ganzzahligen Spin besitzen.

Nach der Entdeckung der Hyperfeinstruktur im Jahre 1891 durch Michelson und deren noch heute gültiger Interpretation durch Pauli(1924) ist bekannt, daß die Protonen und Neutronen Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen sind. Die Frage aber, wie sich dieser Spin aus den Bestandteilen Quarks und Gluonen zusammensetzt, ist bis heute noch nicht endgültig geklärt. Experimente zur Erforschung der Spinstruktur der Nukleonen sind auf Polarisierte Targets (PT) angewiesen. Das Prinzip solcher Experimente soll im folgenden, nach einer kurzen Einführung zu Beschleunigern und Streuexperimenten, erläutert werden. Anschließend wird kurz die Entwicklung in der PT-Forschung zusammengefaßt, bevor einige aktuelle Aktivitäten und Einsatzgebiete des Polarisierten Targets aufgezeigt werden.

1.1 Teilchenphysik an Beschleunigeranlagen

Um den inneren Aufbau der Nukleonen – die Bestandteile des Atomkerns – sowie die Mechanismen der in und zwischen ihnen ablaufenden Wechselwirkungen zu erforschen, müssen Strukturen aufgelöst werden, die im Bereich $<10^{-14}$ m liegen. Um auf diesen Skalen reproduzierbar experimentieren zu können, sind 'Sonden' erforderlich, die diese hohe Ortsauflösung ermöglichen. Dazu bedient man sich hochenergetischer Photonen- oder Teilchenstrahlen, deren deBroglie-Wellenlänge $\lambda = h/p$ kleiner als die aufzulösende Struktur ist¹. An Teilchenbeschleunigern werden diese hochenergetischen Teilchenströme erzeugt und entweder frontal auf ein ruhendes Target geschossen (*Fixed target experiment*), oder man läßt zwei Teilchenstrahlen miteinander kollidieren (*Collider*). Letzteres hat den Vorteil, daß im Idealfall die gesamte kinetische Energie der beider kollidierender Teilchen für Reaktionen zur Verfügung steht, sobald Labor- und Schwerpunktsystem identisch sind. Bei Targetexperimenten kann aufgrund des mitbewegten Schwerpunktes nur ein Teil der Teilchenenergie genutzt werden; insbesondere bei

¹analog zum Mikroskop, dessen Auflösungsvermögen letztendlich durch die Wellenlänge des Lichtes begrenzt ist

hochrelativistischen Teilchenstrahlen wird der Wirkungsgrad sehr ungünstig. Der entscheidende Vorteil von Targetexperimenten ist aber die um mehrere Größenordnungen höhere Luminosität, was eine entsprechend kürzere Meßzeit oder bei gleicher Meßzeit eine bessere Statistik zur Folge hat.

Im Target, oder bei Collidern in der Wechselwirkungszone, kollidieren nun die Teilchen miteinander. Im Fall der elastischen Streuung findet keine Reaktion statt, einfallende und gestreute Teilchen sind identisch, es findet nur Energie- und Impulsaustausch statt. Bei der inelastischen Streuung kommt es zur Anregung höherer Zustände oder Bildung neuer Teilchen. Aus der Impuls- und Winkelverteilung der auslaufenden Teilchen läßt sich auf die Dynamik des Streuprozesses schließen. Somit kann zwischen Ereignissen elastischer und inelastischer Streuung unterschieden werden, die gewünschten Prozesse werden separiert und anschließend genauer analysiert.

1.2 Motivation und Theorie zu Streuexperimenten an Teilchenbeschleunigern

Das Quark-Parton-Modell(QPM) von Feynman und Bjørken aus dem Jahre 1969 beschreibt den Aufbau der Nukleonen aus punktförmigen, nicht wechselwirkenden Partonen. Heute werden sie als Quarks² bezeichnet. 1973 entwickelten Gross, Politzer und Wilczek die Quantenchromodynamik (QCD), die bis heute die anerkannte Theorie zur Beschreibung der starken Wechselwirkung ist. Der Name rührt daher, weil die QCD den Quarks als weitere Eigenschaft eine Farbladung zuordnet, und gleichzeitig fordert, daß Hadronen farbneutral sind.

Im Vergleich zu den Theorien der anderen fundamentalen Wechselwirkungen hat die QCD einige besondere Eigenschaften. Im wesentlichen ist das: Die QCD ist eine nicht-abelsche Feldtheorie³, daß bedeutet, daß die Gluonen – die Austauschbosonen der starken Wechselwirkung – selbst Farbladung tragen und daher auch untereinander koppeln können. Die Kopplungskonstante α_s der starken Wechselwirkung – also das Pendant zur Feinstrukturkonstante α bei der elektromagnetischen Wechselwirkung – ist keine echte Konstante, sondern nimmt mit zunehmendem Impulsübertrag Q^2 ab⁴. Man spricht aufgrund dieser Q^2 -Abhängigkeit von einer *running coupling constant* (siehe auch Abschnitt 1.2.3).

Diese Tatsache erschwert das Rechnen der QCD für konkrete Fälle ungemein. Um die Wahrscheinlichkeit einer konkreten Reaktion auszurechnen, müssen theoretisch alle Varianten (im Bild der Feynman-Graphen auch solche mit zusätzlichen Vertices) berücksichtigt werden. Dazu werden die Einzelwahrscheinlichkeiten, die im wesentlichen durch die Kopplungskonstante α_s gegeben sind miteinander multipliziert. Auf diese Weise kann man in der Quantenelektrodynamik (QED) die entsprechenden Ausdrücke nach der Ordnung von α entwickeln und wegen des geringen Zahlenwerts von $\alpha = \frac{1}{137}$ nach der zweiten oder dritten Ordnung die Entwicklung abbrechen. Nach dieser Methode berechnet man im Rahmen der QED z.B. den g-Faktor des Elektrons zu:

$$g_s = 2\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0.328\frac{\alpha^2}{\pi^2} + \mathcal{O}(\alpha^3)\right) \simeq 2.0023$$
 (1.1)

Bei der QCD funktioniert das im allgemeinen nicht, da eine solche Reihe wegen $\alpha_s \approx 0, 1...10$ nicht konvergiert, was eine Renormierung nötig macht. Und selbst dann sind die auftauchenden Integrale oft nicht lösbar.

Erst bei genügend großem Viererimpulsübertrag kann aufgrund der schwachen Kopplung die Wechselwirkung mit störungstheoretischen Methoden berechnet werden (perturbative Quantenchromodynamik, pQCD).

 $^{^{2}}$ Der Name geht zurück auf ein von Gell-Mann 1964 eingeführtes mathematisches Konstrukt, um die Eigenschaften der Mitglieder der Baryonen und Mesonen-Multiplets zu beschreiben.

³wegen der nicht-abelschen SU(3)-Transformationen

⁴Definition von Q^2, q^2 siehe Gl. (1.3)

Will man die innere Struktur der Hadronen, oder hier speziell die der Nukleonen und damit die Natur der starken Wechselwirkung untersuchen, so stellt sich das Problem, daß die interessierenden Teilchen, die Quarks und Gluonen, in der Natur nie frei vorkommen; dies bezeichnet man auch als *Confinement*. Es läßt sich mit der besonderen Struktur des QCD-Potentials erklären, daß neben einem mit $\frac{1}{r}$ abfallenden Teil noch einen langreichweitigen, linear ansteigenden Term enthält. Dieser bewirkt, daß solange aus dem Vakuum Quark-Antiquarkpaare gebildet werden, bis nur farbneutrale Hadronen vorliegen.

Um dennoch den Aufbau der Nukleonen und die Eigenschaften der Quarks zu erforschen, haben sich Streuexperimente mit Leptonen als hilfreich erwiesen; dabei streuen die Leptonen an den quasi-freien Quarks im Nukleonenverband.

1.2.1 Elastische Lepton-Nukleon Streuung

Eine zentrale Größe bei allen Streuprozessen ist der Impulsübertrag zwischen den wechselwirkenden Teilchen. Wegen der Lorentz-Invarianz ist es sinnvoll, das Quadrat des Viererimpulsübertrags zu benutzen, das auch dem Quadrat der Masse des ausgetauschten virtuellen Photons entspricht:

$$q^{2} = (k - k')^{2} = -2kk' + k^{2} + k'^{2} = -2\left(\frac{EE'}{c^{2}} - \vec{k} \cdot \vec{k'}\right) + 2m_{\ell}^{2}c^{2}$$
(1.2)



Abb. 1.1: Elastische Lepton-Nukleon-

Streuung

fig $Q^2 := -q^2$, um mit einer positiven Größe zu rechnen. Die Leptonen sind im allgemeinen hochrelativistisch, so daß deren Ruhemasse vernachlässigt werden kann; es gilt also auch in guter Näherung $E = |\vec{k}|c$ und daher:

Da q^2 selbst raumartig, also negativ ist, benutzt man häu-

$$Q^{2} := -q^{2} \simeq 2\left(\frac{EE'}{c^{2}} - \vec{k} \cdot \vec{k'}\right) \stackrel{\text{lab}}{\simeq} 4\frac{EE'}{c^{2}} \sin^{2}\frac{\vartheta}{2} \quad (1.3)$$

Dabei ist ϑ der Streuwinkel des Leptons im Ruhesystem des Nukleons.

Um Aussagen über die Struktur der Nukleonen zu machen, ist der Formfaktor $F(Q^2)$ eingeführt worden. Er beschreibt

die Abweichung des differentiellen Streuquerschnitts von dem einer elastischen Streuung an einem punktförmigen Teilchen⁵ als Funktion von Q^2 :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{Punkt}} \cdot F(Q^2) \tag{1.4}$$

Der Formfaktor $F(Q^2)$ kann dann als Fouriertransformierte der Ladungsverteilung des Nukleons interpretiert werden⁶. Eine vollständigere und deutlich genauere Beschreibung elastischer Streuprozesse liefert die *Rosenbluth*-Formel [Pov 93]

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{Rosenbluth}} = \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{Punkt}} \cdot \cos\frac{\vartheta}{2} \left[\frac{G_{\mathrm{E}}^2(Q^2) + \frac{Q^2}{4M^2c^2}G_{\mathrm{M}}^2(Q^2)}{1 + \frac{Q^2}{4M^2c^2}} + \frac{Q^2}{2M^2c^2}G_{\mathrm{M}}^2(Q^2) \cdot \tan\frac{\vartheta}{2}\right] \quad (1.5)$$

die neben dem Rückstoß des Nukleons auch die Spins und magnetischen Momente der Target- und Projektilteilchen berücksichtigt. $G_{\rm E}(Q^2)$ und $G_{\rm M}(Q^2)$ sind der elektrische und magnetische Formfaktor,

⁵welcher durch die bekannte Rutherford'sche-Streuformel gegeben ist

⁶Mit dem gleichen Prinzip lassen sich auch die (Ladungs-)Radien von Kernen bestimmen.

deren Q^2 -Abhängigkeit Rückschlüsse auf die elektrische Ladungs- und magnetische Momentverteilung gestatten.

Für $Q^2 = 0$ findet keine Strukturauflösung statt, das bedeutet, daß das Photon die gesamte Ladung bzw. das gesamte magnetische Moment 'sieht': $G_{\rm E}(0) = Q$, $G_{\rm M}(0) = \mu$.

Das wichtigste Ergebnis und der Anstoß zur Entwicklung des Quarkmodells war das 'anomale' magnetische Moment der Nukleonen⁷. Desweiteren entsprechen die gemessenen elektrischen Formfaktoren einer exponentiell abfallenden Ladungsverteilung. Die elektrische Ladung ist in den Nukleonen also weder punktförmig konzentriert, noch homogen verteilt.

Die Elektron-Nukleon-Streuung lieferte so bereits 1950 erste Hinweise darauf, daß Proton und Neutron keine fundamentalen Teilchen sind und daß man die Kernkräfte als eine Art Restwechselwirkung der Kräfte verstehen muß, die die Bausteine der Nukleonen zusammenhalten.

1.2.2 Tiefinelastische Lepton-Nukleon-Streuung

Der folgende Teil über Streuexperimente, Wirkungsquerschnitte und Summenregeln ist größtenteils aus [Lin 01] entnommen, zur weiterführenden Lektüre sei auch hierauf verwiesen.

Die Untersuchung von inelastischen Lepton-Nukleon-Streuungen bei hohen Energien ist von historischer Bedeutung. R.P. Feynman zeigte, daß man Nukleonen bei sehr hoher Energie als ein Strahl von kollinearen Quarks auffassen kann und ermöglichte damit erstmals einen theoretischen Zugang zur Beschreibung der inelastischen Lepton-Nukleon-Streuung. Dabei wechselwirkt das Lepton praktisch mit nur einem Quark, das Nukleon wird dabei aufgebrochen und fragmentiert in einen Endzustand Xaus einer Vielzahl von Hadronen.

Neben dem Maximum der elastischen Streuung tauchen im Energiespektrum der gestreuten Elektronen weitere Maxima bei geringeren Energien auf. Sie rühren von angeregten Nukleonenzuständen (Resonanzen) und sind ein weiterer Hinweis auf eine Substruktur.

Die invariante Masse W dieser Zustände steht mit den Viererimpulsen des ausgetauschten Photons und des einlaufenden Nukleons in folgender Beziehung:

$$W^2 c^2 = P'^2 = (P+q)^2 \stackrel{\text{lab}}{=} M^2 c^2 + 2M\nu - Q^2$$
 (1.6)

Dabei ist ν der Energieverlust des Leptons im Ruhesystem des Nukleons⁸, bzw. die Energie, die durch das Photon auf das Nukleon übertragen wird:

$$\nu = \frac{qP}{M} \stackrel{\text{lab}}{=} E - E' \tag{1.7}$$

Nukleon-Streuung

Um die Inelastizität eines Streuprozesses zu quantifizieren, benutzt man die Bjørken'sche Skalenvariable – oft kurz Bjørken-x genannt:

$$x := \frac{Q^2}{2M\nu} \tag{1.8}$$

Wie man mit Hilfe von Gl. (1.6) einsicht, ist im Fall eines elastischen Prozesses (also $W^2 = M^2$) x = 1, für inelastische Prozesse ($W^2 > M^2$) gilt hingegen 0 < x < 1. Je inelastischer ein Prozeß ist, desto kleiner ist also das Bjørken-x.



 $^{^7\}mathrm{das}$ magnetische Moment eines strukturlosen Protons wäre gleich dem Kernmagneton, das des Neutrons verschwände $^8\mathrm{was}$ bei Targetexperimenten mit dem Laborsystem zusammenfällt

Streut nun ein Lepton mit dem Viererimpuls k und dem Spin s an einem Targetnukleon mit dem Viererimpuls P und dem Spin S, so ist der doppelt differentielle tiefinelastische Wirkungsquerschnitt im Laborsystem gegeben durch [Ans 95]:

$$\frac{\mathrm{d}^2 \sigma^{(s,S)}}{\mathrm{d}\Omega \,\mathrm{d}E'} = \frac{\alpha^2}{MQ^4} \frac{E}{E'} L_{\mu\nu} W^{\mu\nu} \tag{1.9}$$

Dabei beschreibt der leptonische Tensor $L_{\mu\nu}$ die Abstrahlung des virtuellen Photons vom Lepton und der hadronische Tensor $W^{\mu\nu}$ dessen Absorption durch das Nukleon. Im Rahmen der QED ist $L_{\mu\nu}$ exakt berechenbar; für $W^{\mu\nu}$ funktioniert das aus den eingangs erwähnten Gründen nicht. Beide Tensoren können in einen unter der Paritätsoperation symmetrischen und antisymmetrischen Teil aufgespalten werden:

$$L_{\mu\nu} = L_{\mu\nu}^{(S)} + iL_{\mu\nu}^{(A)}$$
 bzw. $W_{\mu\nu} = W_{\mu\nu}^{(S)} + iW_{\mu\nu}^{(A)}$

Bei der Summation über die Indizes fallen die gemischten Terme weg und Gl. (1.9) schreibt sich als:

$$\frac{\mathrm{d}^2 \sigma^{(s,S)}}{\mathrm{d}\Omega \,\mathrm{d}E'} = \frac{\alpha^2}{MQ^4} \frac{E}{E'} \left(L^{\mu\nu}_{(\mathrm{S})} W^{(\mathrm{S})}_{\mu\nu} + L^{\mu\nu}_{(\mathrm{A})} W^{(\mathrm{A})}_{\mu\nu} \right) \tag{1.10}$$

1.2.3 Der unpolarisierte Wirkungsquerschnitt

Unter Ausnutzung zusätzlicher Symmetrieforderungen, wie Lorentzinvarianz, Zeitumkehr und Raumspiegelung, kann der polarisationsunabhängige Term $W_{\mu\nu}^{(S)}$ des hadronischen Tensors durch zwei *spinunabhängige Strukturfunktionen* $F_1(x, Q^2)$ und $F_2(x, Q^2)$ ausgedrückt werden, die nun von zwei invarianten Größen x und Q^2 abhängen. Für unpolarisierte Messungen fällt der polarisationssensitive Term $L_{(A)}^{\mu\nu}W_{\mu\nu}^{(A)}$ heraus. Nach Auflösung der verbliebenen symmetrischen Tensoren in Gl. (1.10) erhält man für den doppelt differentiellen *unpolarisierten* Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{\mathrm{d}^2 \sigma}{\mathrm{d}\Omega \,\mathrm{d}E'} = \frac{4\alpha^2 E'^2}{Q^4} \left[\frac{1}{\nu} F_2(x, Q^2) \,\cos^2\frac{\vartheta}{2} + \frac{2}{M} F_1(x, Q^2) \,\sin^2\frac{\vartheta}{2} \right] \tag{1.11}$$

Für $x \approx 0.2$ zeigt die Strukturfunktion $F_2(Q^2)$ nur eine geringe Abhängigkeit von Q^2 (siehe Abb. 1.3) –*Bjørken'sche Skaleninvarianz* oder *Scaling* genannt. Im Rahmen des Quark-Parton-Modells wird dieses Verhalten durch Streuung an punktförmigen Konstituenten der Nukleonen erklärt und bestätigt somit die Vorhersagen Bjørkens. Bei größeren und kleineren Werten für x sieht man eine deutliche Abweichung, diese sogenannte *Skalenbrechung* konnte erst mit der QCD erklärt werden⁹.

1.2.4 Der polarisierte Wirkungsquerschnitt

Um weitere Details der starken Wechselwirkung und des Nukleonenaufbaus (z.B. wie sich der Spin des Nukleons aus den Spins seiner Bestandteile zusammensetzt) zu gewinnen, müssen die spinabhängigen Eigenschaften der starken Wechselwirkung erforscht werden. Das ist nur möglich, wenn man mit festen, kollektiven Spinkonstellationen arbeitet. Solange das Target unpolarisiert ist, sind die Nukleonenspins vollkommen statistisch verteilt, sämtliche Spinabhängigkeiten heben sich gegenseitig auf. Zeigen dagegen die Spins der Strahlteilchen und die der Nukleonen des Targets mehrheitlich¹⁰ in eine vorgegebene Richtung (Polarisiertes Target!), so ermöglichen Messungen mit verschiedenen Spinkonstellationen den Zugang zu den spinabhängigen Eigenschaften.

⁹Abhängigkeit der Kopplungskonstante vom Viererimpulsübertrag: $\alpha_{\rm s}(Q^2) \simeq \frac{4\pi}{\beta_0 \ln (Q^2/\Lambda^2)}$

¹⁰eine komplette Polarisation ist dabei kaum möglich, aber auch nicht notwendig, da eine Differenz der Wirkunsquerschnitte gemessen wird



Abb.1.3: Die polarisationsunabhängige Strukturfunktion F_2 des Protons, gemessen in tiefinelastischer Streuung von Elektronen (SLAC) und Myonen (BSDMS, E, NMC) an Protonentargets. Aus Darstellungsgründen wurden die Datenreihen für feste x immer um einen konstanten Term c(x) verschoben. [Lin 01]

Unter Ausnutzung der gleichen Symmetrieforderungen wie für den unpolarisierten Fall kann der polarisationsabhängige Term $W_{\mu\nu}^{(A)}$ des hadronischen Tensors durch zwei spinabhängige Strukturfunktionen $g_1(x, Q^2)$ und $g_2(x, Q^2)$ beschrieben werden. Der Wirkungsquerschnitt für die polarisierte tiefinelastische Streuung ist aber nach Gl. (1.10) sowohl vom symmetrischen als auch vom antisymmetrischen Teil des hadronischen und leptonischen Tensors abhängig. Um nur den antisymmetrischen, also spinabhängigen Teil zu isolieren, bildet man die Wirkungsquerschnittdifferenz der Streuung an Nukleonen mit entgegengesetzt ausgerichteten Spins:

$$\frac{\mathrm{d}^{2}\Delta\sigma}{\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}E'} := \frac{\mathrm{d}^{2}\sigma(\alpha+\pi)}{\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}E'} - \frac{\mathrm{d}^{2}\sigma(\alpha)}{\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}E'} \\
= \frac{4\alpha}{Q^{2}}\frac{E'}{E}\frac{1}{M\nu}\left[g_{1}(x,Q^{2})\left(E\cos\alpha+E'\cos\vartheta\right) + \frac{2EE'}{\nu}g_{2}(x,Q^{2})\left(\cos\vartheta-\cos\alpha\right)\right] \quad (1.12)$$

Die Winkelverhältnisse sind in Abb. 1.4 dargestellt; ϑ ist wieder der Streuwinkel des Leptons, α der Winkel zwischen dem Nukleonenspin und der Strahlrichtung und ϕ schließlich der Winkel zwischen Streu- und Polarisationse bene.

Für longitudinale, das heißt parallele $(\vec{\Rightarrow})$ und antiparallele $(\vec{\Rightarrow})$, bzw. transversale $(\vec{\uparrow})$ Einstellung der Leptonen- und Targetpolarisation zueinander vereinfacht sich Gl. (1.12) deutlich:

longitudinal:
$$\frac{\mathrm{d}^2 \Delta \sigma_1}{\mathrm{d}\Omega \,\mathrm{d}E'} = \frac{4\alpha}{Q^2} \frac{E'}{E} \frac{1}{M\nu} \left[(E + E' \cos \vartheta) g_1 - \frac{Q^2}{\nu} g_2 \right]$$
(1.13)

transversal:
$$\frac{\mathrm{d}^2 \Delta \sigma_{\mathrm{t}}}{\mathrm{d}\Omega \,\mathrm{d}E'} = \frac{4\alpha}{Q^2} \frac{E'}{E} \frac{1}{M\nu} \left[g_1 + \frac{2E}{\nu} g_2 \right] E' \sin\vartheta \cos\phi \qquad (1.14)$$



Abb.1.4: Winkelverhältnisse bei der polarisierten tiefinelastischen Streuung

Aus Messungen in diesen Konstellationen lassen sich die beiden Strukturfunktionen g_1 und g_2 jeweils für Proton und Neutron extrahieren. Aus diesen Wirkungsquerschnitten¹¹ selbst, sowie den daraus gewonnenen Strukturfunktionen lassen sich nun eine Vielzahl theoretischer Vorhersagen überprüfen, sowie Aussagen über die Spinverteilung im Nukleon treffen.

Im Rahmen der perturbativen QCD kann die polarisationsunabhängige und -abhängige Strukturfunktion durch

die Singulett-, Non-Singulett- und Gluonkoeffizientenfunktion $\Delta c^{S,NS,g}$ bzw. $c^{S,NS,g}$ ausgedrückt werden. In erster Ordnung von α_s resultiert daraus:

$$F_1(x,Q^2) = \frac{1}{2} \sum_f e_f^2 q_f(x,Q^2)$$
(1.15)

$$g_1(x,Q^2) = \frac{1}{2} \sum_f e_f^2 \Delta q_f(x,Q^2)$$
(1.16)

Dabei ist $q_f(x, Q^2)$ die Quarkdichtefunktion und e_f die elektrische Ladung in Einheiten der Elementarladung für die Quarksorte f^{12} . Die Quarkdichtefunktion gibt die (differentielle) Wahrscheinlichkeit an, ein Quark der betreffenden Sorte im Impulsbereich [x, x + dx] bei einem Impulsübertrag Q^2 zu finden. Sie kann zerlegt werden in die beiden Anteile der Wahrscheinlichkeit, daß der Quarkspin parallel (+) oder antiparallel (-) zum Nukleonenspin ausgerichtet ist:

$$q_f(x,Q^2) = q_f^+ + q_f^-$$

Die polarisierte Quarkdichteverteilung Δq_f ist entsprechend als Differenz definiert:

$$\Delta q_f(x, Q^2) = q_f^+ - q_f^-$$

1.2.5 Summenregeln

Nun können im Rahmen der pQCD Relationen aufgestellt werden, die aufgrund der Beziehung zwischen den Quarkverteilungen und Strukturfunktionen die Spinverteilung der Nukleonen mit den Momenten der Strukturfunktionen in Zusammenhang setzen. Darüberhinaus ergeben sich sogenannte Summenregeln, die durch geeignete Experimente mit Polarisierten Targets überprüft werden können und dadurch wichtige Hinweise liefern, ob die zu Grunde liegenden Theorien richtig und die darin gemachten Annahmen vertretbar sind.

Das erste Moment der Strukturfunktion ist definiert als:

$$\Gamma_1(Q^2) := \int_0^1 g_1(x, Q^2) \mathrm{d}x$$

Für Proton und Neutron ist:

$$\Gamma_1^{\rm p(n)}(Q^2) = \frac{1}{12} \left[+(-)a_3 + \frac{1}{3}a_8 \right] \Delta C^{\rm NS}(Q^2) + \frac{1}{9}a_0(Q^2)\Delta C^{\rm S}(Q^2)$$
(1.17)

¹¹eigentlich Wirkungsquerschnitt-Differenzen

 $^{^{12}}$ wegen des in der Regel bei solchen Experimenten beschränten Energiebereichs ist es ausreichend, nur die Quarksorten $f = u, \bar{u}, d, \bar{d}, s, \bar{s}$ zu berücksichtigen

Die ersten Momente der Singulett- und Non-Singulett-Koeffizientenfunktionen $\Delta C^{S,NS}$ lassen sich bis zur zweiten, bzw. dritten Ordnung theoretisch berechnen. Die axialen Kopplungskonstanten a_0, a_3 und a_8 der SU(3) können im QPM durch die ersten Momente der polarisierten Quarkverteilungen ausgedrückt werden:

$$a_0 = \Delta \Sigma \equiv \Delta U + \Delta D + \Delta S \tag{1.18a}$$

$$a_3 = \Delta q_3 \equiv \Delta U - \Delta D$$
 (1.18b)

$$a_8 = \Delta q_8 \equiv \Delta U + \Delta D - 2(\Delta S) \tag{1.18c}$$

Abkürzend sind hier Quark und Antiquark mit dem entsprechenden Großbuchstaben zusammengefaßt, das Moment der polarisierten Quarkverteilung ist wie üblich definiert:

$$\Delta Q_f := \Delta q_f + \Delta \bar{q}_f \quad \text{mit} \quad \Delta q_f := \int_0^1 \Delta q_f(x) \mathrm{d}x$$

Nach einem allgemeinen Ansatz kann man den Spin des Nukleons seinem Ursprung nach aufschlüsseln: neben $\Delta \Sigma$, dem Spinanteil der Quarks und Δg , dem der Gluonen, müssen noch die möglichen Bahndrehimpulse der Quarks $L_z^{\rm q}$ und Gluonen $L_z^{\rm g}$ berücksichtigt werden:

$$\frac{S_z}{\hbar} = \frac{1}{2}\Delta\Sigma + \Delta g + L_z^{\rm q} + L_z^{\rm g} \tag{1.19}$$

Von besonderem Interesse ist hier $\Delta\Sigma$, also der von den Quarks verursachte Teil des Nukleonenspins. Lange war vermutet worden daß sich der Spin des Nukleons ausschließlich aus den Spins der Quarks zusammensetzt, doch die ersten Experimente Ende der 80er Jahre offenbarten einen überraschend geringeren Anteil von 14% [EMC 88]. Der aktuelle Stand ist mit ca. 30% deutlich höher, aber weiterhin bleibt der Ursprung des Hauptanteils unbekannt.

Die Bjørken-Summenregel

Bildet man die Differenz aus Gl. (1.17) für Proton und Neutron, so fallen die meisten Terme heraus. Die verbleibende axiale Kopplungskonstnte a_3 kann unter Annahme der Isospinsymmetrie gleich dem Verhältnis zwischen Axialvektor- und Vektor-Kopplungskonstante $|g_A/g_V| = 1,257 \pm 0,003$ gesetzt werden, das aus dem β -Zerfall des Neutrons bekannt ist. Man erhält so die Bjørken-Summenregel:

$$S_{\rm Bj} := \Gamma_1^{\rm p}(Q^2) - \Gamma_1^{\rm n}(Q^2) = \frac{1}{6} \left| \frac{g_{\rm A}}{g_{\rm V}} \right| \Delta C^{\rm NS}(Q^2)$$
(1.20)

Die Non-Singulett-Koeffizientenfunktion ist abhängig von der Anzahl der beteiligten Quarksorten ($n_f = 3$) und ist bis zur dritten Ordnung berechnet worden [Lar 94]:

$$\Delta C^{\rm NS} = 1 - \frac{\alpha_{\rm s}(Q^2)}{\pi} - 3,5833 \frac{\alpha_{\rm s}^2(Q^2)}{\pi^2} - 20,2153 \frac{\alpha_{\rm s}^3(Q^2)}{\pi^3}$$

Eine Messung von $\Gamma_1^{\rm p} - \Gamma_1^{\rm n}$ ist somit ein fundamentaler Test der QCD.

Bei $Q^2 = 5 \text{ GeV}^2$ und für $\alpha_s(m_Z) = 0,118$ ergibt sich daraus eine theoretische Vorhersage¹³ von $\Gamma_1^p - \Gamma_1^n = 0,182 \pm 0,003$. Der aus den Weltdaten der Experimente EMC, SMC und E143 ermittelte Wert liegt bei $\Gamma_1^p \text{ Exp.} - \Gamma_1^n \text{ Exp.} = 0,170 \pm 0,012$ [Abe 98]. Damit ist die Bjørken-Summenregel innerhalb der theoretischen und experimentellen Unsicherheiten bestätigt worden.



Abb. 1.5: Zusammenfassung der experimentellen Tests der Bjørken- und Ellis-Jaffe-Summenregel. Die Achsen zeigen die ersten Momente der polarisationsabhängigen Strukturfunktion g_1 für Proton und Neutron. Die Vorhersage der Bjørken-Summenregel ist als diagonaler grauer Streifen eingezeichnet; die der Ellis-Jaffe-Summenregel als Ellipse. Als Vergleich sind die experimentellen Werte der verschiedenen Experimente mit den zugehörigen 1 σ -Intervallen durch parallele Linien angegeben. Weiterhin ist der daraus errechnete Mittelwert der Weltdaten mit den Konturlinien für den 1 σ - und 2 σ -Bereich eingezeichnet. [Hug 99]

Die Ellis-Jaffe-Summenregel

Neben a_3 kann mit der Annahme der SU(3)-Sorten-Symmetrie auch a_8 durch schwache Zerfallskonstanten ausgedrückt werden. Für a_0 gibt es keine solche Möglichkeit. Um dennoch eine Summenregel für $\Gamma_1^{p,n}$ zu erhalten, haben Ellis und Jaffe die Annahme gemacht, daß der Beitrag der Strangequarks zum Nukleonenspin vernachlässigbar sei. Mit $\Delta S = 0$ gilt dann nach Gln. (1.18) $a_0 = a_8$. Aus Gl. (1.17) folgt dann die Ellis-Jaffe-Summenregel, die eine theoretische Vorhersage für die ersten Momente der Strukturfunktionen von Proton und Neutron macht. Wie man in Abb. 1.5 erkennt, zeigen sich zwischen den experimentell ermittelten Werten für Γ_1^p und Γ_1^n und den theoretischen Vorhersagen durch die Ellis-Jaffe-Summenregel größere Diskrepanzen, die deutlich außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Das bedeutet, daß mindestens eine der Annahmen, die zur Aufstellung der Ellis-Jaffe-Summenregel gemacht wurden, falsch ist. Also ist entweder die SU(3)-Sorten Symmetrie nicht erfüllt, oder die Strangequarks haben einen signifikanten Anteil am Nukleonenspin.

1.3 Einsatzgebiete für ein Polarisierte Target

Seit den frühen 60er Jahren werden teilchenphysikalische Experimente mit Polarisierten Targets durchgeführt: Nach den ersten Experimenten in Saclay [Abr 62] und am Lawrence Radiation Laboratory Berkeley [Cha 63], fand diese Technik in zahlreichen weiteren Experimenten Anwendung. Die Möglichkeit, den Spin des Protons oder Deuterons – und damit auch des Neutrons – bezüglich einer vorgegebenen Richtung auszurichten, ermöglichte es, den spinabhängigen Teil der Wechselwirkung zu extrahieren und damit eine Vielzahl von existierenden Theorien in ihren Vorhersagen zu überprüfen. In Verbindung mit polarisierten Nukleonenstrahlen konnte die Nukleon-Nukleon Streuung detailliert untersucht werden. In Experimenten mit polarisierten Photonen ließen sich die elektromagnetischen Eigenschaften verschiedener Baryonen-Resonanzen studieren. Durch der Entwicklung der QCD hatten die Physiker bald ein theoretisches Werkzeug zur Verfügung, um die Ergebnisse verstehen zu können. Die gemessenen Strukturfunktionen bestätigten die QCD.

 $^{^{13}}$ aus NLO-Rechnung (*next to leading order*, dabei wird nur eine mehr, als die führende Ordnung der Entwicklung berücksichtigt)

Mitte der 70er Jahre wurden am SLAC erste Versuche angestrengt, um mittels tiefinelastischer Streuung den Quark-Spinanteil des Protons zu messen. Eine Vielzahl von Fortschritten in Magnet-, Kryound Polarisationstechnik führten dazu, daß am CERN rund 10 Jahre später das Folgeexperiment EMC¹⁴ mit einem polarisierten Myonenstrahl gestartet werden konnte. Das Ergebnis [EMC 88] war überraschend: nur 14% des Nukleonenspins sollte von den Quarks getragen werden. Das war der Beginn der sogenannten Spinkrise und Auslöser für eine Reihe weiterer Experimente wie SMC, E142-155x, HERMES und COMPASS. Die folgenden Experimente bestätigten, daß die Quarks nicht alleine den kompletten Spin des Nukleons aufbringen. Durch sogenannte semi-inklusive Messungen, bei denen neben dem gestreuten Lepton noch mindestens ein zusätzliches Hadron nachgewiesen wird, konnten schließlich auch die quarkspezifischen Spinverteilungen ΔQ_f bestimmt werden. Aktuelle Experimente wie HERMES und COMPASS versuchen nun auch den Gluonenbeitrag zu ermitteln. Darüberhinaus werden in Experimenten zur Überprüfung der GDH-Summenregel¹⁵ polarisierte Festkörpertargets eingesetzt.

Polarisationsmessung

In teilchenphysikalischen Experimenten mit Polarisierten Festkörpertargets ist zur Auswertung der gewonnenen Daten die genaue Kenntnis der Polarisation von großer Bedeutung. Diese wird im allgemeinen über das *nuclear magnetic resonance* (NMR)-Signal der polarisierten Kerne bestimmt. Bislang setzt man hierfür ausschließlich das Verfahren der *continuous-wave*-NMR ein. Im Gegensatz dazu nutzen kommerzielle NMR-Systeme in anderen Anwendungsgebieten, ausschließlich die Technik der *gepulsten* NMR. Neben der besseren Auflösung bietet dieses Verfahren vor allem die Möglichkeit, in deutlich schnellerer Abfolge Einzelmessungen durchführen zu können. Allerdings kommt es bei diesen Anwendungen nicht auf eine absolute Kalibration der Polarisation an.

Zur Zeit ist die Bestimmung der Deuteronenpolarisation nur mit einem relativen Fehler von ca. 5% möglich. Es ist zu prüfen, ob der Einsatz der gepulsten NMR-Technik in diesem Bereich eine Verbesserung ermöglicht. Die Schnelligkeit dieser Methode verspricht darüberhinaus die Möglichkeit, nun Abläufe zeitlich auflösen zu können, für die die continuous-wave-NMR bisher zu langsam ist.

Zu Testzwecken wurde im Bochumer PT-Labor ein gepulstes NMR-System aufgebaut und auf die prinzipielle Eignung zur Polarisationsmessung untersucht. Dazu mußte das Messprinzip speziell auf die Anforderungen für den Einsatz am Polarisierten Target angepaßt werden. Hierzu wurde unter anderem ein entsprechender Einsatz für den Kryostaten gebaut, in dem die Polarisationsmessungen durchgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Aufbau des gepulsten NMR-Systems und zeigt Ergebnisse erster Messungen.

¹⁴European Muon Collaboration

¹⁵Gerasimov-**D**rell-**H**earn – Die GDH-Summenregel verbindet die Differenz der polarisierten Wirkungsquerschnitte für die Absorption reeller Photonen ($Q^2 = 0$) mit Spin parallel/antiparallel zum Nukleon, mit dem anomalen magnetischen Moment der Nukleonen

Kapitel 2

Teilchenmagnetismus und Polarisation

Dieses Kapitel faßt noch einmal kurz die magnetischen Eigenschaften spinbehafteter Teilchen zusammen, bevor auf das Polarisierte Target eingegangen wird. Hier wird schließlich der Begriff der Polarisation quantitativ definiert, anschließend werden verschiedene Polarisationstechniken erläutert.

2.1 Drehimpuls und magnetisches Moment

2.1.1 Allgemeines zum Drehimpuls

In der Quantenmechanik wird ein 'drehimpulsartiger' Zustand durch zwei Quantenzahlen ausgezeichnet: Die Drehimpulsquantenzahl j^1 für die Größe, sowie die magnetische Quantenzahl m_j für die Orientierung in Bezug auf eine Vorzugsrichtung².

Aufgrund der Quantelung kann j entweder nur ganzzahlige (also 0, 1, 2, ...) oder halbzahlige $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, ...)$ Werte annehmen. Die absolute Größe des Drehimpulses erhält man durch Anwenden des Drehimpulsoperators \hat{J}^2 :

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

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

Der Eigenwert ist dann gleich dem Betragsquadrat des Drehimpulses. Für Teilchen mit einem Eigendrehimpuls oder Spin werden oft die Begriffe 'Spin-1-Teilchen' oder 'Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen' verwendet. Sie suggerieren, daß der Betrag des Spins den Wert 1 oder $\frac{1}{2}$ hat, anhand von Gl.(2.2) sieht man jedoch sofort, daß der Betrag des Drehimpulses nie ein ganz-, oder halbzahliges Vielfaches von \hbar sein kann. Die Bezeichnungen beziehen sich vielmehr auf die Quantenzahl j bzw. die maximale z-Komponente des Spins. Allgemein ist der Anteil des Drehimpulses in eine bestimmte Vorzugsrichtung (im allgemeinen die positive z-Achse) durch die Quantenzahl m_j gegeben. Anwenden des Operators \hat{J}_z ergibt die Eigenwertgleichung:



Abb. 2.1: Orientierungsmöglichkeiten eines Drehimpulses \vec{j} für den Fall j=2

$$\widehat{J}_{z}\left|j,m_{j}\right\rangle = m_{j}\hbar\left|j,m_{j}\right\rangle \tag{2.3}$$

$$\Rightarrow \quad j_z = m_j \hbar \qquad \text{oder} \quad m_j = \frac{j_z}{\hbar} \tag{2.4}$$

 $^{^{1}\}mathrm{Der}$ Buchstabej soll immer verwendet werden wenn ganz allgemein ein Drehimpuls gemeint ist, er steht stellvertretend für l,s und I

²in der Regel ein äußeres Magnetfeld

Das heißt, m_j ist die Drehimpulskomponente in z-Richtung in Einheiten von \hbar . Aufgrund der Richtungsquantelung kann auch die Quantenzahl m_j nur entweder ganz- oder halbzahlige Werte annehmen, daraus ergibt sich der Wertebereich zu:

$$-j \leq m_j \leq j$$
, mit $\Delta m_j = 1 \implies (2j+1)$ Zuständer

In Abb. 2.1.1 sind für den Fall j = 2 die verschiedenen Einstellmöglichkeiten des Drehimpulses \vec{j} mit den zugehörigen Zahlenwerten für j_z und m_j schematisch dargestellt.

2.1.2 Das Magnetische Moment

Daß ein Drehimpuls eines geladenen Teilchens stets mit einem magnetischen Dipolmoment verbunden ist, läßt sich im klassischen Bild des Bahndrehimpulses leicht zeigen: Im Bohr'schen Atommodell bewegt sich das Elektron auf einer Kreisbahn um den Kern. Mit dieser Bewegung ist ein Kreisstrom verbunden, aus dem sich das magnetische Moment ergibt:

mit
$$I = \frac{q}{t} = -\frac{e\,\omega}{2\pi}$$

und $A = \pi r^2 = \frac{\pi L}{m\omega}$ (wg. $L = |\vec{r} \times \vec{p}| = m\omega r^2$)

$$\Rightarrow \quad \vec{\mu} = I \cdot \vec{A} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} \tag{2.5}$$



Abb. 2.2: Veranschaulichung zur Entstehung eines magnetischen Momentes durch das umlaufende Elektron

Wegen der negativen Ladung des Elektrons zeigt das magnetische Bahnmoment in die entgegengesetzte Richtung wie der Drehimpuls.

2.1.3 Elektronenspin

Diese Ergebnisse lassen sich nicht allgemein auf die Quantenmechanik übertragen. Für den Fall des Bahndrehimpulses \vec{l} ergibt die quantenmechanische Rechnung zwar tatsächlich das klassisch hergeleitete Ergebnis aus Gl. (2.5), für den Elektronenspin aber gibt es kein klassisches Analogon. Es scheint aber vernünftig, daß auch hier das magnetische Moment $\vec{\mu}_s$ ein zum Drehimpuls (hier also zum Spin \vec{s}) proportionaler Vektor sein soll. Daher schreibt man formal für den Elektronenspin:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{s} = -g_s \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar} = -\gamma_s \vec{s}$$
(2.6)

dabei ist
$$\mu_{\rm B} = \frac{e\hbar}{2m_{\rm e}}$$
 das Bohr'sche Magneton (2.7)

und
$$\gamma = \frac{|\vec{\mu}_s|}{|\vec{s}|} = \frac{g_s \mu_{\rm B}}{\hbar}$$
 das *Gyromagnetische Verhältnis* des Elektrons (2.8)

Der Proportionalitätsfaktor g_s – Landé- oder einfach g-Faktor genannt – gibt also an, wie das quantenmechanische Verhalten des magnetischen Momentes von der klassischen Vorstellung einer mit dem gleichen Drehimpuls kreisenden Ladung abweicht. Der Wert von g_s wurde zunächst rein experimentell bestimmt, genaue Messungen ergaben $g_s = 2,0023$. Das vom Elektronenspin erzeugte magnetische Moment ist also etwas mehr als doppelt so groß, als man es anhand seines Spins zunächst erwarten würde³. Aus der Dirac-Theorie läßt sich $g_s = 2$ ableiten, die geringe Abweichung des g-Faktors vom Zahlenwert 2 wurde erst durch Berücksichtigung von Effekten der QED wie Vakuumpolarisation und Selbstwechselwirkung auch theoretisch abgeleitet. Die Übereinstimmung der Messungen mit der Vorhersagen der Theorie (vergl. Gl. 1.1) bestätigten die QED in eindrucksvoller Weise.

Kernspin und magnetisches Kernmoment

Protonen und Neutronen sind Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, deren Spins und Bahndrehimpulse innerhalb des Kerns zu dessen gesamten Kernspin \vec{I} koppeln. Wie bei den Elektronen ist auch mit ihrem Spin ein magnetisches Moment verbunden.

Die Eigenschaften des Elektrons ließen sich mit Hilfe der Dirac-Theorie in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen beschreiben. Bei den Nukleonen tritt die Schwierigkeit auf, daß die komplette Substruktur berücksichtigt werden muß: Ihr Gesamtspin baut sich aus den Spins und Bahndrehimpulsen der Gluonen, Valenz- und Seequarks auf. Über diese genaue Zusammensetztung weiß man zu wenig, um theoretische Vorhersagen für die magnetischen Momente machen zu können; daher ist man auf experimentelle Befunde angewiesen.

Analog zum Bohr'schen Magneton $\mu_{\rm B}$ ist das *Kernmagneton* $\mu_{\rm K}$ definiert. Es ist das magnetische Moment, welches ein mit dem Drehimpuls \hbar umlaufendes Proton klassisch erzeugen würde:

Kernmagneton
$$\mu_{\rm K} = \frac{e\hbar}{2m_{\rm p}}$$
 (2.9)

Im Vergleich mit dem Bohr'schen Magneton ist der Zahlenwert um rund einen Faktor 2000 geringer, nämlich gerade um das Verhältnis zwischen Protonen- und Elektronenmasse $\frac{m_{\rm P}}{m_{\rm e}}$. Für ein ungebundenes Proton mit dem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ schreibt sich das magnetische Moment wieder in Analogie zum Elektronenspin als:

$$\vec{\mu}_I = g_{\rm K} \frac{e}{2m_{\rm p}} \vec{s} = g\mu_{\rm K} \frac{\vec{I}}{\hbar} \tag{2.10}$$

Mit dem Wort 'Drehimpuls' oder 'Spin' ist im allgemeinen nur die Quantenzahl⁴ $j = \max(j_z)/\hbar$, also der Maximalwert der z-Komponente in Einheiten von \hbar , gemeint. Analog versteht man



Abb. 2.3: Maximale z-Komponente des magnetischen Moments

unter 'magnetischem Moment' μ die maximale z-Komponente des Vektors $\vec{\mu}$ in Einheiten von $\mu_{\rm K}$ (wie das \hbar im Fall des Drehimpulses übernimmt hier das Magneton die Rolle der Referenzgröße):

$$\mu = \frac{\max\left(\mu_z\right)}{\mu_{\mathrm{K}}} \qquad \text{wobei} \quad \max\left(\mu_z\right) = |\vec{\mu}| \frac{\max\left(j_z\right)}{|\vec{j}|} \tag{2.11}$$

$$\Rightarrow \quad \mu = \underbrace{\frac{|\vec{\mu}|}{|\vec{j}|}}_{=\frac{g\mu_{\rm K}}{\hbar}} \cdot \underbrace{\frac{g\mu_{\rm K}}{\mu_{\rm K}}}_{=\frac{g\mu_{\rm K}}{\hbar}} = \frac{g\mu_{\rm K}}{\hbar} \cdot \frac{j\hbar}{\mu_{\rm K}} = gj \qquad (2.12)$$

 $^{^{3}}$ Da nach gängiger Vorstellung das Elektron ein punktförmiges Teilchen ist, fällt es ohnehin schwer, sich den Ursprung eines Eigendrehimpulses oder magnetischen Momentes vorzustellen. 1928 konnte Dirac zeigen, daß der Elektronenspin eine Folge der nichtrelativistischen Quantentheorie ist.

 $^{^{4}}j$ steht hier wieder stellvertretend für einen allgemeinen Drehimpuls l, s, I

Der g-Faktor bzw. das magnetisches Moment wurden experimentell bestimmt zu:

Proton: g = 5,58857 $\mu = 2,79285$ Neutron: g = -3,82608 $\mu = -1,91304$ Deuteron: g = 0,85744 $\mu = 0,85744$

2.2 Spin im externen Magnetfeld

2.2.1 Präzession und Larmorfrequenz

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

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \tag{2.13}$$

Ähnlich wie ein Kreisel, dessen Achse nicht senkrecht steht, vollführt auch das magnetische Moment eine Präzessionsbewegung um die Richtung des äußeren Magnetfeldes. Allgemein gilt dabei

$$|\vec{T}| = |\vec{L}| = \frac{|d\vec{L}|}{dt}$$
(2.14)
= $L \sin \vartheta \frac{d\varphi}{dt}$ (2.15)

Ausgehend von Gl. (2.13) gilt dann für die Präzessionsfrequenz (Larmorfrequenz) $\omega_{\rm L} := \omega$ des magnetischen Moments

$$\vec{T}| = |\vec{\mu}|B\sin\vartheta \quad \stackrel{(2.15)}{\Rightarrow} L\omega_{\rm L} = |\vec{\mu}|B$$

$$\Leftrightarrow \quad \omega_{\rm L} = \frac{|\vec{\mu}|B}{|\vec{L}|} = \gamma B = \frac{g\mu_{\rm B/K}}{\hbar} B \qquad (2.16)$$

Die Larmorfrequenz ist also unabhängig von m_j , sprich von der Stellung des Spins zum \vec{B} -Feld. Für Kerne mit g > 0, also solche, bei denen Kernspin und magnetisches Moment parallel zueinander stehen, verläuft die Präzessionsbewegung in negativer Richtung, das meint die Vektoren $\vec{\omega}_{\rm L}$ und \vec{B} stehen antiparallel zueinander (siehe Abb. 2.4).

2.2.2 Zeemann-Effekt

In einem statischen äußeren Magnetfeld besitzt ein magnetisches Moment potentielle Energie, die von der Ausrichtung gegenüber dem \vec{B} -Feld abhängt. Für Elektron und Proton ergibt sich:

Elektronenspin
$$\vec{s}$$
: $E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \overbrace{\vec{s} \cdot \vec{B}}^{=s_z B} = g_s \mu_B m_s B = m_s \hbar \omega_e$ (2.17a)

Kernspin
$$\vec{I}$$
: $E = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B} = -\frac{g_I \mu_{\rm K}}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{B} = -g_I \mu_{\rm K} m_I B = -m_I \hbar \omega_{\rm N}$ (2.17b)

Dabei ist die Elektron-Larmorfrequenz mit ω_e und die Nukleon-Larmorfrequenz mit ω_N bezeichnet.



Abb. 2.4: Präzession des magnetischen

Kernmoments, die Präzessionsbewegung

verläuft für g > 0 linkshändig in Bezug auf

| Teilchen/ Isotop | J | $g = \gamma \frac{\hbar}{\mu_{\rm B/K}}$ | $\mu = gJ$ | $\hat{\mu} = g\mu_{\rm B/K} \left[\begin{array}{c} {\rm J} \\ {\rm T} \end{array} \right]$ | $\frac{\nu_{\rm L}}{B} = \frac{\hat{\mu}}{h} \left[\frac{\rm MHz}{\rm T} \right]$ | $\nu_{\rm L}(2,5{\rm T})~[{\rm MHz}]$ |
|---------------------|-----|--|------------|--|--|---------------------------------------|
| e | 1/2 | 2,00232 | 1,00116 | $1,8570 \cdot 10^{-23}$ | 28.025 | 70.061 |
| р | 1/2 | 5,58569 | 2,79285 | $28,2123 \cdot 10^{-27}$ | 42,577 | 106,4 |
| d | 1 | 0,85744 | 0,85744 | $4{,}33078{\cdot}10^{-27}$ | 6,5359 | 16,3 |
| ⁶ Li | 1 | 0,82205 | 0,82205 | $4,14203 \cdot 10^{-27}$ | 6,2661 | 15,7 |
| ⁷ Li | 3/2 | 2,17096 | 3,25644 | $10,9651 \cdot 10^{-27}$ | $16,\!5482$ | 41,4 |
| $^{13}\mathrm{C}$ | 1/2 | 1,40482 | 0,70241 | $7,0955 \cdot 10^{-27}$ | 10,7083 | 26,8 |
| ^{14}N | 1 | 0,40376 | 0,40376 | $2,03932 \cdot 10^{-27}$ | 3,0777 | 7,69 |
| $^{15}\mathrm{N}$ | 1/2 | -0,56638 | -0,28319 | $-2,86069 \cdot 10^{-27}$ | 4,3172 | 10,8 |

Tabelle 2.1: Übersicht zu Spin, g-Faktor, magnetischem Moment und Larmor-Frequenz einzelner Teilchen bzw. Isotope. Per Definition ist der g-Faktor des Elektrons positiv, obwohl Spin und magnetisches Moment antiparallel stehen; beim Isotop ¹⁵N wird dies durch das Minuszeichen zum Ausdruck gebracht.

Diese m-Abhängigkeit führt zur Aufhebung der m-Entartung und Ausbildung der sogenannten Zeemanniveaus. In der Spektroskopie spaltet eine Linie dabei in entsprechend viele Einzellinien auf, wenn man die Probe in ein Magnetfeld bringt. Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Niveaus ist dabei:

$$\Delta E = \hbar \omega_{\rm L} = g \mu_{\rm B/K} B \tag{2.18}$$

Durch Einstrahlung von Photonen dieser Energie können auch Übergänge zwischen den Zeemanniveaus angeregt werden.

Die Larmorfrequenz war eigentlich als Frequenz der klassischen Präzession abgeleitet; daß sie hier wieder auftaucht, ist kein Zufall und wird verständlich, wenn man ins mitrotierende Koordinatensystem übergeht; siehe dazu Abschnitt 3.2.1.

Abschließend sind die Werte der behandelten Größen für verschiedene Kerne in Tabelle 2.1 zusammengefaßt, aus Vergleichsgründen ist das Elektron zusätzlich mit aufgeführt. Da der Term $g\mu_{B/K}$ relativ oft auftaucht, wird darin und im folgenden die Abkürzung

$$\hat{\mu} := g\mu_{\rm B/K} = \gamma\hbar = \frac{\hbar\omega_{\rm L}}{B} \tag{2.19}$$

benutzt. Dabei ist natürlich der jeweilige g-Faktor des betreffenden Teilchens sowie das entsprechende Magneton einzusetzen (also $\mu_{\rm B}$ für den Elektronenspin, $\mu_{\rm K}$ für Nukleonen- bzw. Kernspin).

2.3 Kernspinpolarisation

Unter Polarisation versteht man die Ausrichtung der Spins bezüglich einer vorgegebenen Richtung – z.B. parallel oder antiparallel zu einem äußeren Magnetfeld. Die Ausrichtung der Kernspins im speziellen heißt entsprechend Kernspinpolarisation. Die durch das \vec{B} -Feld definierte Vorzugsrichtung wird dann in einem Koordinatensystem in der Regel als z-Achse bezeichnet. Die (Vektor-) Polarisation P_z einer makroskopischen Probe ist definiert als:

$$P_z := \frac{\langle I_z \rangle}{I} = \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu \mu_{\rm K}} \tag{2.20}$$

Für ein Spinensemble mit $I = \frac{1}{2}$ berechnet sich die Polarisation aus den Besetzungszahlen der Zeemanniveaus wie folgt:

$$P_{z} = \frac{\langle I_{z} \rangle}{I} = \frac{N_{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} + N_{-\frac{1}{2}} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right)}{\frac{1}{2} \left(N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}\right)} = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}}$$
(2.21)

Entsprechend für ein Spin-1-System:

$$P_z = \frac{N_{+1} - N_{-1}}{N_{+1} + N_0 + N_{-1}} \tag{2.22}$$

2.3.1 Dilutionfaktor und Asymmetrie

Bei Streuexperimenten werden, wie in Abschnitt 1.2.4 erläutert, Wirkungsquerschnittdifferenzen gemessen; vereinfacht kann man sich das als Zählratenasymmetrien vorstellen:

$$\varepsilon = \frac{N\uparrow - N\downarrow}{N\uparrow + N\downarrow} \tag{2.23}$$

Wären alle im Target enthaltenen Nukleonen ausgerichtet, wäre diese Zählratenasymmetrie schon die gesuchte Asymmetrie A. Da die Polarisation aber nie vollständig ist, muß dies bei der Berechnung der Asymmetrie berücksichtigt werden. Desweiteren sind bei allen Isotopen ab ³He immer auch Nukleonen im Kern, die nicht mit ausgerichtet sind, weil ihre Spins im Kern paarweise zu Null koppeln. Häufig werden als Targetmaterialien auch Verbindungen eingesetzt, die nicht polarisierbare Kerne wie ¹²C enthalten, z.B. Alkohole. Entscheidend ist letztendlich das Verhältnis aus polarisierbaren Nukleonen zu deren Gesamtzahl. Entsprechend ist der sogenannte *Dilutionfaktor* – der sozusagen ein Maß für die Verdünnung der polarisierbaren Nukleonen ist – definiert:

$$f := \frac{\# \text{ polarisierbare Nukleonen}}{\# \text{ alle Nukleonen}}$$
(2.24)

Damit lautet die Beziehung zwischen gesuchter Asymmetrie A und gemessener Zählratenasymmetrie ε in korrigierter Form:

$$A = \frac{1}{f} \cdot \frac{1}{P} \cdot \varepsilon \tag{2.25}$$

Genaugenommen muß auch die Strahlpolarisation berücksichtigt werden, so daß in Gl. (2.25) das Produkt aus Target- und Strahlpolarisation eingesetzt werden muß:

 $P = P_{\text{Target}} \cdot P_{\text{Strahl}}$

Im folgenden wird der Übersichtlichkeit halber die Targetpolarisation immer mit P bezeichnet. Bei der Abschätzung des Fehlers der Asymmetrie

$$\delta A = \sqrt{\left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}N\uparrow}\delta N\uparrow\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}N\downarrow}\delta N\downarrow\right)^2 + \left(A\frac{\delta P}{P}\right)^2 + \left(A\frac{\delta f}{f}\right)^2} \tag{2.26}$$

können, wie die Erfahrung zeigt, die letzten beiden Terme vernachlässigt werden. Nimmt man weiterhin an, daß die Asymmetrie relativ klein ist, also $N\uparrow \simeq N\downarrow$ gilt, so vereinfacht sich Gl. (2.26) zu:

$$\delta A \simeq \frac{1}{Pf\sqrt{N}} \simeq \frac{1}{Pf\sqrt{\mathcal{L}T_{\text{mess}}}}$$
(2.27)

mit der Meßzeit T_{mess} und der Luminosität \mathcal{L} . Anders ausgedrückt ist die für eine vorgegebene Genauigkeit δA benötigte Meßzeit

$$T_{\rm mess} \simeq \frac{1}{P^2 f^2 \mathcal{L} \,\delta A^2} \tag{2.28}$$

invers vom Quadrat des Dilution Faktors und des der Polarisation abhängig. Eine doppelt so hohe Polarisation verkürzt also bei gleichem Fehler die Meßzeit auf ein Viertel, entsprechendes gilt für den Dilutionfaktor. Dies macht die Bedeutung hoher Polarisationen deutlich.

2.3.2 Natürliche Polarisation

Im thermischen Gleichgewicht sind die einzelnen Zeemanniveaus entsprechend der Boltzmann-Statistik

$$n(m) = \frac{N_m}{\sum N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(m)}{kT}} = \frac{1}{Z} e^{\frac{m\,\hat{\mu}B}{kT}} \qquad \text{mit} \quad \hat{\mu} = g\mu_{\text{B/K}} \tag{2.29}$$

besetzt⁵. Mit n(m) ist hier die Besetzungszahldichte des *m*-ten Zustandes bezeichnet, Z ist die Zustandssumme. Für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ergibt sich so die TE⁶-Polarisation sofort zu:

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}} = \frac{e^{\frac{\mu B}{2kT}} - e^{-\frac{\mu B}{2kT}}}{e^{\frac{\mu B}{2kT}} + e^{-\frac{\mu B}{2kT}}} = \tanh\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)$$
(2.30)

Für ein Ensemble aus Spin-J-Teilchen kann man die TE-Polarisation mit Gl. (2.20) und (2.29) ganz allgemein schreiben als:

$$P_J = \frac{\frac{1}{J} \sum_{m=-J}^{J} m \, e^{\frac{m \, \hat{\mu} B}{kT}}}{\sum_{m=-J}^{J} e^{\frac{m \, \hat{\mu} B}{kT}}} = \dots = \mathcal{B}_J \left(J \, \frac{\hat{\mu} B}{kT} \right)$$
(2.31)

mit der Brillouin-Funktion:

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

Damit ergibt sich für die TE-Polarisation von Spin-1-Teilchen:

j

$$P_1 = \mathcal{B}_1\left(\frac{\hat{\mu}B}{kT}\right) = \frac{4 \tanh\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)}$$
(2.32)

In Abb. 2.5 ist der Verlauf der TE-Polarisation für Elektronen, Protonen und Deuteronen gegen die Temperatur aufgetragen. Man sieht deutlich, daß schon bei 'moderaten' Temperaturen und Magnetfeldern von 1 K und 2,5 T die Elektronen fast vollständig polarisiert sind ($P_e = 93\%$), während Protonen und Deuteronen noch weniger als 0,5% Polarisation aufweisen (0,26 bzw. 0,05%). Um höhere Polarisationswerte zu erhalten, muß man entsprechend Gl. (2.32) und (2.30) nun gleichzeitig zu tieferen Temperaturen und höheren Magnetfeldern gehen. Diese sogenannte *Brute-Force* Methode wird z.B. von Honig et al. [Hon 67] zur Polarisation von deuteriertem Wasserstoff benutzt. Bei den dabei benutzten Temperaturen und Feldstärken von T = 10 mK bzw. B = 20 T wäre rein rechnerisch eine TE-Polarisation von 96,7% für Protonen und 39,3% für Deuteronen erreichbar. Nachteile sind neben dem immensen apparativen Aufwand in Kryo- und Magnettechnik die lange Aufbauzeit der Polarisation, die im Falle des HD mehrere Wochen beträgt. Zur Asymmetriemessung in Streuexperimenten lassen sich Brute-Force Targets daher nur bedingt verwenden, da ein öfterer Wechsel der Polarisationsrichtung zur Minimierung systematischer Fehler kaum in Frage kommt. Die bei diesen Temperaturen extrem geringe Kühlleistung der Kryostate beschränkt außerdem (wegen des dadurch bedingten Wärmeinputs) die zumutbare Strahlintensität, was die Eignung für Streuexperimente weiter einschränkt.

 6 Thermal Equilibrium

⁵Da der g-Faktor für das Elektron positiv definiert ist, sind die Zeemanniveaus beim Elektron genau andersherum angeordnet als bei den Kernen (siehe Gln. (2.17)). Damit aber die TE-Polarisation der Elektronen auch positiv ist, wurde $E(m) = -m \hat{\mu}B$ eingesetzt.



Abb. 2.5: TE-Polarisation in Abhängigkeit der Temperatur für Elektronen, Protonen und Deuteronen, bei 2,5 und 5 T. Zur besseren Darstellung wurde die Ordinate logarithmisch skaliert.

2.3.3 Dynamische Polarisation

Wir wir gesehen haben, sind Elektronen – bedingt durch ihr deutlich größeres magnetisches Moment – allein durch tiefe Temperatur und Magnetfeld vergleichsweise einfach zu polarisieren. Mit der Technik der dynamischen Nukleonenpolarisation (DNP) macht man sich diese Tatsache zu Nutze und ist in der Lage, die hohe Elektronenpolarisation auf die Kerne zu übertragen. Die in den normalen chemischen Verbindungen enthaltenen Elektronen sind aber immer paarweise gebunden⁷, und zwar so, daß Ihre Spins stets antiparallel stehen. Die für die DNP nötigen paramagnetischen Elektronen können nun durch zwei Verfahren in die Tragetmaterialien eingebracht werden. Entweder durch Strahlenschädigung mittels ionisierender Strahlen, oder durch Beigabe chemischer Radikale⁸; dabei haben sich Spindichten von einigen $10^{19} e^{\dagger}/cm^3$ als optimal erwiesen.

Das einfachste Modell zur Erklärung der DNP ist der *Solid State Effekt* (SSE), der im folgenden hier kurz erläutert werden soll. Anschließend wird noch kurz die Idee der 'Equal Spin Temperature' Theorie dargestellt und zusammengefaßt, welche Aussagen sie für die dynamische Nukleonenpolarisation macht.

Der Solid State Effekt

Betrachten wir ein ungebundenes Elektron und einen Kernspin $I = \frac{1}{2}$ in einem äußeren Magnetfeld. Jeder Spin isoliert gesehen bildet im äußeren \vec{B} -Feld zwei Zeemanniveaus aus. Befindet sich nun nahe dem Elektron ein Kernspin, so ist das Magnetfeld am Ort des Elektrons auch abhängig von der Spinstellung des Kerns, da dessen magnetisches Dipolfeld zusätzlich zum äußeren Feld wirkt. Der Hamilton-Operator für ein Spinsystem bestehend aus \vec{I} und \vec{s} setzt sich dann zusammen aus

 $^{^{7}}$ die Orbitale der abgeschlossenen Schalen sind so aufgefüllt, daß sich in jedem Zustand zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin befinden. Die Elektronen der letzten Schale sind zunächst teilweise ungebunden, durch Aufbau von z.B. Molekülen bilden diese dann aber Elektronenpaarbindungen, bis alle ungepaarten Elektronen mit einem weiteren gepaart sind und sich so ihre Spins zu Null koppeln. Ähnliches gilt für Metalle und Ionenbindungen.

⁸Verbindungen, die ein ungepaartes Elektron enthalten

dem Zeeman- und dem Wechselwirkungs- oder Dipolaranteil, von dem hier nur die führenden Anteile berücksichtigt werden:

$$\mathcal{H} \simeq \underbrace{\omega_{\rm e} \hat{S}_z - \omega_{\rm N} \hat{I}_z}_{\mathcal{H}_{\rm Z}} + \underbrace{c \, \hat{S}_z \hat{I}_+ + c^* \hat{S}_z \hat{I}_-}_{\mathcal{H}_{\rm D}} \qquad \text{mit} \quad c \sim \frac{\mu_{\rm B} \mu_{\rm K}}{r^3} \tag{2.33}$$

Ignorieren wir zunächst den Wechselwirkungsanteil \mathcal{H}_D , so bilden sich durch den Zeemaneffekt für Elektron und Kern insgesamt vier Niveaus aus (siehe Abb. 2.6), die eindeutig einer Spinkombination zugeordnet werden können. Mit anderen Worten die Spinzustände $|m_s, m_I\rangle$ sind auch die Energieeigenzustände. Übergänge zwischen den Niveaus $|\uparrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$ sowie $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ verletzten die Auswahlregel für magnetische Dipolübergänge ($\Delta m = \pm 1$) und sind folglich verboten. Berücksichtigt man nun den Wechselwirkungsanteil \mathcal{H}_{D} mit, so bewirken die Auf- und Absteigeoperatoren \hat{I}_{\pm} in Kombination mit \hat{S}_z in Gl. (2.33) eine Mischung der alten Zustände. Die neuen Energieeigenzustände – mit $|a\rangle$ bis $|d\rangle$ bezeichnet – sind nun Mischungen aus den Spineigenzuständen, wie in Abb. 2.7 dargestellt. Der Mischungskoeffizient liegt in der Größenordnung von



Abb. 2.6: Die 'zwei mal zwei' Zeemanniveaus des 2-Spin-Systems ohne Berücksichtigung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung

$$|q| = \frac{c}{\hbar\omega_{\rm N}} \simeq \frac{B_s}{B_0} \approx 10^{-4} \ll 1 \qquad \Rightarrow \ |p| = \sqrt{1 - |q|^2} = 1$$

Dies bedingt, daß nun die 'verbotenen' Übergänge durch Mikrowelleneinstrahlung bei $\nu_{\pm} \approx \nu_e \mp \nu_N$ angeregt werden können. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind dabei im Verhältnis zu den 'erlaubten' um den Faktor $|q|^2$ untersetzt. Abb. 2.7 zeigt, was dabei passiert: Durch Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega_-$ wird das System aus dem anfänglichen Zustand $|d\rangle$ nach $|a\rangle$ befördert. Dieser relaxiert relativ schnell über einen Spinflip des Elektrons und Emission eines Phonons in den tieferen Zustand $|c\rangle$, welcher wesentlich stabiler ist. Die Kernrelaxationszeiten T_1^N liegen bei diesen Temperaturen in der Größenordnung von einer viertel bis einer dreiviertel Stunde (dotierungs- und materialabhängig). Die Relaxationszeiten der Elektronen $T_1^{\text{el.}}$ sind um gut drei Größenordnungen kürzer und betragen einige Hundert Millisekunden bis mehrere Sekunden (auch stark materialabhängig). Wegen des Faktors $|q|^2 \sim r^{-6}$ sind Nukleonenpolarisationen nur in unmittelbarer Nähe der paramagnetischen Zentren möglich. Die hier erzeugte lokale Nukleonenpolarisation wird durch Spin-Diffusion auf die umliegenden Nukleonen weitergegeben. Durch Dipol-Dipol Wechselwirkungen klappen dabei zwei benachbarte Spins entgegengesetzt um, sie tauschen quasi ihre Polarisation.

In dem oben angefangenen Beispiel nimmt also die Besetzungszahl im Zustand $|c\rangle$ auf Kosten derer im Zustand $|d\rangle$ zu, was einer negativen Polarisation entspricht. Entsprechend kann man durch Mikrowellen der Frequenz ν_+ positiv polarisieren (siehe Abb. 2.7).

Theoretisch könnte so eine Polarisation nahe der Elektronenpolarisation erreicht werden. Allerdings wirken dem Polarisationprozeß verschiedene Relaxationsprozesse entgegen, die hauptsächlich über die paramagnetischen Zentren ablaufen; als solche fungieren auch Verunreinigungen wie molekularer Sauerstoff. Geringere Spindichten begünstigen somit die ungestörte Spindiffusion, andererseits stehen weniger Spins als DNP-fähige Zentren, die ja für die lokale Erzeugung der Polarisation verantwortlich



Abb. 2.7: Zum Prozess der dynamischen Nukleonenpolarisation. Durch Mikrowelleneinstrahlung der passenden Frequenz können die 'verbotenen' Übergänge selektiv angeregt wernach Relaxation den. des Elektronenspins Bewerden SOdiesetzungszahlen desZustandes $|c\rangle$ oder $|d\rangle$ auf Kosten des jeweils anderen erhöht, was einer negativen bzw. positiven Polarisation entspricht.

sind, zur Verfügung. Hinsichtlich dieser widerstrebenden Anforderungen muss für die Radikalkonzentration ein Optimum gefunden werden.

Die Theorie des 'reinen' Solid State Effekts macht die Annahme einer vergleichsweise schmalen ESR^9 -Linie. Sobald die Breite der ESR-Linie aber in der Größenordnung der Nukleon-Larmorfrequenz ω_N liegt, führt das dazu, daß die verbotenen Übergänge nicht mehr selektiv angeregt werden könnten, sondern gleichzeitig und daher konkurrierend arbeiten. Dies wird häufig als *differentieller SSE* bezeichnet der dadurch erklärt, daß in solchen Fällen die maximal erreichbaren Nukleonenpolarisationen bei kleineren Werten liegen.

Targetmaterialien wie Alkohole, Ammoniak oder Lithiumhydrid zeigen allerdings ein Polarisationsverhalten, das durch den SSE nicht erklärt werden kann. Nach dem Prinzip aus Abb. 2.7 sollten die Mikrowellenfrequenzen immer um den Betrag der Kern-Larmorfrequenz $\omega_{\rm N}$ über und unter der Elektron-Larmorfrequenz $\omega_{\rm e}$ liegen. Tatsächlich sind die optimalen Mikrowellenfrequenzen stark vom Targetmaterial abhängig und nähert sich sogar mit wachsender Polarisation immer mehr $\omega_{\rm e}$ an. Desweiteren beobachtet man, daß während der Mikrowelleneinstrahlung alle spinbehafteten Kerne gleich aufpolarisieren, nach Abschalten der Mikrowellen aber unabhängig voneinander relaxieren. Diese Verhaltensweisen können recht gut mit der *Equal Spin Temperatur Theorie* erklärt werden.

Die 'Equal Spin Temperature' Theorie und das 'Thermal Mixing'

Die EST-Theorie macht zur Beschreibung des dynamischen Polarisationsprozesses einen thermodynamischen Ansatz. Die einzelnen Spinsysteme werden dabei mit Wärmereservoirs identifiziert, die untereinander in Kontakt stehen. Durch die Mikrowelleneinstrahlung können einzelne Resorvoirs 'geheizt' oder 'gekühlt' und damit polarisiert werden. Im folgenden ist eine kurze und stark vereinfachte, eher anschauliche Beschreibung gegeben. Eine detaillierte Darstellung und ausführliche Diskussion findet man z.B. in [Goe 02, Abr 61].

Betrachtet man zunächst wieder nur die paramagnetischen Elektronen, jetzt aber zusätzlich eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung untereinander, so führt das zu einer Aufspaltung der beiden (Elektron-) Zeeman-

 $^{^{9}}$ Elektronenspinresonaz



Abb.2.8: Schematische Darstellung des Polarisationsmechanismus im EST-Bild. a) Im thermischen Gleichgewicht. b) Kühlung des Elektron-Zeemanreservoirs durch Mikrowelleneinstrahlung mit $\omega_+ = \omega_e - \Delta$ (\Rightarrow positive Polarisation). c) Entsprechend das Heizen des Reservoirs mit $\omega_- = \omega_e + \Delta$ (\Rightarrow negative dynamische Polarisation).

niveaus in quasikontinuierliche Bänder der (Energie-)Breite Δ , die auch mit 'Dipolbreite' bezeichnet wird (Abb. 2.8). Zusätzlich zum Gitter werden drei weitere Wärmereservoirs eingeführt, deren Temperatur sich aus der Besetzungszahlverteilung im entsprechenden Spinsystem definiert; die Brillouin-Funktion liefert entsprechend die Beziehung zur jeweiligen Polarisation.

Die weiteren Wärmereservoirs sind das Elektron-Zeemanreservoir mit der Temperatur $T_{\rm Ze}$ für die Elektronenverteilung auf die beiden Zeemanniveaus, und analog das Nukleon-Zeemanreservoir mit $T_{\rm ZN}$ für die Nukleonenverteilung auf die beiden Nukleon-Zeemanniveaus. Die Spin-Spin Temperatur des Dipolreservoirs beschreibt die Besetzungszahlverteilung innerhalb der Zeemanbänder. Im thermischen Gleichgewicht sind alle Temperaturen mit der Gittertemperatur $T_{\rm L}$ identisch (Abb. 2.8 a).

Der Polarisationprozeß verläuft jetzt in zwei Schritten:

Durch Einstrahlen von Mikrowellen nahe der Elektron-Larmorfrequenz $\omega_e \mp \delta$ werden Übergänge zwischen den entsprechenden Bereichen der beiden Zeemanbänder induziert. Dazu wird der fehlende bzw. überschüssige Energiebetrag $\hbar\delta$ durch zwei entgegengesetzte Spinflips innerhalb des Zeemanbandes bereitgestellt bzw. aufgenommen. Das führt zu einer Kühlung bzw. Heizung des Dipolreservoirs (Abb. 2.8 b,c). Da die Energien im Dipolreservoir und die im Nukleon-Zeemanreservoir in der gleichen Größenordnung liegen, kommt es im zweiten Schritt durch Hyperfeinwechselwirkung zum thermischen Kontakt und damit ebenfalls zur Kühlung bzw. Heizung des Nukleon-Zeemanreservoirs, was der (positiven bzw. negativen) Polarisation der Nukleonen entspricht. Dieser zweite Schritt wird auch als *Thermal Mixing* bezeichnet. Die Effektivität des Thermal Mixing entscheidet letztendlich über den Polarisationserfolg. Der beste Wärmekontakt zwischen dem Dipolreservoir und dem Nukleon-Zeemanreservoir ist gewährleistet, wenn die Dipolbreite der Zeemanbänder Δ in der Größenordnung der Nukleon-Larmorfrequenz $\omega_{\rm N}$ liegt. Im Rahmen der EST kann die Dipolbreite Δ dabei mit der ESR-Linienbreite D der paramagnetischen Zentren identifiziert werden. Damit kann durch ESR-Untersuchungen im Voraus die Eignung bestimmter Radikale zur DNP abgeschätzt und so eine Vorauswahl getroffen werden. Von besonderem Interesse sind dabei ESR-Untersuchungen bei Magnetfeldstärken, die auch später zur Polarisation verwendet werden, da die Linienform durch verschiedene Verbreiterungsmechanismen von der Stärke des Magnetfeldes abhängt [Hec 04].

Kapitel 3

Grundlagen der magnetischen Kernresonanz

Der Effekt der magnetischen Kernresonanz, kurz NMR¹, wurde 1945 von F. Bloch [Blo 46a] und E.M. Purcell [Pur 46] unabhängig voneinander entdeckt; die Grundlagen der Theorie stammen hingegen hauptsächlich von Bloch [Blo 46b].

Mittlerweile ist die NMR-Technik in vielen naturwissenschaftlichen Bereichen ein wichtiges Hilfsmittel. Anwendungsbereiche sind z.B. die Untersuchung von Kern- und Festkörpereigenschaften in der Physik oder die Analyse und Strukturaufklärung in Chemie und Biologie; die wohl bekannteste Anwendung ist die Kernspintomographie als bildgebendes Verfahren in der Medizin.

3.1 Die Methode

Die Idee der NMR ist vereinfacht gesprochen die folgende:

Die zu untersuchende Probe wird in ein starkes Magnetfeld² gebracht, die enthaltenen Kernspins präzedieren dann um die Richtung des Magnetfeldes. Durch Einstrahlung von Hochfrequenz mit der Kern-Larmorfrequenz können Übergänge zwischen den Zeemanniveaus angeregt werden. Dazu erzeugt man mit einer zusätzlichen kleinen Spule für kurze Zeit ein mit der Larmorfrequenz oszillierendes Magnetfeld $\vec{B}_{\rm HF}$, das senkrecht zum Haltefeld \vec{B}_0 steht. Dadurch gelingt es, die durch die Kernspins erzeugte Magnetisierung (einen kleinen Winkel) aus der ursprünglichen Lage parallel zu \vec{B}_0 herauszukippen. Im folgenden präzedieren die Kernspins (und



Abb. 3.1: Schematische Darstellung des NMR-Aufbaus

damit auch die Magnetisierung) um \vec{B}_0 . Diese Präzession des magnetischen Momentes erzeugt ein rotierendes Magnetfeld senkrecht zu \vec{B}_0 und induziert in der Spule eine entsprechende Wechselspannung, die gemessen wird. Die Fourier-Transformierte der gemessenen Oszillation stellt das NMR-Spektrum dar, Lage und Breite der Peaks geben Auskunft über die Art und Umgebung der Kerne, die Intensität aber ist – bei konstanten übrigen Bedingungen – ein Maß für die Polarisation, deren Messung über genau diese Methode Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist.

 $^2 {\rm von}$ der Größenordnung einiger Tesla

 $^{^1\}mathbf{N}$ uclear Magnetic Resonance

3.1.1 Magnetisierung

Bringt man Materie in ein Magnetfeld, so richten sich die magnetischen Momente der Kerne aus und es entsteht eine (wenn auch sehr kleine) Polarisation (vergl. Abschnitt 2.3.2). Anders ausgedrückt, die Anzahl der magnetischen Kernmomente, die parallel zum äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 zeigen, ist geringfügig höher als die derjenigen, die antiparallel stehen. Ein Zahlenbeispiel soll die Größenordnungen verdeutlichen: Bei Raumtemperatur und $B_0 = 2,5$ T beträgt die Protonen-TE-Polarisation zwar nur $P = 8,5 \cdot 10^{-4}$ %, aber bei einer Probe von 1 cm³ Wasser, also ca. $6,7 \cdot 10^{22}$ H-Atomen, stehen rein rechnerisch $5,7 \cdot 10^{17}$ Kernspins mehr parallel zum Magnetfeld als antiparallel dazu³. Diese Differenz erzeugt ein Netto-Magnetisierung, die entlang \vec{B}_0 zeigt, was im folgenden wieder die z-Achse sein soll. Die Netto-Magnetisierung ist dann durch

$$\vec{M} = \sum_{i}^{N} \frac{\vec{\mu}_{i}}{V} \qquad M_{z} = N \frac{\langle \mu_{z} \rangle}{V} = N P \frac{\mu \mu_{\mathrm{K}}}{V} \stackrel{\mathrm{TE}}{=} M_{0}$$
(3.1)

gegeben und proportional zur Polarisation P.

3.2 Die Bloch-Gleichungen

Die Bewegung der makroskopischen Magnetisierung konnte von Bloch durch drei gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben werden [Blo 46b]. Startpunkt ist die bekannte Präzessionsbewegung eines einzelnen magnetischen Moments in einem Magnetfeld wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben:

$$\frac{\mathrm{d}\vec{L}}{\mathrm{d}t} = \vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \tag{3.2}$$

wegen $\vec{\mu} = \frac{\hat{\mu}}{\hbar}\vec{I} = \gamma \vec{I}$ und $\vec{L} = \vec{I}$ gilt also für das magnetische Moment:

$$\dot{\vec{\mu}} = \gamma \left(\vec{\mu} \times \vec{B} \right) \tag{3.3}$$

Da \vec{M} im wesentlichen die Summe über alle $\vec{\mu}$ ist, ergibt die vektorielle Summe über (3.3):

$$\dot{\vec{M}} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B} \right) \tag{3.4}$$

Im Gegensatz zu den einzelnen magnetischen Momenten $\vec{\mu}$ kann die Magnetisierung in jede beliebige Richtung zeigen.

Das senkrecht zum Haltefeld $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$ angelegte Hochfrequenzfeld hat die Form:

$$\vec{B}_{\rm HF} = 2\vec{B}_1 \cos \omega t \tag{3.5}$$

Ein solches oszillierendes Feld kann man in zwei entgegengesetzt rotierende Magnetfelder gleicher Kreisfrequenz (+ ω und - ω) zerlegen. In der Nähe der Resonanz (hier + ω) ist der Effekt der anderen Frequenz zu vernachlässigen. Wir können daher von einem in der xy-Ebene rotierenden Feld ausgehen. Wie in Abschnitt 2.2.1 gesehen, präzedieren die Kernspins mit g > 0 linkshändig um die Richtung von \vec{B}_0 (d.h. $\vec{\omega} \parallel \vec{B}_0$), also in der xy-Ebene im Uhrzeigersinn bzw. in mathematisch negativer Richtung. Entsprechend wird jetzt der Rotationssinn des \vec{B}_1 -Feldes angesetzt; das gesamte \vec{B} -Feld hat damit die Form:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega t \\ -B_1 \sin \omega t \\ B_0 \end{pmatrix}$$
(3.6)

³Da Wasser bei Raumtemperatur überwiegend im para-Zustand vorliegt, ist es tatsächlich nur ein Bruchteil dessen

Schreibt man das Kreuzprodukt in Gl. (3.4) aus und setzt das \vec{B} -Feldes (3.6) ein, so ergibt sich ein System aus 3 gekoppelten Differentialgleichungen:

$$\dot{M}_x = \gamma \left(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t \right) \tag{3.7a}$$

$$\dot{M}_y = -\gamma \left(M_x B_0 - M_z B_1 \cos \omega t \right) \tag{3.7b}$$

$$\dot{M}_z = -\gamma \left(M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t \right)$$
(3.7c)

Ohne weitere Wechselwirkungen würde diese Präzession – einmal angeregt – ewig fortlaufen. In der Realität sorgen nun Relaxationsprozesse dafür, daß die Präzessionsbewegeung mit der Zeit abklingt.

Relaxation

Im thermischen Gleichgewicht gilt für die Magnetisierung:

$$M_z = M_0 \qquad \text{und} \qquad M_{x,y} = 0 \tag{3.8}$$

Befindet sich die Magnetisierung zu einem Zeitpunkt nicht im Gleichgewicht, so geht sie (nach dem einfachsten Ansatz) mit charakteristischen Zeitkonstanten exponentiell ins Gleichgewicht über, M_{\perp} ist dabei die Amplitude der Transversalmagnetisierung:

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \tag{3.9a}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_{\perp}}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_{\perp}}{T_2} \tag{3.9b}$$

Die Zeitkonstante T_1 bezeichnet man als longitudinale- oder Spin-Gitter-Relaxationszeit. Es ist die charakteristische Zeit, die das System benötigt, um (durch Umbesetztung der m_I -Niveaus) in den TE-Zustand ($M_z = M_0$) zurückzukehren, die dabei freiwerdende Energie wird an das Gitter abgegeben. Die transversale- oder Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 beschreibt, wie lange die magnetischen Momente phasenkohärent präzedieren. Durch Spin-Spin-Wechselwirkungen oder durch Inhomogenitäten im Magnetfeld präzedieren die einzelnen magnetischen Momente unterschiedlich schnell und geraten mit der Zeit außer Phase. Im strengen Sinne beschreibt T_2 nur die reine Spin-Spin-Relaxationszeit; um die restlichen Effekte mit zu berücksichtigen definiert man ein effektives T_2^* welches aus der gemessenen Linienbreite (ohne Leistungsverbreiterung) resultiert [Sha 76]:

$$\frac{1}{T_2^*} := \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} + \dots$$
(3.10)

Dabei berücksichtigt T'_2 den Effekt der Inhomogenitäten des Magneten; die Auslassungspunkte deuten an, daß diese Definition noch um weitere Effekte erweitert werden kann, die aber hier nicht berücksichtigt sind. Die Definition in (3.10) über die Summe der Kehrwerte rührt daher, daß die Kombination der verschiedenen Effekte einer Faltung der jeweiligen Verteilungen (Spektren) entspricht. Dies bedeutet in guter Näherung (für ausschließlich lorentz- oder gaussförmige Verteilungen exakt) eine Addition der Halbwertsbreiten, die wiederum reziprok zu den jeweiligen Zeitkonstanten sind.

Im folgenden wird der Übersichtlichkeit halber aber weiterhin T_2 benutzt, obwohl damit die aus der gemessenen Linienbreite resultierende, effektive Relaxationszeit gemeint ist.

Kombiniert man das DGL-System (3.7) mit der Beschreibung der Relaxationsprozesse (3.9), so erhält man die Bloch-Gleichungen im Laborsystem in ihrer endgültigen Form:

$$\dot{M}_x = \gamma \left(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t \right) - \frac{M_x}{T_2}$$
(3.11a)

Bloch-Gleichungen $\dot{M}_y = -\gamma \left(M_x B_0 - M_z B_1 \cos \omega t\right) - \frac{M_y}{T_2}$ (3.11b)

$$\dot{M}_z = -\gamma \left(M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t \right) + \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$
 (3.11c)

Zum Lösen der Bloch-Gleichungen geht man üblicherweise ins mitrotierende Bezugsystem über, im dem die Lösung besonders anschaulich wird.

3.2.1 Übergang ins mitrotierende Bezugssystem

Das neue Koordinatensystem $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ wird so konstruiert, daß darin die Komponente des Hochfrequenzfeldes \vec{B}_1 ruht und in \tilde{x} -Richtung zeigt; es rotiert also mit der Kreisfrequenz ω der Hochfrequenz ω um die z- bzw. \tilde{z} -Achse ($\vec{\omega} \parallel \vec{B}_0$).

Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, daß sich zeitliche Ableitungen vektorieller Größen beim Übergang in ein rotierendes Bezugssystem nach folgender Operatoridentität transformieren:

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{lab}} = \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \vec{\omega} \times\right)_{\mathrm{rot}} \tag{3.12}$$

Darin ist $\vec{\omega}$ die Rotation des neuen Bezugssystems vom Laborsystem aus gesehen. In unserem Fall gilt also:

$$\vec{\omega} = -\omega \vec{e}_z \qquad \Rightarrow \quad \vec{\omega} \times \vec{\widetilde{M}} = \begin{pmatrix} \omega M_y \\ -\omega \widetilde{M}_x \\ 0 \end{pmatrix}$$

Weiterhin gilt nach Konstruktion im rotierenden System:

$$\vec{\tilde{B}} = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$
(3.13)

Betrachten wir als erstes die Bewegungsgleichung für die Magnetisierung ohne die Relaxationsterme. Die Transformation von Gl. (3.4) ergibt:

$$\dot{\vec{M}} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{B} \right) \longrightarrow \frac{\mathrm{d}\vec{\tilde{M}}}{\mathrm{d}t} = \gamma \left(\vec{\tilde{M}} \times \vec{\tilde{B}} \right) - \left(\vec{\omega} \times \vec{\tilde{M}} \right) \\
= \gamma \left(\vec{\tilde{M}} \times \underbrace{\left[\vec{\tilde{B}} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right]}_{\vec{B}_{\mathrm{eff}}} \right) \tag{3.14}$$

mit dem effektiven Magnetfeld

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - B_\omega \end{pmatrix} \qquad \text{wobei} \quad B_\omega := \frac{\omega}{\gamma} \tag{3.15}$$



Abb. 3.2: Im rotierenden Koordinatensystem:

a) Effektives Magnetfeld \vec{B}_{eff} b) Präzession der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem um \vec{B}_{eff} nahe der Resonanz.

Alle eingezeichneten Größen verstehen sich im rotierenden Koordinatensystem, der Übersichtlichkeit halber wurden die Tilden weggelassen.

Wegen $(\vec{\omega} \parallel \vec{B}_0)$ wirkt also im rotierenden Bezugssystem ein Drehmoment auf \vec{M} , welches durch die Koordinatentransformation entsteht⁴, der Wirkung von \vec{B}_0 entgegen. Es ist zu beachten, daß es sich bei dem hier eingeführte \vec{B}_{ω} um kein reelles Magnetfeld handelt, es wurde nur eingeführt, da sich die Wirkung der Koordinatentransformation analog zu der eines solchen \vec{B} -Feldes verhält.

Die Nukleon-Larmorfrequenz war gegeben mit:

$$\omega_{\rm N} = \frac{\hat{\mu}}{\hbar} B_0 = \gamma B_0$$

Dann wird klar, daß im Resonanzfall $\omega = \omega_{\rm N}$ der z-Anteil des $\tilde{\vec{B}}$ -Feldes vollständig verschwindet und nur noch der B_1 -Anteil in \tilde{x} -Richtung verbleibt. In Abb. 3.2 ist die Konstellation für ω nahe $\omega_{\rm N}$ dargestellt. Die Magnetisierung beginnt ihrerseits wieder um das effektive Magnetfeld zu präzedieren und klappt so in Richtung der xy-Ebene (Abb. 3.2 b).

Im Resonanzfall (also $\omega = \omega_{\rm N}$) zeigt $\vec{B}_{\rm eff}$ vollständig in \tilde{x} -Richtung und \vec{M} präzediert in der $\tilde{y}\tilde{z}$ -Ebene. Die Magnetisierung oszilliert dann zwischen der z- und -z-Richtung, ebenso die einzelnen magnetischen Momente, was permanente Übergängen zwischen den beiden m_I -Nievaus bedeutet. Die Einstrahlung von Hochfrequenz regt also Übergänge zwischen den Zeemanniveaus an, dabei entspricht die Enegiedifferenz zwischen den Niveaus genau der Energie der Quanten des HF-Feldes. Mit diesen Überlegungen im rotierenden Bezugssystem wird klar, warum die klassisch abgeleitete Larmorfrequenz in den Übergangsenergien auftaucht – siehe Abschnitt 2.2.

⁴ähnlich der Coriolis-Kraft auf der Erde

Der Vollständigkeit halber sei hier noch die Transformation der vollständigen Bloch-Gleichungen (3.11) im rotierenden Koordinatensystem gegeben:

$$\dot{\widetilde{M}}_x = (\gamma B_0 - \omega) \widetilde{M}_y \qquad -\frac{M_x}{T_2}$$
(3.16a)

$$\dot{\widetilde{M}}_y = -(\gamma B_0 - \omega)\widetilde{M}_x + \gamma B_1\widetilde{M}_z - \frac{\widetilde{M}_y}{T_2}$$
(3.16b)

$$\dot{\widetilde{M}}_{z} = \underbrace{-\gamma B_1 \widetilde{M}_y}_{(1)} \underbrace{-\frac{\gamma B_1 \widetilde{M}_y}_{(2)}}_{(2)} \underbrace{-\frac{\widetilde{M}_z - M_0}{T_1}}_{(3)}$$
(3.16c)

Das Ergebnis läßt sich wie folgt deuten: Teil (3) beschreibt unverändert den Relaxationsprozeß, (1) und (2) die Wirkung des Magnetfeldes. (1) repräsentiert dabei die Präzessionsbewegung der Magnetisierung \vec{M} um den verbliebenen z-Anteil des Magnetfeldes, (2) die Bewegung um die \tilde{x} -Achse.

Die Bloch-Gleichungen werden mittlerweile nicht nur zur Beschreibung der magnetischen Resonanz benutzt: Feynman, Vernon und Helwarth haben gezeigt, daß sich ein beliebiges quantenmechanisches Zweiniveaussystem wie ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System verhält und deshalb mit den Bloch-Gleichungen beschrieben werden kann [Fey 57].

3.3 NMR-Techniken

Prinzipiell bieten zwei verschiedene Methoden den experimentellen Zugang zum NMR-Spektrum. Bei der cw⁵-Technik fährt man bei sehr geringer Leistung die HF-Frequenz ω langsam durch die Resonanz und mißt dabei die Impedanzänderung der Spule. Je nach Phasenlage kann man so ein absorptives oder dispersives Signal extrahieren. Die zweite Technik ist die gepulste NMR. Mit einem kurzen aber leistungsstarken HF-Puls kippt man dabei, wie im vorigen Abschnitt gesehen, die Magnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage und mißt dann direkt das Abklingen der Transversalmagnetisierung über dessen in der Spule induzierte Wechselspannung. Wegen der Schnelligkeit und des guten Signal/Rausch-Verhältnis dieses Verfahrens, basieren alle kommerziellen NMR-Geräte auf der gepulsten Technik. Zur Polarisationsmessung an Targetmaterialien bedient man sich traditionell der cw-Technik. Das hat folgenden Hintergrund: Die kommerziellen NMR-Spektrometer sind darauf optimiert, bei Raumtemperatur und somit mit deutlich kleineren TE-Polarisationen zu arbeiten. Um unter diesen Bedingungen das bestmögliche Signal zu messen, wird bei jedem Puls die zur Verfügung stehende TE-Polarisation fast vollständig zerstört. Im Fall des Polarisierten Target sind die Rahmenbedingungen völlig andere: Die bestehende Polarisation soll so wenig wie möglich zerstört werden, auf der anderen Seite wird bei deutlich höheren Polarisationen gemessen (das TE-Signal ist um einen Faktor 300, dynamische Signale sind um 4 bis 5 Größenordnungen höher). Mangels technischer Realisierungsmöglichkeiten (schnelle ADCs und leistungsstarke Rechner) in den Anfangszeiten des PT wurde die cw-Methode zur Messung gewählt und mit der Zeit immer weiterentwickelt und für die Polarisationmessung optimiert.

⁵continuous wave

Heutzutage stehen genügend schnelle ADCs, Switche sowie leistungsstarke Rechner zur Verfügung, so daß ein gepulstes NMR-System relativ einfach realisiert werden kann. Gelingt es, die gepulste NMR so einzusetzen, daß die eingestrahlte Leistung gering genug ist, um nur einen vernachlässigbar kleinen Teil der Polarisation zu zerstören, aber trotzdem genügend aussagekräftige Spektren zu messen, dann stehen auf der anderen Seite die oben genannten Vorteile zur Verfügung. Insbesondere erlauben die um Größenordnungen schnelleren gepulsten Messungen, auch extrem kurze Relaxationszeiten T_1 zu messen wie, sie z.B. beim HD vermutet werden [Rad 03].

Bevor dieses Verfahren genauer erklärt wird, soll im folgenden auf die oben angesprochene cw-Methode eingegangen werden.

3.3.1 Continuous Wave NMR

Dabei ist die Frequenzänderung während des Sweeps so langsam⁶, daß man die Annahme machen kann, daß System befände sich stets in einem stationären Zustand. Bei der *slow passage solution* sucht man nach den stationären Lösungen der Bloch-Gleichungen – die findet man, indem man die zeitlichen Ableitungen $\dot{M}_{x,y,z}$ aus (3.16) Null setzt und das entstehende lineare Gleichungssystem löst:

$$\widetilde{M}_{x}^{\infty} = \frac{\gamma B_{1}(\omega_{\rm N} - \omega)}{(\omega_{\rm N} - \omega)^{2} + \gamma^{2} B_{1}^{2} \frac{T_{1}}{T_{2}} + \frac{1}{T_{2}^{2}}} M_{0}$$
(3.17a)

$$\widetilde{M}_{y}^{\infty} = \frac{\gamma B_{1} \frac{1}{T_{2}}}{(\omega_{\rm N} - \omega)^{2} + \gamma^{2} B_{1}^{2} \frac{T_{1}}{T_{2}} + \frac{1}{T_{2}^{2}}} M_{0}$$
(3.17b)

$$\widetilde{M}_{z}^{\infty} = \frac{(\omega_{\rm N} - \omega)^{2} + \frac{1}{T_{2}^{2}}}{(\omega_{\rm N} - \omega)^{2} + \gamma^{2} B_{1}^{2} \frac{T_{1}}{T_{2}} + \frac{1}{T_{2}^{2}}} M_{0}$$
(3.17c)

Die Rücktransformation ins Laborsystem gemäß

 $\begin{aligned} x &= \tilde{x}\cos\phi + \tilde{y}\sin\phi \\ y &= -\tilde{x}\sin\phi + \tilde{y}\cos\phi \end{aligned} \qquad \text{mit} \quad \phi := \omega t$

ergibt für die Magnetisierung \vec{M} :

$$M_x = A \left[(\omega_N - \omega) \cos \phi + \frac{1}{T_2} \sin \phi \right]$$
(3.18a)

$$M_y = A \left[-(\omega_N - \omega) \sin \phi + \frac{1}{T_2} \cos \phi \right]$$
(3.18b)

mit
$$A := \frac{\gamma B_1}{(\omega_N - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 \frac{T_1}{T_2} + \frac{1}{T_2^2}} M_0$$

Die z-Komponente wird durch die Transformation nicht berührt und ist weiter durch (3.17c) gegeben.

 $^{^{6}}$ langsam im Verhältniss zu T_2 , typisch sind 60 ms pro Sweep über 500 kHz

Wechsel zur komplexen Darstellung

Für die weiteren Rechnungen ist es von Vorteil, zu einer komplexen Darstellung überzugehen, um das Verhalten der Magnetisierung durch eine komplexe Suszeptibilität zu beschreiben. Nach Konvention werden in den Zeigerdiagrammen der E-Technik Wechselgrößen immer als in positiver Richtung rotierende komplexe Zahlen dargestellt, entsprechend sind auch induktive und kapazitive Widerstände definiert. Um mit dieser Konvention später nicht in Konflikt zu geraten, wird die bis jetzt negativ (im Uhrzeigersinn) drehende vektorielle Darstellung der Magnetisierung in eine positiv rotierende komplexe Schreibweise übersetzt, zur Veranschaulichung siehe Abb. 3.3.

Man faßt dazu x- und y-Komponente aus (3.18) als Realund Imaginärteil der komplexen Magnetisierung \underline{M} zusammen (aus oben angesprochenen Gründen wurde der Imaginärteil als negative y-Komponente angesetzt), und verfährt ebenso für das rotierende \vec{B}_1 -Feld:

$$\underline{M} = M_x - iM_y = A\left[(\omega_{\rm N} - \omega) - i\frac{1}{T_2}\right]e^{i\omega t} \quad (3.19)$$

$$\underline{B} = B_x - iB_y = B_1 e^{i\omega t} \tag{3.20}$$

Man sieht, daß ein Teil der Magnetisierung \underline{M} mit dem <u>B</u>-Feld in Phase ist, ein anderer um $\frac{\pi}{2}$ hinterher läuft. Definiert man die komplexe Suszeptibilität⁷

$$\underline{\chi}_0 := \chi_0' - i\chi_0'' = \mu_0 \frac{\underline{M}}{\underline{B}} = \frac{\mu_0}{B_1} A\left(-\Delta\omega - i\frac{1}{T_2}\right) \quad (3.21)$$

so repräsentiert der Realteil dessen phasenrichtigen, der Imaginärteil den phasenverschobenen Teil von $\underline{\chi}_0$ (siehe auch Abb. 3.3 unten). Die Bloch-Suszeptibilitäten sind dann:



Abb. 3.3: Veranschaulichung zum Wechsel in die komplexen Darstellung von Magnetfeld und Kernmagnetisierung. Oben in vektorieller Form – unten ('spiegel-

bildlich') in komplexer Darstellung.

Dispersion
$$\chi'_{0}(\omega) = \frac{-\Delta\omega\gamma \,\mu_{0}M_{0}}{\Delta\omega^{2} + \gamma^{2}B_{1}^{2}\frac{T_{1}}{T_{2}} + \frac{1}{T_{2}^{2}}}$$
(3.22a)

Absorption
$$\chi_0''(\omega) = \frac{\frac{1}{T_2}\gamma \ \mu_0 M_0}{\Delta \omega^2 + \gamma^2 B_1^2 \frac{T_1}{T_2} + \frac{1}{T_2^2}} \qquad \text{mit} \ \Delta \omega := \omega - \omega_N \qquad (3.22b)$$

Die physikalische Bedeutung und die Namensgebung wird klar, wenn man sich überlegt, wie sich χ' und χ'' auf meßbare Größen auswirken.

⁷korrekt wäre $\frac{\chi}{\chi+1} = \mu_0 \frac{M}{B}$. Das χ in unserem Fall faßt aber nur die Kernsuszeptibilität zusammen, von der man $|\chi| \ll 1$ annehmen kann.

Experimentelle Durchführung der cw-Technik

In Abb. 3.4 ist der cw-NMR-Aufbau mit der Messbrücke und dem phasensensitiven Verstärker schematisch dargestellt. Die Hochfrequenz läuft, von oben kommend, durch den Widerstand $R_{\rm cc}$, und dann über die aus Kondensator, Widerstand $R_{\rm D}$ und Spule aufgebaute Impedanz $Z(\omega, \chi)$. Die Spule befindet sich dabei im Kryostaten und ist über ein Koaxialkabel (dessen Länge ein ganzzahliges Vielfaches von $\lambda/2$ beträgt) mit den anderen Bauteilen verbunden. Weil dieser Meßaufbau eine Änderung der Güte Q mißt, heißt er auch Q-Meter. Die Bedingung $R_{\rm cc} \gg {\rm Re}(\Delta Z)$ sorgt für einen konstanten Strom über Z, $R_{\rm cc}$ ist dabei in der Größenordnung von 1 k Ω . Mit der oben abgeleiteten Suszeptibilität für die in der Spule befindliche Probe ist die Impedanz durch

$$\underline{Z} = \frac{-i}{\omega C} + R_{\rm D} + i\omega \underline{L} \qquad \text{mit} \quad \underline{L} = L_0 (1 + \eta \underline{\chi}) \\
= \frac{-i}{\omega C} + R_{\rm D} + i\omega L_0 (1 + \eta \chi' - i\eta \chi'') \\
= \underbrace{R_{\rm D} + \omega L_0 \eta \chi''}_{Z_{\rm R}} + i \left[(1 + \eta \chi') \omega L_0 - \frac{1}{\omega C} \right] \qquad (3.23)$$

gegeben – η ist dabei der Füllfaktor der Spule. Der Realteil Z_R hängt jetzt nicht nur vom ohmschen Widerstand R_D ab, sondern ermöglicht eine Messung der Absorption χ'' . Dazu wird der Spannungsabfall über Z einem phasensensitiven Verstärker



Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Q-Meter Meßaufbaus. Der phasensensitive Detektor (PSD) mißt den Real- oder Imaginärteil des Spannungsabfalls über der Impedanz Z.

zugeführt, der – je nach Länge des Phasenkabels – den Real- oder Imaginärteil detektiert; der Widerstand $R_{\rm D} \approx 8 \,\Omega$ garantiert dabei ein Grundlevel des Spannungsabfalls und ermöglicht so auch das Messen bei negativer Polarisation (weil $\chi'' \sim P$, siehe Absch. 3.3.3). Mit mehreren Sweeps⁸ wird ein genügend großer Bereich um $\omega_{\rm N}$ abgescannt, dabei akkumuliert man die einzelnen Messungen, um das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern. In Abb. 3.5 a ist ein gemessenes Protonen-Absorptionssignal bei negativer dynamischer Polarisation gezeigt. Die parabelförmige Grundlinie kommt dadurch zustande, daß das Phasenkabel nur für eine feste Frequenz den reinen Realteil der Impedanz herausfiltert. Für kleinere und größere Frequenzen mischt noch ein kleiner Teil des Imaginärteils von Z dazu – mit jeweils unterschiedlichem Vorzeichen, was die Parabel erzeugt.

Betrachtet man die komplexe Leistung

$$\underline{P} = \frac{1}{2}\hat{I}^2\underline{Z} = \langle I^2 \rangle \underline{Z}$$

dann beschreibt dessen Realteil

$$P_{\rm abs} = \operatorname{Re}(\underline{P}) = \langle I^2 \rangle \left(R_{\rm D} + \omega L_0 \chi'' \right) = \underbrace{\langle I^2 \rangle R_{\rm D}}_{\dot{E}_{\rm ohmsch}} + \underbrace{\langle I^2 \rangle \omega L_0 \chi''}_{\dot{E}_{\rm Spin}}$$
(3.24)

die vom Schwingkreis absorbierte Leistung. Dabei ist der Term E_{Spin} die vom Spinsystem aufgenommene oder abgegebene Energie, die – wie in Abschn 3.3.3 gezeigt wird – eine Messung der Polarisation gestattet. Zur ausführlichen Behandlung der cw-NMR siehe [Rei 94].

⁸durchfahren der Frequenz über den Bereich der Kernspinresonanz



Linienform

In Abb. 3.6 ist der Verlauf der Absorption χ'' und Dispersion χ' , wie sie durch (3.22) gegeben sind, qualitativ dargestellt. Die Bloch-Theorie sagt also eine lorentzförmige Absorptionslinie voraus. Bei Gasen und Flüssigkeiten misst man auch tatsächlich eine Lorentzform. Wie man allerdings in Abb. 3.5b erkennt, ist die im ⁷LiH gemessene Absorptionslinie eher gaussförmig verbreitert. Der in (3.9) gemachte Ansatz zur Beschreibung der Relaxation mag für Gase und Flüssigkeiten zutreffen, in Festkörpern sind die Verhältnisse aber komplexer und führen zu einem anderen Relaxationsverhalten.

Die Bloch-Suszeptibilitäten, wie sie in (3.22) abgeleitet wurden, sind nicht vom Polarisationsgrad (~ M), sondern nur von der TE-Polarisation (sin M_0) abhängig. Die Ursache hierfür ist, daß von den stationären Lösungen (3.17) ausgegangen wurde, was beinhaltet, daß auch die z-Komponente der Magnetisierung im Gleichgewicht ist. Dies trifft für dynamische Polarisationen aber eben nicht zu. Es sei denn, man interpretiert M_0 in diesen Fall als die aktuelle Kernspinpolarisation.



Abb.3.6: Absorption und Dispersion, als Imaginär- und Realteil der Bloch-Suszeptibilität. Gilt $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, ist die volle Halbwertsbreite $\Gamma = 2T_2^{-1}$. Bei größeren B_1 -Feldern kommt es zusätzlich zur Leistungsverbreiterung.

Nachdem hier zunächst über die klassischen Bloch-Gleichungen die Suszeptibilitäten eingeführt wurden, und grob das Messprinzip der cw-NMR erläutert wurde, soll im folgenden quantitativ gezeigt werden, wie sich aus der Absorptionslinie die Polarisation bestimmen läßt. Erst damit wird klar, warum man auch mit einem gepulsten NMR-System in der Lage ist die Polarisation zu messen.
3.3.2 Übergangswahrscheinlichkeiten und Ratengleichungen

Betrachten wir ein Zwei-Niveau-System mit den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$, wobei letzterer der energetisch niedrigere sein soll. Die Besetzungszahlen seien N_1 und N_2 , die Besetzungszahlsumme und -differenz:

$$N := N_1 + N_2 n := N_2 - N_1$$
(3.25)

Spontane Übergänge – Thermisches-Gleichgewicht

Im ungestörten Fall seien die Übergangswahrscheinlichkeiten

$$W_{+} := W(|2\rangle \rightarrow |1\rangle)$$

$$W_{-} := W(|1\rangle \rightarrow |2\rangle)$$
(3.26)



Abb. 3.7: Besetzungszahlen und Übergangswahrscheinlichkeiten in einem Zwei-Niveau-System

Im (thermischen) Gleichgewicht gilt dann für die Änderung der Besetzungszahlen:

$$\dot{N}_{1} = \dot{N}_{2} = 0$$

$$W_{+}N_{2} - W_{-}N_{1} = W_{-}N_{1} - W_{+}N_{2} = 0$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{W_{+}}{W_{-}} = \frac{N_{1}}{N_{2}} \stackrel{\text{TE}}{=} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$
(3.27)

Allgemein gilt für die Änderung der Besetzungszahldifferenz

$$\dot{n} = \dot{N}_2 - \dot{N}_1 = (n_0 - n)(W_- + W_+)$$
(3.28)

mit der Besetzungszahldifferenz im Gleichgewicht n_0 :

$$n_0 := N \frac{W_- - W_+}{W_- + W_+} \tag{3.29}$$

Lösen der DGL (3.28) ergibt für die zeitliche Entwicklung von n:

$$n(t) = n_0 + (n(0) - n_0)e^{-(W_- + W_+)t}$$
(3.30)

Ein Vergleich mit der Definition der longitudinalen Relaxationszeit T_1 aus Gl. (3.9a) ergibt eine Beziehung zwischen den freien Übergangswahrscheinlichkeiten und der Relaxationszeit T_1 :

$$T_1 = \frac{1}{W_- + W_+} \tag{3.31}$$

HF-Einstrahlung – induzierte Übergänge

Das rotierende magnetische Wechselfeld kann, wie in Abschnitt 3.2.1 gezeigt wurde, Übergänge zwischen den beiden Niveaus anregen. Nach [Poo 72] gilt für die magnetischen Dipolübergänge:

a) Übergangsenergie: $\Delta E = \hbar \omega = E(|1\rangle) - E(|2\rangle)$ b) Auswahlregel: $\Delta m_I = \pm 1$ c) Übergangswahrscheinlichkeit: $W_{i \to f}^{\rm HF}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f| \mathcal{H}_{\rm HF} |i\rangle|^2 f(\omega) = \frac{\pi}{2\mu_0^2} \gamma^2 B_1^2 f(\omega)$ (3.32) d) beide Übg. gleich wahrsch.: $W_{i \to f}^{\rm HF}(\omega) = W_+^{\rm HF} = W_-^{\rm HF}$ Dabei ist $f(\omega)$ das normierte Linienprofil der Resonanz. Wegen $W_{+}^{\text{HF}} = W_{-}^{\text{HF}}$ strebt das HF-Feld immer danach eine Gleichbesetzung herzustellen:

$$\dot{n} = 2W_{\rm HF}(N_1 - N_2) = 2W_{\rm HF}n$$

$$\Rightarrow n(t) = n(0)e^{-2W_{\rm HF}t} \rightarrow 0$$
(3.33)

Berücksichtigt man beide Effekte, also die Relaxation ins Gleichgewicht und die HF-induzierte Egalisierung, dann ist das Gleichgewicht unter HF-Einstrahlung für

$$n_0^{\rm HF} = \frac{n_0}{1 + 2W_{\rm HF}T_1} \tag{3.34}$$

hergestellt. Das Gleichgewicht ohne HF-Einwirkung (hier durch n_0 ausgedrückt) muß nicht zwangsweise das thermische Gleichgewicht bedeuten. Im Fall der dynamischen Polarisation, also z.B. während der Mikrowellen-Einstrahlung, verschieben die DNP-Prozesse das Gleichgewicht zu weit höheren Werten, zu denen die Polarisation in ihrer Aufbauphase anläuft. Der Effekt des HF-Feldes ist der gleiche: Seine Anwesenheit verschiebt den Gleichgewichtszustand für die Dauer der Einwirkung in Richtung der Gleichbesetztung (P = 0). Der Saturierungsfaktor $2W_{\rm HF}T_1$ bestimmt dabei, wie stark man durch die HF-Einstahlung das System beeinflußt. Für $2W_{\rm HF}T_1 \gg 1$ sind beide Niveaus absolut gleich besetzt, man sagt auch der Übergang ist gesättigt. Für $2W_{\rm HF}T_1 \ll 1$ werden die Besetzungszahlen praktisch nicht beeinflußt, wobei diese Bedingung bei der Polarisationsmessung gewährleistet sein muß. Nach Punkt c) aus (3.32) gilt $W_{\rm HF} \sim B_1^2 f(\omega)$, also ist die induzierte Übergangswahrscheinlichkeit, und damit auch der Saturierungsfaktor, proportional zur HF-Leistung und hängt davon ab, welchen Bereich der Resonanzlinie man 'trifft'.

3.3.3 Bestimmung der Polarisation

Die Bestimmung der Polarisation ist – wenn man von der Asymmetriemethode bei quadrupolverbreiterten NMR-Signalen absieht [Har 02] – nicht direkt aus der NMR-Messung möglich. Jedoch ist – wie im folgenden gezeigt wird – die Fläche unter der NMR-Linie proportional zur Polarisation. Die Berechnung der echten Polarisation ist dann mit Hilfe der TE-Kalibrierung möglich. Kennt man das B-Feld und die Temperatur der Probe ausreichend genau, so kann man nach Gl.(2.30) oder (2.32) die TE-Polarisation berechnen. Dazu muss man genügend lange warten bis sich entweder die TE-Polarisation eingestellt hat, oder man an den Verlauf der gemessenen Flächeneinheiten einen Exponentialfit anlegen kann, dessen Asymptote der TE-Polarisation entspricht.

Damit berechnet sich die dynamische Polarisation zu:

$$P_{\rm dyn} = E \cdot P_{\rm TE} = \frac{A_{\rm dyn}}{A_{\rm TE}} \cdot P_{\rm TE}$$
(3.35)

mit dem sogenannte Enhancement-Faktor E.

Leistungsabsorption

Das eingestrahlte HF-Feld induziert in beiden Niveaus Übergänge zum jeweils anderen. Je stärker ein Niveau besetzt ist, desto mehr von ihm ausgehende Übergänge werden dabei induziert. Bei jedem Übergang wird aber eine feste Energiemenge verbraucht bzw. frei, je nachdem, in welche Richtung der Übergang stattfindet. Die Gesamtenergiebilanz, im Sinne der vom Spinsystem pro Zeiteinheit aufgenommenen Energie, ist dann:

$$\dot{E}(\omega) = \underbrace{(\dot{N}_2 - \dot{N}_1)}_{\dot{n}} \hbar \omega = 2\hbar \omega W_{\rm HF}(\omega) \cdot n \qquad (3.36)$$

Mit der Definition der Polarisation $P = \frac{n}{N}$ und dem Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit aus (3.32) folgt dann

$$\dot{E}(\omega) = 2N\hbar\omega W_{\rm HF} \cdot P = \frac{\pi}{\mu_0} \hbar\omega \gamma^2 B_1^2 f(\omega) \cdot P \tag{3.37}$$

Damit folgt die Leistungsabsorption als Funktion von ω dem Profil der NMR-Linie. Das Integral über den Bereich der Absorption gibt dann die gesamte Leistungsabsorption wieder:

$$\dot{E} = \int \dot{E}(\omega) \,\mathrm{d}\omega = \frac{\pi}{\mu_0} \hbar \omega_{\mathrm{N}} \gamma^2 B_1^2 \cdot P \tag{3.38}$$

Dabei wurde ω als ω_N vor das Integral gezogen, da für die Linienbreite der Absorption $\Gamma \ll \omega_N$ angenommen werden kann und somit im Integrationsbereich $\omega \cong \omega_N$ ist.

Bei positiver Polarisation nimmt also das Spinsystem Energie aus dem HF-Feld auf, bei negativer gibt es welche ab. Dieser Energietransfer zwischen HF-Feld und Probe wirkt sich auf die meßbaren magnetischen Größen aus – nämlich auf die Bloch-Suszeptibilitäten aus Gl. (3.22).

HF-Suszeptibilität

Ausgehend von der Energie eines Systems aus magnetischen Dipolen im externen Magnetfeld

$$E_{\text{mag}} = -\sum_{i} \vec{\mu}_{i} \cdot \vec{B} \qquad \text{mit (3.1):} \quad \vec{M} = \sum_{i} \frac{\vec{\mu}_{i}}{V}$$
$$= -V \vec{M} \cdot \vec{B} \qquad (3.39)$$

berechnet sich die von einem Volumenelement V aufgenommene Leistung zu:

$$\dot{E}_{\rm mag} = -V(\vec{M}\cdot\vec{B}) = \underbrace{-V\vec{M}\cdot\vec{B}}_{\dot{E}_{\rm abs}} \underbrace{-V\vec{M}\cdot\vec{B}}_{\dot{E}_{\rm relax}}$$
(3.40)

Dabei bezeichnen \dot{E}_{abs} die aus dem magnetischen Wechselfeld aufgenommene und \dot{E}_{relax} die ans Gitter abgeführte Leistung. Im Fall des rotierenden B_1 -Feldes gilt dann für die aus dem HF-Feld absorbierte Leistung:

$$\dot{E}_{\rm abs} = -V \,\vec{M} \cdot \dot{\vec{B}} = -V \,\mathrm{Re} \Big[\underline{M} \underline{\dot{B}}^*\Big] \tag{3.41}$$

Zur weiteren Rechnung wurde wieder zur komplexen Schreibweise übergegangen und das Skalarprodukt nach der Identität $\vec{a} \cdot \vec{b} = \text{Re}(\underline{a}\underline{b}^*)$ aufgelöst. Mit der komplexen Feldstärke und Magnetisierung

$$\underline{B} = B_1 e^{i\omega t} \qquad \underline{M} = \frac{1}{\mu_0} \underline{\chi} \underline{B}$$
(3.42)

ergibt sich schließlich für die Leistungsabsorption

$$\dot{E}(\omega) := \dot{E}_{abs} = -V \operatorname{Re}\left[\frac{B_1^2}{\mu_0}(-i\omega)\underline{\chi}\right] = V \frac{B_0^2}{\mu_0} \omega \,\chi''(\omega) \tag{3.43}$$

Nach Integration analog zu oben

$$\dot{E} = \int \dot{E}(\omega) \,\mathrm{d}\omega = \frac{B_1^2}{\mu_0} V \omega_N \int \chi''(\omega) \,\mathrm{d}\omega$$
(3.44)

erhalten wir die gesuchte Beziehung zwischen Leistungsabsorption und dem Imaginärteil der Bloch-Suszeptibilität.

Zusammenfassung Polarisationsmessung

Nachdem wir alle nötigen Beziehungen abgeleitet haben, können wir noch einmal kurz zusammenfassen, wie die Messung der Polarisation über die NMR-Linie funktioniert:

Nach (3.37) ist die Leistungsabsorption aus dem HF-Feld proportional zur Polarisation (auch Vorzeichensensitiv) und gibt in der Frequenzabhängigkeit die Absorptionslinie wieder. Das Integral ist unabhängig von der Linienform proportional zur Polarisation.

Mit (3.43) ist die Verbindung zum Imaginärteil der komplexen Suszeptibilität hergestellt, der sich – für den Fall der cw-NMR – nach (3.23) als Änderung des Realteils der Schwingkreisimpedanz, wie anhand von Abb. 3.4 gezeigt, messen läßt.

$$\dot{E}(\omega) = \frac{\pi}{\mu_0} \hbar \omega \gamma^2 B_1^2 f(\omega) \cdot \underline{P}$$

$$\dot{E}(\omega) = \frac{B_1^2}{\mu_0} V \omega \cdot \chi''(\omega)$$

$$\overline{Z_{\rm R}} = R_{\rm D} + \omega L_0 \eta \cdot \chi''(\omega)$$

So gibt der Verlauf des Spannungsabfalls an Z nach dem phasensensitiven Verstärker das Profil der NMR-Linie wieder. Der Wert der Polarisation ist zu der Anzahl der Flächeneinheiten (Integral über den Spannungsverlauf minus Grundlinie) proportional. Die nötige Kalibrierung erfolgt wie beschrieben über das TE-Signal.

3.4 Gepulste NMR

Wie wir gesehen haben, ist die cw-Methode recht komplex und auch ihre technische Umsetzung ist nicht ganz unkompliziert. Haupt-Schwachpunkt ist die Rauschanfälligkeit in den ersten Verstärkereinheiten. Eine weitere prinzipiell bedingte Rauschquelle ist der HF-Generator, dessen unvermeidbares Grundrauschen sich im aufgenommenen Spektrum niederschlägt. Hinzu kommen gewisse Nichlinearitäten:

- Besonders bei hohen Polarisationen ist aufgrund der Impedanzänderung der Messstrom nicht mehr absolut konstant. Das führt dazu, daß positive Polarisationen geringfügig kleiner gemessen werden, negative etwas größer.
- Weil der phasensensitive Detektor nur für eine Frequenz den reinen Realteil misst, werden breitere Signale (Quadrupolverbreiterung bei Deuteronen) an den Rändern geringfügig verfälscht.

Im Gegensatz dazu ist das Prinzip der gepulsten NMR etwas anschaulicher und leichter verständlich. Wie in der Einleitung dieses Kapitels schon angedeutet, wird dabei über die Spule ein kurzer und leistungsstarker Hochfrequenz-Puls auf die Probe geleitet. Dieser Puls bewirkt, entsprechend der Beschreibung im rotierenden Koordinatensystem, ein Herauskippen der Magnetisierung aus der z-Achse. Für $\omega = \omega_{\rm N}$ läuft dabei die Magnetisierung auf einem Kreis in der $\tilde{y}\tilde{z}$ -Ebene um das effektive Magnet-feld B_1 . Die Larmorfrequenz für diese Bewegung ist $\omega_{\rm B_1} = \gamma B_1$. Der Kipp-Winkel berechnet sich dann zu

Kipp-Winkel
$$\Theta = \int \omega_{\rm B_1} dt = \gamma \int_{0}^{T_{\rm p}} B_1(t) dt = \gamma \frac{B_{\rm HF}}{2} T_{\rm p}$$
(3.45)

mit der Pulsdauer T_p und der Amplitude des HF-Feldes $B_{\rm HF}$. In kommerziellen gepulsten NMR-Spektrometern wird, um ein maximales Signal zu messen, die Magnetisierung bis in die xy-Ebene gekippt; dies geschieht mit sogenannten 90°-Pulsen. Zur Polarisationsmessung in teilchenphysikalischen Experimenten sind derartige Pulse natürlich nicht geeignet, da sie die Polarisation fast vollständig zerstören. Die Kippwinkel dürfen hierbei nur in der Größenordnung von Gradminuten liegen.

3.4.1 Anregungsspektrum

Die Breite der NMR-Linien reicht von ca. 7 kHz⁹ bei Deuteronen ohne Quadrupolverbreiterung oder ¹³C, über ca. 50 kHz für Protonen bis zu einigen 100 kHz bei Deuteronen mit Quadrupolverbreiterung. Um alle innerhalb dieser Breite vorkommenden Übergänge anzuregen, reicht es nicht aus mit einer einzigen Frequenz einzustrahlen. Dadurch aber, daß ein sehr kurzer Puls benutzt wird ($T_{\rm p} \approx 1-5 \,\mu s$), ist das Frequenzspektrum automatisch verbreitert, wie die folgende Rechnung zeigt:

Der HF-Puls habe die Signalform (z.B. Spannung):

$$u(t) = \Xi(T_{\rm p}, t) \cdot u_0 e^{i\Omega t} \tag{3.46}$$

Dabei ist $\Xi(T,t)$, die symmetrische Pulsfunktion, welche das Ein- und Ausschalten repräsentiert, wie folgt definiert:

$$\Xi(T,t) := \begin{cases} 1 & |t| < \frac{T}{2} \\ 0 & |t| > \frac{T}{2} \end{cases}$$
(3.47)

Die Fourier-Transformation (FT) liefert das Frequenzspektrum:

$$u(t) \longrightarrow \hat{u}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} u(t) \cdot e^{-i\omega t} dt = \int_{-\frac{T_{\rm p}}{2}}^{\frac{T_{\rm p}}{2}} u_0 e^{i(\Omega-\omega)t} dt$$
$$= \frac{u_0}{i(\Omega-\omega)} \left(e^{i(\Omega-\omega)\frac{T_{\rm p}}{2}} - e^{-i(\Omega-\omega)\frac{T_{\rm p}}{2}} \right)$$
$$= 2u_0 \frac{\sin\left((\Omega-\omega)\frac{T_{\rm p}}{2}\right)}{\Omega-\omega}$$
(3.48)

Die Leistungsverteilung ist durch das Quadrat der FT gegeben; die spektrale Energiedichte, also die pro Frequenzintervall d ω enthaltende Energie dE, ist dann für einen Puls der Länge $T_{\rm p}$:

$$dE =: \rho(\omega, T_{\rm p})d\omega = \frac{2P_{\rm HF}}{\pi} \left[\frac{\sin((\Omega - \omega)\frac{T_{\rm p}}{2})}{\Omega - \omega}\right]^2 d\omega$$
(3.49)

Dabei wurde der Vorfaktor aus der Normierung

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega, T_{\rm p}) \mathrm{d}\omega \stackrel{!}{=} P_{\rm HF} T_{\rm p}$$

gewonnen, wobei $P_{\rm HF}$ die Hochfrequenzleistung bezeichnet. Die spektrale Energiedichte (3.49) hat wie zu erwarten ihr Maximum bei Ω , mit dem Wert:

$$\rho_{\rm max} = \rho(\Omega, T_{\rm p}) = \frac{P_{\rm HF} T_{\rm p}^2}{2\pi}$$
(3.50)

Die volle Halbwertsbreite dieses Hauptmaximums beträgt:

$$\Gamma_{\omega} = \frac{5,566}{T_{\rm p}}$$
 bzw. $\Gamma_{\nu} = \frac{0,886}{T_{\rm p}}$ (3.51)

 $^{^{9}}$ dieser Wert wird hauptsächlich durch die Inhomogenitäten des verwendeten Magneten bestimmt, und ist nur in diesem Kontext gültig. Siehe dazu Gl. (5.3)



Abb. 3.8: Spektrale Energieverteilung bei verschieden langen HF-Pulsen. Die Grundfrequenz ist in allen Fällen $\Omega =$ 106,3 MHz. Für die Pulslängen der aufgetragenen Kurven von 1, 2, 4 und 6 µs ergeben sich nach (3.51) Halbwertsbreiten von $\Gamma_{\nu} =$ 886, 443, 221 und 147 kHz.

Wegen des schnellen Abklingens der Kurven ist der Bereich > 106,5 MHz im Insert nocheinmal mit größer skalierter Ordinate dargestellt.

In Abb. 3.8 sind die nach (3.49) berechneten Energieverteilungen für verschiedene Pulslängen dargestellt. Als Anregungsfrequenz Ω wurde die Protonen-Larmorfrequenz¹⁰ von 106,3 MHz gewählt, wobei die Form der Verteilung unabhängig von der Anregungsfrequenz ist.

Für die unverzerrte Messung der Linienform ist es nun wünschenswert, eine möglichst gleichmäßige Energieverteilung in einem genügend großen Frequenzintervall (100 - 200 kHz) um die Mittenfrequenz zu erzielen und damit die gesamte Linienform plus genügend Grundlinie zu erfassen. Je kürzer die Pulse werden, desto größer wird die Halbwertsbreite. Allerdings sinkt die spektrale Enegiedichte quadratisch mit abnehmender Pulsdauer. Beides ist in Abb. 3.8 gut zu erkennen. Es muss also ein Kompromiss gefunden werden zwischen tolerierbarer Inhomogenität und ausreichend hoher Energiedichte.

3.4.2 Free Inductance Decay – FID

Die durch den HF-Puls aus der z-Achse herausgekippte Magnetisierung verursacht eine kleine Transversalmagnetisierung, die zunächst in Richtung der \tilde{y} -Achse zeigt (Richtungsangaben beziehen sich auf den in Abb. 3.2 dargestellten Fall). Nach Ende des Pulses beginnt nun die Magnetisierung im Laborsystem um das verbliebene \vec{B}_0 -Feld zu präzedieren. Die Transversalmagnetisierung rotiert entsprechend in der xy-Ebene mit. Die NMR-Spule, über die gerade noch der Puls abgestrahlt wurde, dient nun als Empfangsspule, in welcher die rotierende Transversalmagnetisierung eine Wechselspannung induziert. Nach dem aus den Bloch-Gleichungen bekannten Relaxationsansatz (3.9b), zerfällt die Transversalmagnetisierung exponentiell mit der (transversalen) Relaxationszeit T_2 :

$$\frac{\mathrm{d}M_{\perp}}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_{\perp}}{T_2} \tag{3.9b}$$

Da die Magnetisierung mit der Kern-Lamorfrequenz rotiert, erwartet man also eine exponentiell abfallende Wechselspannung mit der Larmorfrequenz – dieses Signal wird *Free Inductance Decay* (FID) genannt. Mit schnellen Oszilloskop-Karten kann dieses Wechselspannungssignal aufgezeichnet werden. Das gesuchte NMR-Spektrum erhält man anschließend durch die Fourier-Transformation (FT) des aufgenommenen Zeitsignals.

¹⁰bei $B_0 = 2.5 \,\mathrm{T}$

3.4.3 Signalform und Relaxationszeit

Der FID hat also folgende Form:

$$u_{\rm FID}(t) = \underbrace{u_0 e^{i\omega_{\rm N}t}}_{\rm Oszillation} \cdot \underbrace{e^{-\frac{t}{T_2}}}_{\rm Dämpfung} = u_0 e^{(i\omega_{\rm N} - \frac{1}{T_2})t} \qquad \text{für } t > 0 \qquad (3.52)$$

Die Fourier-Transformierte des Zeitsignals gibt dann die spektrale Form der NMR-Linie wieder:

$$u_{\rm FID}(t) \circ \longrightarrow \hat{u}_{\rm FID}(\omega) = \int_{0}^{\infty} u_0 e^{(i\omega_{\rm N} - \frac{1}{T_2})} \cdot e^{-i\omega t} dt$$
$$= \frac{-u_0}{i(\omega_{\rm N} - \omega) - \frac{1}{T_2}}$$
Absorption
$$\operatorname{Re}(\hat{u}_{\rm FID}(\omega)) = \frac{u_0 \frac{1}{T_2}}{(\omega - \omega_{\rm N})^2 + \frac{1}{T_2^2}}$$
$$-(\omega - \omega_{\rm N}) u_0$$
(3.53a)

Dispersion
$$\operatorname{Im}(\hat{u}_{\mathrm{FID}}(\omega)) = \frac{-(\omega - \omega_{\mathrm{N}}) u_0}{(\omega - \omega_{\mathrm{N}})^2 + \frac{1}{T_2^2}}$$
 (3.53b)

Auch hier taucht genau wie in den komplexen Suszeszibilitäten der cw-NMR, ein absorptiver und ein dispersiver Teil auf. Die Form ist –wenn man von den Konstanten absieht– bis auf den Zusatzterm für die Leistungsverbreiterung im Nenner von (3.22) die gleiche. Das Absortpionssignal ist lorentzförmig und aus der Halbwertsbreite lässt sich auf die transversale Relaxationszeit schließen:

volle Halbwertsbreite
$$\Gamma_{\omega} = \frac{2}{T_2}$$
 bzw. $\Gamma_{\nu} = \frac{1}{\pi T_2}$ (3.54)

In Abb 3.9 ist das Verhalten der Transversalmagnetisierung und die daraus folgende Fourier-Transformation in der komplexen Form dargestellt. Teil a) zeigt die Rotation und den Zerfall der Transversalmagnetisierung. Die Raumkurve ist die komplexe Darstellung der Präzessionsbewegung in der Zeit. Die komplexe Ebene ist dabei die Fläche hinten links, senkrecht dazu (nach vorne rechts) ist der Zeitverlauf aufgetragen. Die Präzessionsbewegung erzeugt die Spiralform. Durch die Relaxationsprozesse zerfällt die Transversalmagnetisierung, was den trichterförmigen Verlauf der Kurve verursacht. Zusätzlich sind an der unteren und hinteren Fläche des Koordinatenkreuzes die Projektionen der Raumkurve in die Ebenen {Realteil, Zeit} und {Imaginärteil, Zeit} eingezeichnet. In Teil b) der Abb. 3.9 ist ein Ausschnitt der Fourier-Transformierten des komplexen Kurvenverlaufs aus a) gezeigt. Die komplette FT ist komplex und wieder als Raumkurve dargestellt. Die komplexe Ebene liegt wie zuvor – in Richtung nach rechts-vorn ist aber jetzt die Frequenz aufgetragen. Wieder sind die zwei Projektionen der Raumkurve eingezeichnet, die den Verlauf des Real- und Imaginärteils mit der Frequenz darstellen.

Mit der Spule ist es nur möglich, eine Komponente des zeitlichen Verlaufs der Transversalmagnetisierung zu messen, z.B. den Realteil. Trotzdem ist die FT komplex und enthält Absorptions- und Dispersionsanteil. Allerdings ist bei den Messungen der genaue Startzeitpunkt der Aufzeichnung nicht absolut konstant. Dadurch bedingt, hat die gemessene FID immer eine andere Phase, was im Bild aus Abb. 3.9 a bedeutet, daß man immer Projektionen des komplexen Signalverlaufs in verschiedene Ebenen kollinear zur Zeitachse mißt. Da diese immer als Realteil des Signals in die FT eingehen, hat das zur Folge, daß die in Abb. 3.9 b gezeigte 'Schlaufe' der komplexen FT auch um die Frequenzachse gedreht im Raum liegt und damit Real- und Imaginärteil der FT nicht mehr den reinen Absorptionsund Dispersionsanteil, sondern Linearkombinationen aus beiden darstellen. Diese Problematik kann mit Phasenkorrekturen an dem gemessenen Signal durch Vergleich mit der Phase des Anregungssignals



Abb.3.9: FID und Linienform. a) Rotation der Transversalmagnetisierung in der komplexen Ebene als Funktion der Zeit während des FID (Raumkurve). Die Projektionen dieser Raumkurve auf die untere und hintere Ebene stellen den Real- und Imaginärteil dar. b) Fourier-Transformation der FID in der komplexen Darstellung als Raumkurve. Bei der Vorstellung des räumlichen Verlaufs helfen die Projektionen auf die untere und hintere Ebene, die wieder Real- und Imaginärteil darstellen. Die Projektion des Realteils (nach unten) ist im Bereich der 'Schlaufe' zusätzlich durch eine halbtransparente Fläche hervorgehoben. Real- und Imaginärteil entsprechen dem Absorptions- und Dispersionssignal, man erkennt die gleichen Kurvenformen wie in Abb. 3.6. (Achsenskalierungen in willkürlichen Einheiten)

behoben werden; oder man stellt sicher, daß die Anregungspulse stets mit fester Phase erzeugt werden. Die technische Umsetzung ist aber nicht ganz unkompliziert und darum wurde mit dem zu Testzwecken aufgebauten gepulsten NMR-System in erster Linie der Betrag der FT ausgewertet. Um das reine Absorptionssignal messen zu können und damit auch das Vorzeichen der Polarisation zu bestimmen, muss die oben erwähnte Phasenkorrektur nachgerüstet werden.

Um die Eigenschaften der hier benötigten diskreten Fourier-Transformation besser zu verstehen, soll im folgenden kurz deren Mechanismus erläutert werden.

3.4.4 Diskrete Fourier-Transformation und FFT

Während man analytische Funktionen als Ganzes Fourier-transformieren kann, gestaltet sich die numerische oder diskrete FT recht aufwendig. Folgende Überlegungen sollen zunächst das Prinzip erklären:

Die Funktion g(t) wird auf dem Zeit-Intervall [0, T] an N äquidistanten Punkten abgetastet¹¹. Die bisher im Zeitraum dargestellte Funktion wird durch die Transformation in einer anderen Basis dargestellt, nämlich im Frequenzraum. Im Zeitraum bilden die N Zeitpunkte die Basis, im Frequenzraum sind es entsprechend N Frequenzen. Die in folgender Überlegung verwendeten Bezeichnungen der Zeiten und Frequenzen sind hier kompakt in einer Tabelle zusammengestellt:

| | Zeitdarstellung | ${f Frequenz darstellung}$ | |
|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------|
| Intervall: | [0,T] | [0,F] | (3.55) |
| Zählindex: | μ | u | |
| N Punkte: | $\mu = 0 \dots N - 1$ | $\nu = 0 \dots N - 1$ | |
| Schrittweite: | $\Delta t \Rightarrow N \Delta t = T$ | $\Delta f \Rightarrow N \Delta f = F$ | |
| Zuordnung: | $t_{\mu} = \mu \Delta t$ | $f_ u = u \Delta f$ | |

¹¹die Funktion wird dabei als komplexwertig angenommen, der Fall einer rein reellen Funktion ist darin natürlich enthalten, hat aber Konsequenzen auf das nutzbare Frequenzintervall.

Die bei einem Abtastabstand von Δt und einer Abtastlänge von T maximal nachweisbare Frequenz und erreichbare Frequenzauflösung ist

$$F = \frac{1}{\Delta t} \quad \text{und} \quad \Delta f = \frac{1}{T} \tag{3.56}$$

Das trifft so allerdings nur für den Fall einer echt komplexwertigen Funktion mit ausschließlich positiven Frequenzen¹² zu. Negative Frequenzen -f werden im Fourierspektrum bei F - f abgebildet, weshalb das Spektrum auch manchmal geteilt und so wieder zusammengesetzt wird, daß das Frequenzintervall $[-F/2 \dots F/2]$ dargestellt wird. Enthält das Signal höhere Frequenzen als die Obergrenze der Frequenzdarstellung $(f_{\text{Sig}} > F)$, werden diese heruntergeschoben und erscheinen im Fourierspektrum bei $f_{\text{Spek}}^{\mathbb{C}} = (f_{\text{Sig}}^{\mathbb{C}} \mod F)$. Ist das Ausgangssignal rein reell, so verringert sich das effektive Frequenzintervall und reicht nur bis F/2, da keine Information über die Drehrichtung verfügbar ist. Der zweite Teil des Spektrums ist zwar berechenbar, doch ist er volkommen symmetrisch zur ersten Hälfte und kann daher weggelassen werden. Zu große Frequenzen werden auch hier an falschen Stellen des Spektrums dargestellt, allerdings ist die Zuordung anders als im komplexen Fall: Zusätzlich zur oben beschriebenen Verschiebung der Frequenz $f_{\text{Sig}} > F$ nach $f_{\text{Spek}} = (f_{\text{Sig}}^{\mathbb{R}} \mod F)$ wird diese dann, falls sie im Bereich F/2 < f < F zu liegen kommt, wegen fehlender Vorzeicheninformation nach $f_{\text{Spek}}^{\mathbb{R}} = F - f_{\text{Spek}}$ gespiegelt. In diesem Fall wird also das Spektrum auf den Bereich $[0 \dots F/2]$ regelrecht zusammengefaltet.

Zurück zur eigentlichen Transformation: Ganz allgemein kann g(t) an den abgetasteten Stellen durch ein trigonometrisches Polynom dargestellt werden. An den durch die Abtastung gewonnenen Stützstellen gilt die Entwicklung:

$$g(t_{\mu}) := \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu=0}^{N-1} c_{\nu} e^{2\pi i f_{\nu} t \mu}$$
(3.57)

Um die Entwicklungskoeffizienten c_{ν} zu bestimmen, macht man davon Gebrauch, daß die e-Funktionen ein orthonormales System bilden:

$$g(t_{\mu}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu=0}^{N-1} c_{\nu} e^{2\pi i f_{\nu} t_{\mu}} \qquad \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=0}^{N-1} () e^{-2\pi i f_{\lambda} t_{\mu}} \right|$$
$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=0}^{N-1} g(t_{\mu}) e^{-2\pi i f_{\lambda} t_{\mu}} = \frac{1}{N} \sum_{\nu=0}^{N-1} c_{\nu} \sum_{\mu=0}^{N-1} e^{2\pi i (f_{\nu} - f_{\lambda}) t_{\mu}}$$
$$= \sum_{\mu=0}^{N-1} e^{2\pi i \frac{(\nu - \lambda)\mu}{N}} = N \cdot \delta_{\nu,\lambda}$$
$$= \sum_{\nu=0}^{N-1} c_{\nu} \delta_{\nu,\lambda} = c_{\lambda} \qquad \left| \lambda \to \nu \right|$$
$$\Rightarrow \quad \hat{g}(f_{\nu}) := c_{\nu} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=0}^{N-1} g(t_{\mu}) e^{-2\pi i f_{\nu} t_{\mu}} \qquad (3.58)$$

 $\hat{g}(f_{\nu})$ ist jetzt die Darstellung von $f(t_{\mu})$ in der (N-dimensionalen) Basis des Frequenzraums – $\hat{g}(f_{\nu})$ ist also die gesuchte Fourier-Transformierte von $g(t_{\mu})$. Man erkennt eine Ähnlichkeit in der Struktur der Transformation zu denen aus der linearen Algebra. Die Matrixmultiplikation ist hier mit der

¹²positive Frequenz soll bedeuten eine Rotation in mathematisch positiver Richtung in der komplexen Ebene, negative Frequenzen sind entsprechen Rotationen im Uhrzeigersinn.

Summe ausgeschrieben. $g(t_{\mu})$ sind die Koeffizienten (Vektor) in der alten Basis (hier im Zeitraum) und $e^{-2\pi i f_{\nu}t_{\mu}}$ (Transformationsmatrix) ist die Darstellung der alten Basisvektoren im System der neuen Basis (Frequenzraum).

Fast Fourier Transformation – FFT

Bei großen Datensätzen wird die Berechnung der FT nach (3.58) sehr aufwendig, denn für jeden Punkt muss eine Summe aus N Summanden gebildet werden, und zwar N mal (für alle N Frequenzen). Der Rechenaufwand steigt also mit N^2 . Die Fast Fourier Transformation ist ein rekursives Verfahren. Dabei wird in jedem Schritt der Datensatz halbiert und zu zwei neuen – halb so großen – neu kombiniert, wie es in Abb. 3.10 schematisch dargestellt ist. Die entstandenen Datensätze können jetzt einzeln fouriertransformiert werden, bzw. man kaskadiert die-



Abb. 3.10: Schematische Darstellung des ersten Schritts im FFT-Algorithmus (aus [Stö 95]).

sen Prozess. Nach anschließender Umordnung des Ergebnisses nach dem letzten Schritt, erhält man die FT. Warum es dabei auch zu einer Fourier Transformation kommt, ist beispielsweise in [Stö 95] dargestellt. Der Lohn für diesen Prozeß ist aber eine deutliche Einsparung an Rechenoperationen. Brauchte man bei der diskreten FT nach dem oben beschriebenen Verfahren N^2 Rechenoperationen, so sind es für die FFT nur $N \log_2 N$. Allerdings funktioniert die FFT aufgrund ihrer Struktur nur für Datensätze, deren Länge eine ganzzahlige Potenz von 2 ist, also $N = \dots 512, 1024, 2064 \dots$. Ist das nicht der Fall, kann man seinen Datensatz einfach mit Nullen auffüllen.

Kapitel 4

Der Meßaufbau

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die prinzipielle Funktionsweise der gepulsten NMR von der theoretischen Seite her erklärt wurde, soll jetzt die technische Umsetzung anhand des aufgebauten NMR-Systems beschrieben werden.

4.1 Überblick

4.1.1 Der ⁴He-Kryostat

Die Polarisationsmessungen werden im Bochumer PT-Labor durchgeführt. Die benutzte Polarisationsanlage besteht aus einem normalleitenden 2,5 T C-Magneten in Verbindung mit einem ⁴He-Verdampferkryostaten. Abb. 4.1 zeigt den Aufbau des Kryostaten – inklusive des ursprünglichen Polarisations-Einsatzes für die cw-NMR.

Kurz zum Funktionsprinzip: Mit einen vakuumisolierten Heber (Transfer-line) gelangt flüssiges Helium aus dem Transportbehälter über das Zuleitungsrohr in den Separator. Es läuft über verschiedene Wärmetauscherstufen - in denen es weiter abgekühlt wird – in die Cavity mit dem Targetcontainer. Das verdampfende Helium kühlt die verbleibende Flüssigkeit weiter ab, so daß bei stationärem Betrieb Temperaturen von knapp unter 1K erreicht werden können. Dazu sorgt ein Roots-Pumpstand mit $3000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ Saugleistung für einen genügend kleinen Dampfdruck über der Flüssigkeit. Das verdampfte He-Gas kühlt über die angesprochenen Wärmetauscher das einlaufende flüssige Helium im Gegenstromprinzip vor. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage findet man in [Har 97].



Abb.4.1: Technische Zeichnung des ⁴He-Kryostaten

Die Besonderheit dieses Kryostaten ist, daß es als Toploader konzipiert wurde, das ermöglicht ein schnelles Wechseln der Proben ohne das flüssige Helium entfernen zu müssen.

Neben dem ⁴He-Kryostaten steht im Bochumer PT-Labor noch ein Misch- oder Dilutions-Kryostat zur Verfügung mit dem Temperaturen bis ca. 80 mK erreicht werden. Dieser wird mit einem ³He/⁴He-Gemisch betrieben, wobei der Kühleffekt beim Übergang der ³He-Atome aus einer ³He-reichen in eine ³He-ärmere Phase aufgrund der Enthalpiedifferenz entsteht. Das Magnetfeld erzeugt ein supraleitender Solenoid, der im Kryostat-Gehäuse integriert ist und zur Kühlung ein eigenes ⁴He-Bad hat. Mit dem Solenoiden können Feldstärken bis 7 T erzeugt werden. Näheres zu diesem Dilutionkryostat findet sich in [Har 02]. Da das Kaltfahren des Dilution-Kryostaten deutlich langwieriger ist, wurde das gepulste NMR-System zuerst zur Verwendung im ⁴He-Kryostaten konzipiert.

4.1.2 Das NMR-System

Prinzipiell kann man beim gepulsten NMR-System drei funktionelle Bereiche unterscheiden. Der erste Teil ist für die Erzeugung und Einkopplung des HF-Pulses zuständig. Der wichtigste Bestandteil des NMR-Sytems ist der Schwingkreis aus Kondensator und NMR-Spule, die den HF-Puls auf die Probe abstrahlt und die FID aufnimmt; beides ist in diesem Aufbau im Kryostaten untergebracht. Der dritte Teil sorgt für die Verstärkung und den Nachweis des FID-Signals. In Abb. 4.2 ist das gepulste NMR-System schematisch dargestellt.

Das Hochfrequenzsignal für den Puls wird im Funktionsgenerator erzeugt und vom Switch zum Puls geformt. Dem folgenden Leistungsverstärker (150 W) ist aus Sicherheitsgründen ein Isolator nachgeschaltet, der verhindert, daß Leistung in die Endstufe des Verstärkers zurückläuft und diese zerstört. Die im Aufbau an zwei Stellen verwendeten gekreuzten Dioden dienen als passive Schalter, die zum einen während des Pulses aufschalten und dafür sorgen, daß die HF-Leistung nur in den Schwingkreis läuft und nicht die für die Detektion des FID-Signals gedachte Scope-Karte zerstört. Zum anderen trennen die Dioden nach dem Puls den Leistungsverstärker ab, um rauschfrei die FID messen zu können. Wie das Ganze im Detail funktioniert, wird in den folgenden Abschnitten ausführlich beschrieben. Mit dem verstellbaren Koppelkondensator $C_{\rm K}$ optimiert man die Impedanz-Anpassung des 50Ω-Kabels an den folgenden Schwingkreis, um eine maximale Leistungseinkopplung zu erzielen. Der eigentliche Parallelschwingkreis setzt sich aus NMR-Spule und Abstimmkondensator $C_{\rm T}$ zusammen. Mmit letzterem wird die Resonanz auf die Anregungsfrequenz abgestimmt. Der Schwingkreis verstärkt durch Resonanz zusätzlich den Puls und die Spule strahlt die Leistung dann auf die in ihr befindliche Probe ab.

Das Signal des FID wird von der gleichen Spule aufgenommen und aus dem Schwingkreis herausgeleitet. Dabei sorgt der Koppelkondensator wieder für eine gute Übertragung an das Kabel. Sämtliche Dioden sind mittlerweile geschlossen, so daß das Signal nun zum Vorverstärker gelangt. Mit Hilfe des Mischers kann man die enthaltene Frequenz *herunterschieben*, und zwar um den Betrag der Mischerfrequenz. Das dient dem Zweck, an der Scope-Karte mit einer kleineren Sample-Rate auszukommen und dadurch eine bessere Horizontalauflösung nutzen zu können; für gewöhnlich wird das Signal auf 500 kHz heruntergemischt. Der Tiefpass schneidet die nicht benötigten Frequenzen über 10 MHz ab, der Rest wird zur Messung der Scope-Karte zugeführt.

Die Steuerung vieler Komponenten geschieht über den Computer, in dem sich auch die Scope-Karte zur Signalaufzeichung befindet, sowie die Timer-Karte (Counter), welche die schnellen Abläufe wie die Steuerung des Switches und das Triggern der Scope Karte übernimmt und so den ganzen Prozeß synchronisiert. Nach Beendigung der Datenaufzeichnung beginnt die Berechnung der FFT (vergl. Abschnitt 3.4.4).



Abb. 4.2: Schematische Darstellung des Aufbaus der gepulsten NMR. Die einzelnen Elemente sowie deren Funktion werden im Text erklärt.

4.2 Komponenten zur Pulsanregung

- **Frequenzgenerator:** Ein PTS 500, 1 500 MHz, Steuerung über GPIB. Beide Frequenzgeneratoren sind über eine 10 MHz-Takt synchronisiert.
- Switche :Zur besseren Isolation sind zwei Switche (von MINI-CIRCUITS) in Reihe geschaltet. Dabei erreicht man eine Gesamtisolation von 140 170 dB. Eine hohe Isolation ist wichtig, damit während der Messung der FID nicht die Anregungsfrequenz in das System kommt und so das Spektrum verfälscht. Die Anregungsfrequenz liegt genau bei der Larmorfrequenz, also die gleiche Frequenz, bei der man im Spektrum den NMR-Peak aus der FID erwartet. Beide Switche werden über einen TTL-Puls der Trigger-Karte geschaltet.
- Leistungsverstärker: 150 W Ausgangsleistung, Bandbreite: 9 kHz 250 MHz, Steuerung (an/aus) über GPIB, von BONN ELEKTRONIK.
- Isolator: Er schützt die Endstufe des Verstärkers vor reflektierter Leistung. Neben Ein- und Ausgang sind zwei zusätzliche Anschlüsse vorhanden, die das ein- und rücklaufende Signal um jeweils -40 dB untersetzt herausgeben. So kann bequem mit einem genügend schnellen Oszilloskop der Signalverlauf der ein- und rücklaufenden Pulse gemessen werden. Das bietet auch die Möglichkeit der Kontrolle, wie gut der Schwingkreis über den Koppelkondensator angepaßt ist. Bei optimaler Anpassung sollte keine Leistung reflektiert werden.

Um einen Leistungsverlust durch Abstrahlung zu vermeiden, werden für alle Verbindungsleitungen nach dem Leistungsverstärker entweder spezielle doppelt geschirmte Koaxialkabel oder sogenannte *semi-rigid*-Kabel eingesetzt. Letztere sind ca. 3 mm dünne Koaxialkabel, deren Außenleiter aus einem dünnen Kupfermantel besteht. Diese Kabel können nur eingeschränkt gebogen werden, woher der Name stammt. Als Kontakte wurden nur N-Type und SMA verwendet, die im Vergleich zu BNC deutlich bessere Signalleiteigenschaften (Dämpfung, VSWR) haben.

4.2.1 Gekreuzte Dioden

Die Breitbandigkeit des Leistungsverstärkers bedingt ein unvermeidbares Grundrauschen im Ausgang. Um zu vermeiden, daß dieses Rauschen die Messung stört, trennen die Dioden den Schwingkreis nach dem Puls vom Leistungsverstärker ab. Das funktioniert wie folgt:

Bei einer Pulsleistung von $P = 150 \,\text{W}$ und einer Impedanz von $R = 50 \,\Omega$ berechnet sich die auftretende Spannung nach



Abb.4.3: Die Dioden im Detail

$$P = \frac{\widehat{U} \cdot \widehat{I}}{2} = \frac{\widehat{U}^2}{2R} \quad \Leftrightarrow \quad U = \sqrt{2PR} = 122,5 \,\mathrm{V} \tag{4.1}$$

Diese Spannung ist deutlich größer als die nötige Vorwärtsspannung $U_{\rm D}$, um die Dioden aufzuschalten (Durchlaßspannung). Durch die Parallelschaltung von zwei Dioden in entgegengesetzter Richtung ist bei der anliegenden hochfrequenten Wechselspannung immer eine der Dioden in Vorwärtsrichtung betrieben, über die die entsprechenden Halbwellen während des Pulses passieren können. Die jeweils gesperrte Diode wird nur mit dem Spannungsabfall an der geöffneten Diode belastet. Die verwendeten



Abb. 4.4: Blick in die geöffnete Diodenbox. Der Maßstab verdeutlicht die Größenverhältnisse (1 Teilstrich \cong 1 mm).

Dioden sind immer paarweise und antiparallel in einem SMD-Element untergebracht und haben eine Durchlaßspannung von $U_{\rm D} = 0,6$ V. Um eine bessere Isolation zu erhalten, wurden wie in Abb. 4.3 zu erkennen ist, drei SMD-Elemente in Reihe geschaltet, was eine Gesamt-Durchlaßspannung von 1,8 V ergibt. Wie bei HF-Bauteilen üblich, ist diese Schaltung in einer kleinen Metallbox untergebracht. Abb. 4.4 zeigt die geöffnete Messingbox; an den Rändern sind die 3 SMA-Kupplungen zu sehen: Der Anschluss links führt zum Leistungsverstärker, von hier kommt der HF-Puls. Der untere Anschluss führt über den Koppelkondensator zum Schwingkreis in den Kryostaten und der rechte Anschluss führt zur Meßstrecke. Das Löten dieser Dioden war äußerst diffizil, da die SMD-Elemente selbst nur ca. $2,8 \times 1,2$ mm groß sind.

4.2.2 Koppelkondensator

Um die HF-Leistung optimal in den Schwingkreis einzukoppeln, ist als Impedanzanpassung ein in Reihe geschalteter Kondensator von nöten. Da diese Kapazität sehr fein angepasst werden mußt, ist eine Realisierung nur über verstellbare Konsensatoren möglich. Dazu sind, je nach Resonanzfrequenz des Schwingkreises, verschiedene Fix- und Drehkondensatoren so verschaltet worden, daß man beispielsweise mit einem Drehkondensator die Kapazität grob voreinstellen und mit dem zweiten relativ fein nachjustieren kann. Die Abb. 4.5 zeigt die Kondensatorkonstellation für 106.3 MHz. In der Frontplatte sind Bohrungen, damit die Kapazität auch im geschlossenen Zustand mit einem Schraubendreher eingestellt werden kann. Dazu wird ein spezieller Schraubendreher mir Keramikklinge benutzt, da bei gewöhnlichen Schraubendrehern der Kontakt mit der Metallklinge die Kapazität zu stark beeinflußt und somit das Abstimmen sehr erschwert. Die Abstimmprozedur wird unter Abschnitt 5.1.1 erläutert.



Abb.4.5: Blick in die geöffnete Messingbox mit den Koppelkondensatoren

4.3 Der Kryostat-Einsatz

Der aus Abstimmkondensator und NMR-Spule bestehende Schwingkreis ist in einem speziellen Kryoeinsatz untergebracht, der für den, zu Beginn dieses Kapitels beschriebenen, Bochumer ⁴He-Verdampferkryostaten konzipiert wurde.

Dieser Einsatz wurde von der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts eigens für den Zweck der gepulsten NMR-Messung gefertigt. Er ist im wesentlichen eine Kopie des bestehenden Einsatzes für Polarisationsmessungen mit der cw-NMR [Har 97]. Zusätzlich besteht jedoch die Möglichkeit, den im unteren Teil befindlichen Drehkondensator von außen verstellen zu können. Dazu ist eine spezielle Durchführung für eine flexible Welle im Deckelflansch untergebracht. Mit einem Messingknopf kann bei eingesetztem Einsatz und kaltgefahrenem Kryostaten die Verstellung von außen vorgenommen werden.

Während des Pulses können zwischen Kondensator und Spule Ströme von mehreren Ampère fließen. Die Güte des Schwingkreises wird im wesentlichen durch den Ohmschen Widerstand der Leitungen beeinflußt. Ein großer Abstand zwischen Spule und Kondensator verschlechtert also die Güte. Außerdem verändert das Koaxialkabel abhängig von seiner Länge die Phase der Schwingung. Das hat zur Folge, daß für bestimmte Längen des Kabels sehr große oder sogar negative Kapazitäten benötigt würden. Es ist deshalb wünschenswert, die Kapazität $C_{\rm T}$ möglichst nahe der Spule zu plazieren. Der gewählte Abstand von ca. 25 cm zwischen Spule und Kondensator im gebauten Einsatz resultiert aus der Überlegung, die gepulste NMR auch in Hinblick auf die spätere Verwendbarkeit im Dilution-Kryostat zu testen. Konstruktionsbedingt ist dort eine Plazierung der Kapazität ganz in der Nähe der NMR-Spule nicht möglich.



Ein Photo des Kryostateneinsatzes ist in Abb. 4.6 zu sehen. Am unteren Ende befindet sich der Targetcontainer, der aus Teflon[®] (PTFE – Polytetraflourethylen) dünnwandig gedreht ist und zur besseren Kühlung der Probe mit kleinen Löchern versehen ist. Um den Targetcontainer ist die NMR-Spule gewickelt, die je nach nachzuweisender Kernsorte (und dadurch anderer Nukleon-Larmorfrequenz) verschieden viele Windungen haben kann (in der Größenordnung 1-10). Der mit der Probe gefüllte Targetcontainer wird in einem, am unteren Ende des Einsatzes befindlichen Teflon-Sockel eingeschraubt und die Spule an den in gleicher Höhe endenden Edelstahl-Koaxialleiter gelötet. Der Koaxleiter läuft über den verstellbaren Kondensator bis zum Deckelflansch. Daneben ist noch ein weiterer Koaxleiter eingebaut, der ununterbrochen durchläuft.

Zur Temperaturmessung ist am Teflonsockel –kurz über dem Targetcontainer ein AB-100 Widerstand befestigt. Die Temperatur wird per Widerstandsmessung mit einer Wechselstrom-Messbrücke (AVS) bestimmt.

Die Mikrowellen zur dynamischen Polarisation werden über ein dünnwandiges Edelstahlrohr von außen bis zur Probe geleitet. Das Edelstahlrohr verläuft dabei in der Mitte des Kryostaten und endet unten an einer Messingscheibe (bei cm 4), an der auch der Teflonsockel befestigt ist. Die Mikrowellen strahlen von hier durch eine Bohrung im Sockel auf den Targetcontainer. Bei cm 8 erkennt man den ersten von insgesamt 19 Baffles. Diese gelochten Kupferscheiben kontaktieren über den Kragen die einzelnen Kühlstufen des Kryostaten.

Bei cm 27 erkennt man an der rechten Seite den drehbaren Kondensator. Er ist wie in Abb. 4.2 eingezeichnet, parallel zur Spule geschaltet. Dazu ist ein Ende an den Innenleiter des aufgetrennten Koaxialkabels und das andere an Masse gelötet. Der verwendete Trimmer ist speziell für Kryo-Anwendungen geeignet, das heißt das verwendete Material verträgt die auftretenden Temperaturschwankungen und der eingestellte Kapazitätswert ist nahezu unabhängig von der Temperatur. Letzteres macht es möglich, den Schwingkreis im Warmen grob abzustimmen, um ihn dann im Kalten nur geringfügig nachstellen zu müssen. Je nach untersuchter Kernsorte, und damit unterschiedlicher Frequenz, müssen parallel zum Trimmer zusätzlich Fixkapazitäten angelötet werden, da die Maximalkapazität des Trimmers mit ca. 55 pF für tiefere Frequenzen nicht ausreichend ist. Durch den festen Hub des Trimmers sind dann die Nachstellmöglichkeiten begrenzt. Bei cm 58 ist die Rutschkupplung zu erkennen, welche das unabsichtliche Uberdrehen des Kondensators verhindert. Diese Gefahr besteht, da die Drehdurchführung etwas schwergängig ist und aufgrund der dünnen Welle immer etwas tordiert. Links über dem Deckelflansch erkennt man die Buchse zur Auslese der Temperaturwiderstände. Rechts ist der Drehknopf für die Kapazitätsverstellung zu sehen. In der Mitte ragt das Mikrowellenrohr noch über den Bildausschnitt hinaus. Wenig weiter oben

Abb. 4.6: Photo des Kryostateinsatzes für die gepulste NMR. Ein Teilstrich auf dem Bandmaß entspricht 1 cm. Erklärung siehe Text.

ist ein Übergang auf einen recheckigen Querschnitt (V-Band) aufgesetzt. Zwischen die Anschlußflansche ist dabei ein dünner Teflonstreifen zur Vakkumabdichtung gelegt. Im Deckelflansch enden die beiden Koaxialkabel in zwei SMA-Buchsen.

4.4 Komponenten zum FID-Nachweis

4.4.1 Kurzschlußdioden

Wie am Anfang des Kapitels schon erwähnt, sind an einer weiteren Stelle Dioden eingesetzt. Sie arbeiten genauso wie die ersten – öffnen also während des Pulses – dienen allerdings hier dazu, die nachfolgenden empfindlichen Bauteile des Meßkreises vor den hohen Spannungen des HF-Pulses zu schützen. Die Dioden sind dazu, wie im Schaltbild (Abb. 4.2) zu sehen, gegen Masse geschaltet. Während des Pulses entsteht an dieser Stelle ein Kurzschluß. Die einlaufende HF wird reflektiert und da der Kurzschluß ein 'festes' Ende darstellt, erleidet die Welle dabei einen Phasensprung um π . Der Abstand zwischen der Verzweigung und diesem Kurzschluß beträgt $\lambda/4$, so



Abb. 4.7: Blick in die geöffnete Metallbox mit den Kurzschlußdioden.

daß der gesamte Gangunterscheid genau λ beträgt (zwei mal das $\lambda/4$ -Kabel plus der Phasensprung um π ergibt 2π). Damit überlagert sich die am Kurzschluß reflektierte Welle konstruktiv mit der Ursprünglichen, so daß die maximale Leistung in Richtung Schwingkreis laufen kann.

Um die richtige Länge des $\lambda/4$ -Kabels abmessen zu können, benötigt man neben der Frequenz noch die Phasengeschwindigkeit der Welle im Koaxialkabel. Letztere berechnet sich aus der Dielektrizitätszahl ε_r des Dielektrikums zu:

$$v_{\rm ph} := c' = \frac{c_0}{\sqrt{\varepsilon_{\rm r}}} = 0,702 \cdot c \tag{4.2}$$

In diesem Fall wurde der Wert für Teflon ($\varepsilon_r = 2,03$) eingesetzt. Die Wellenlänge in den verwendeten Kabeln ist dann:

$$\lambda' = \frac{c'}{\nu} \qquad \Rightarrow \qquad \lambda' = \begin{cases} 12,91 \,\mathrm{m} & \text{für } 16,3 \,\mathrm{MHz} \\ 1,98 \,\mathrm{m} & 106,3 \,\mathrm{MHz} \end{cases}$$
(4.3)

Abb. 4.7 zeigt ein Photo der Kurzschlußdioden. Sie sind ebenfalls in einer HF-dichten Metallbox untergebracht. In der Mitte erkennt man die sternförmig angeordneten Dioden. Aus Sicherheitsgründen sind gleich 3 SMD-Elemente mit jeweils einem Paar gekreuzter Dioden parallel geschaltet. Sie führen vom Innenleiter zur Masse, die auf einem Draht einmal herumgeführt ist.

4.4.2 Weitere Komponenten

Vorverstärker Ein rauscharmer Vorverstärker +19 dB (von MINI-CIRCUITS)

Frequenzgenerator Ein weiterer Signalgenerator, der die Mischerfrequenz (+7 dBm) erzeugt (von ROHDE & SCHWARZ)

4.4.3 Der Mischer

Der Mischer ist ein HF-Bauelement mit zwei Eingängen und einem Ausgang. Am Ausgang erscheint keine der beiden Eingangsfrequenzen, sondern deren Produkt. Die beiden Eingänge werden mit LO (local oszillator) und RF (radio frequency) bezeichnet. Der Ausgang trägt die Bezeichnung IF (intermediate frequency – Zwischenfrequenz). Der LO-Eingang wird in der Regel mit einem Signal konstanten Pegels (üblicherweise $+7 \,\mathrm{dBm}$) beschaltet. Der Ausgangs-Pegel ist dann proportional zum Pegel des RF-Ports. Für harmonische Eingangssignale

$$u_{
m RF} = \cos(\omega_{
m RF}t)$$

 $u_{
m LO} = \cos(\omega_{
m LO}t)$

resultiert dann das Ausgangssignal:

$$u_{\rm IF} = \cos(\omega_{\rm RF}t) \cdot \cos(\omega_{\rm LO}t) = \cos((\omega_{\rm RF} + \omega_{\rm LO})t) + \cos((\omega_{\rm RF} - \omega_{\rm LO})t)$$
(4.4)

Das Ausgangssignal enthält also harmonische Anteile sowohl bei der Summe der Eingangsfrequenzen, als auch bei deren Differenz.

Funktionsweise

Der hier verwendete Diodenringmischer ist im wesentlichen wie in Abb. 4.8 gezeigt aufgebaut. Das an LO angelegte Signal transformiert sich über die induktive Kopplung in zwei gegenphasige Signale (Masse am Mittelabgriff). Während der positiven Halbwelle von LO ($u_{\rm LO} > 0$) schalten die beiden Dioden D₁ und D₄ durch. Das Signal des RF-Eingangs koppelt im Wandler auf der rechten Seite über den unteren Teil der linken Induktivität phasenrichtig nach IF. Während der negativen Halbwelle von



Abb.4.8: Prinzipieller Aufbau eines Diodenringmischers. Die Punkte geben den Wicklungssinn der Spulen an. [Huf01]

RF öffnen die Dioden D_3 und D_2 , so daß das RF-Signal jetzt über den oberen Teil der Induktivität, und damit gegenphasig, nach IF koppelt. Der Aufbau schaltet also im Takt der an LO anliegenden Spannung die Phase von RF um. Das entspricht der Multiplikation, wobei nur das Vorzeichen von LO entscheidend ist und der Betrag unberücksichtigt bleibt.

4.4.4 Verstärker und Tiefpass

Anschließend wird das heruntergemischte Signal abermals verstärkt. Dazu wird ein Verstärker mit variabler Verstärkung und integrierten Tiefpass verwendet. Dabei stehen Verstärkerstufen von $+10 \,\mathrm{dB}$ bis $+50 \,\mathrm{dB}$ zur Verfügung. Bei dem Tiefpass kann zwischen zwei Grenzfrequenzen von 10 und 100 MHz umgeschaltet werden. Bei der Verwendung des Mischers entfernt der 10 MHz-Tiefpass die Summenfrequenz.

4.4.5 Scope-Karte

Zur Aufzeichnung des FID-Signals dient als schneller ADC¹ eine PC-Einschub-Scopekarte von NATIO-NAL INSTRUMENTS mit einer Sample-Rate von maximal 100 $\frac{MSp}{s}$ und einer Vertikalauflösung von bis zu 21 bit. Allerdings ist beides nicht gleichzeitig nutzbar, so steht bei Benutzung der vollen Sample-Rate nur eine Auflösung von 8 bit zur Verfügung. Will man die vollen 21 bit ausnutzen, so kann man mit nur 10 $\frac{kSp}{s}$ messen. Für die Messungen mit Mischer wurde in der Regel mit 12,5 $\frac{MSp}{s}$ und 11 bit Vertikalauflösung gemessen.

Weil nur eine Komponente der Oszillation gemessen wird, steht nur der Realteil für die FT zur Verfügung. Daher ist die maximal direkt (also ohne Verwendung des Mischers) nachweisbare Frequenz der Scope-Karte 50 MHz.

 $^{^1\}mathbf{A}nalogue$ to $\mathbf{D}igital$ Converter





4.5 Steuerung der Messung

Das Auslösen der Pulse sowie die anschließende Aufnahme des FID-Signals wird zentral über einen Computer gesteuert. Die Einstellung der Parameter sowie die Auswertung geschieht dabei über eine LABVIEW[®]-Oberfläche. So können auch mehrere Messungen in schneller Folge durchgeführt werden. Die Länge des Pulses beträgt, je nachdem ob an Flüssigkeiten oder Festkörpernm, bei Raum- oder Heliumtemperatur gemessen wird $0.5 - 10 \,\mu s$; die FID wird über maximal zwei Millisekunden aufgenommen. Damit können innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde mehrere 100 Einzelmessungen gemacht werden. Abb. 4.9 und 4.10 zeigen die LABVIEW-Oberfläche mit dem Parameter- und dem FT-Fenster. Die Synchronisation dieser schnellen Prozesse übernimmt eine spezielle Timer-Karte mit einem internen 20 MHz-Takt und mehreren Countern. Beim Auslösen der Messung über die LABVIEW-Oberfläche wird als erstes die Scope-Karte in Wartestellung gebracht, diese gibt dann der Timer-Karte das Signal, zu starten. Im 20 MHz-Takt 'zählt' diese jetzt die verstrichene Zeit und schaltet das TTL-Signal für die Switche bei den entsprechenden Zeiten dann auf high und low. Entsprechend wird auch die Scope-Karte gestartet. Dieser Vorgang wiederholt sich so oft, bis die Anzahl der gewünschten Pulse erreicht ist. Die gemessenen Daten verbleiben so lange im internen Speicher der Scope-Karte und werden erst nach dem Ende der letzten Messung ausgelesen. Über die LABVIEW-Oberfläche kann der Bereich der Messung ausgewählt werden, von dem die FT berechnet werden soll. Dabei werden bei mehreren Pulsen, die Messungen einzeln fourier-transformiert. Wie schon beschrieben, unterscheiden sich die einzelnen Messungen in ihrer Phase, so daß auch in den Fourier-Transformierten das jeweilige Absorptionssignal immer unter einem anderen komplexen Winkel zu liegen kommt. Daher wird die Summe der Betragswerte über alle FTs berechnet und angezeigt. Der Betrag ist natürlich nicht das echte Absorptionssignal, aber das schränkt die Messung der Polarisation nur dahingehend ein, daß das Vorzeichen nicht bestimmt werden kann. Da das Dispersionssignal in gleichem Maße wächst wie das absorptive, ist auch das Integral des Betrags proportional zur Polarisation.

4.5.1 Grundlinienabzug

Das Rauschen verursacht einen konstanten Level im Betrag der FT, mit 4 Markern kann im FT-Fenster der LABVIEW-Oberfläche (in Abb. 4.10 sind die Marker im Plot nicht zu sehe) zwei Intervalle rechts





und links des Signals ausgewählt werden, nach denen die Grundlinie berechnet und dann abgezogen wird. In den meisten Fällen ist ein Polynom ersten Grades ausreichend, aber auch höhere Ordnungen sind möglich. Alle im folgenden gezeigten Spektren sind durch solch einen Grundlinienabzug korrigiert. Diese Korrektur dient nicht zur reinen 'Signalkosmetik', sondern ist für die korrekte Berechnung der Flächeneinheiten unerläßlich.

Kapitel 5

Messungen mit der gepulsten NMR

5.1 Abstimmung und Anpassung des Systems

Um die Leistung der Pulse optimal in den Schwingkreis einkoppeln zu können, müssen verschiedene Parameter auf die benutzte Frequenz angepasst werden.

Schwingkreis

Natürlich muss die Resonanzfrequenz des Schwingkreises möglichst in der Nähe der Anregungsfrequenz, bzw. der Kernlarmorfrequenz, liegen. Im einfachsten Fall regt man genau mit der Larmorfrequenz an. Entsprechend stellt man auch die Resonanzfrequenz des Schwingkreises darauf ein. In diesem Fall muß aber sichergestellt sein, daß das gemessene NMR-Signal ein reines Kernresonanzsignal ist und keine Reste des Anregungspulses enthält. Um eine möglichst gleichmäßige spektralen Leistungsverteilung zu erreichen (siehe Abschnitt 3.4.1), werden die Pulslängen relativ kurz gewählt. Daher, sollten sich auch die Reste des Anregungspulses nur auf die Grundlinie auswirken.

Die Resonanzfrequenz eines klassischen Schwingkreises berechnet sich nach der bekannten Gleichung:

Thomsonformel
$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$
 (5.1)

Diese Beziehung kann bei der Einstellung der Resonanzfrequenz allerdings nur als grobe Hilfe dienen, da zum einen die Induktivität nur abgeschätzt werden kann, und zum anderen auch das 25 cm lange Koaxialkabel zwischen Spule und Abstimmkondensator die Lage der Resonanz beeinflußt. So muß die Optimierung der verschiedenen Parameter empirisch erfolgen.

Koppelkondensator

Erst mit einem in Reihe geschalteten Koppelkondensator konnten überhaupt vernünftige Resonanzen gefunden werden. Dabei war zu Beginn noch völlig unbekannt, in welcher Größenordnung der Wert seiner Kapazität liegen sollte. Nach mehreren systematischen Tests stellte sich heraus, daß für Werte im Bereich von einigen pF die beste Anpassung erreicht wird. Bei 106,3 MHz ist $C_{\rm K} = 6$ pF die optimale Kapazität, für 16,3 MHz liegt sie bei $C_{\rm K} = 74$ pF.

Kabellänge

Neben Spule und den beiden Kapazitäten gibt es noch einen weiteren Parameter, der richtig angepasst werden muß und bisher noch gar nicht erwähnt wurde, nämlich die Kabellänge zwischen Koppel- und Abstimmkondensator. Wie sich zeigt, ist bei konstanten Schwingkreis-Parametern (Induktivität der Spule und $C_{\rm T}$), die Resonanzfrequenz noch abhängig von der Kabellänge. Bei verschiedenen Längen



Abb. 5.1: Resonanzdip des abgestimmten Systems (Leistungsresonanz) – der Insert zeigt die Spitze des Dips im Detail. Mit einem Spectrum-Analyzer und Richtkoppler wird die vom System reflektierte Leistung in Abhängigkeit der Frequenz gemessen. Der abgebildete Plot zeigt das Spektrum der Messung am im Kryostaten befindlichen Einsatz. Unter Optimierung dieses Dips wird das System zuletzt abgestimmt und angepaßt.

Auffällig ist die extreme Schärfe und Tiefe des Dips – man beachte die logarithmische Skalierung der Ordinate (dB-Skala).

ließ sich der Schwingkreis auch durch Variation der Abstimm-Kapazität immer auf die gewünschte Frequenz bringen. Als zusätzliches Kriterium wurde deshalb der Strom in der Spule gemessen. Dazu wurde am zweiten Koaxialkabel des Einsatzes eine weitere Spule mit wenigen Windungen so angelötet, daß beide Spulen koppelten. Damit der Einfluss dieser zweiten Meßspule auf die Resonanzlage aber zu vernachlässigen war wurden sie in einem Abstand von ca. 1 cm plaziert. Über ein schnelles Oszilloskop konnte die induzierte Spannung gemessen werden. Die Kabellänge wurde jetzt so gewählt, daß die auf der Resonanz induzierte Spannung (und damit der Strom in der Schwingkreis-Spule) maximal war. Die optimale Kabellänge lag dann immer in der Gegend der halben Kabelwellenlänge λ' (siehe (4.3)), und zwar bei ca. 0,44 λ' .

5.1.1 Auffinden der Resonanz und erstes Anpassen

Um die Lage der Resonazfrequenz und die Form der Peaks messen zu können, wurde die Abstimmung mit Hilfe eines Spectrum-Analyzers¹ (SA) vorgenommen. Der verwendete Spectrum-Analyzer verfügt über einen sogenannten Mitlaufgenerator, der die gerade vom eigentlichen Analyzer gemessene Frequenz mit einstellbarem Pegel herausgibt. Um die Resonanz zu finden, sucht man nach der Frequenz, bei der das System die zugeführte HF-Leistung vollständig absorbiert (die Annahme, daß Leistungsund Amplitudenresonanz zusammenfallen ist gerechtfertigt, da von einer relativ hohen Güte ausgegangen werden kann). Mit Hilfe eines Richtkopplers ist es möglich, hin- und rücklaufende HF-Anteile zu trennen. In Verbindung mit dem SA läßt sich so das Spektrum der vom Schwingkreis inklusive Koppelkondensator reflektierten Leistung messen. In der Praxis wird dabei über die Metallbox mit den gekreuzten Dioden (siehe Abb. 4.4) gemessen, um die auch später im System enthaltenen Streukapazitäten und -Induktivitäten zu berücksichtigen. Die gesuchte Leistungsresonanz äußert sich dann als ein tiefer Dip².

Beim allerersten Abstimmen für eine neue Frequenz stehen also vier veränderbare Parameter zur Verfügung. Als erstes wird dabei für die gewünschte Frequenz nach Gl. (5.1) eine Spulen-Kondensator-Kombination ermittelt, die sich mit dem zur Verfügung stehenden Trimmer $(2-55 \,\mathrm{pF})$ plus eventuell einer moderaten Fixkapazität ($<200 \,\mathrm{pF}$) und einigen Windungen realisieren läßt. Die Induktivität

¹Ein Spectrum-Analyzer stellt das ihm zugeführte Signal nicht wie ein Oszilloskop gegen die Zeit dar, sondern zeigt das Frequenzspektrum an. Dabei geschieht die Anzeige in dBm – also einem logarithmischen Leisungsäquivalent. Der Dynamikbereich ist mit üblicherweise 100 dB (10 Größenordnungen) recht groß

 $^{^{2}}$ von engl. dip – Abfall, Senke. Ein umgekehrter Peak.



Abb.5.2: Einfluß des Abstimm- und Koppelkondensators auf Lage und Form der Resonanz. a) Variation des Abstimmkondensators bei festem C_{κ} . Der Schwingkreis wurde auf 16,3 MHz abgestimmt und angepaßt. Die gezeigten Resonanzlinien entstanden durch Variation von C_{τ} (ohne die Kopplung nachzustellen). Dabei wurde dessen voller Wertebereich von ca. 50 pF durchfahren (die angegebenen Kapazitäten sind als Richtwerte zu verstehen). Hauptsächlich ändert sich die Lage der Resonanz, nur nahe der optimalen Abstimmung erkennt man eine deutliche Änderung in der Tiefe des Dips. b) Variation des Koppelkondensators bei festem C_{τ} . Wieder ist dazu der Schwingkreis zunächst auf 16,3 MHz abgestimmt und angepaßt. Die gezeigten Kurven wurden bei verschiedenen Koppel-Kapazitäten gemessen $C_{\kappa} \simeq 74 \pm 20$ pF. Man erkennt den deutlichen Einfluss auf die Form des Resonanz – der Dip verschwindet fast. (Alle Messungen sind bei eingesetztem Einsatz mit Flüssigkeitsprobe im Targetcontainer und unter Raumtemperatur aufgenommen.)

einer kleinen Spule mit wenigen Windungen beträgt erfahrungsgemäß ca. 40 nH pro Windung. So wird bei einer zunächst beliebigen Kabellänge so lange die Kapazität des Koppelkondensators verändert (Drehen am Trimmer und hinzulöten von Parallel-Kapazitäten), bis ein Dip gefunden ist, der auch wirklich über Spule und Abstimmkondensator entstand. Neben dieser gesuchten waren immer auch eine Reihe von weiteren, falschen Resonanzen zu sehen. Ein einfaches Kriterium für die gesuchten Resonanzen ist: sowohl durch leichtes Verformen der Spule mit dem Finger, als auch durch Verstellen der Abstimm-Kapazität, sollte sich die Lage der Resonanz im Spektrum entsprechend verändern – schließlich muß der Dip verschwinden, wenn man die Spule an einer Stelle ablötet. Wenn auf diese Weise keine echte Resonanz zu finden ist, wird die Länge des Kabels verändert und von neuem gesucht. Nach mehreren Versuchen lassen sich allerdings die Startbedingungen durch Erfahrungswerte eingrenzen. Ist eine echte Resonanz gefunden, wird diese schließlich durch Variation der Abstimm-Kapazität (oder notfalls auch durch Austausch der Spule gegen eine mit mehr oder weniger Windungen) zur richtigen Frequenz geschoben. Im folgenden wird systematisch die Kabellänge verändert und der Schwingkreis wieder abgestimmt und angepaßt. Die für die Messungen benutzte Kombination war schließlich die mit dem höchsten Spulenstrom, also der größten induzierten Spannung in der Meßspule.

5.1.2 Feinabstimmung

Die letzte Abstimmung erfolgt, sobald sich der Einsatz mit Probe im Kryostaten befindet. Dies geschieht ausschließlich über die beiden Kondensatoren. In Abb. 5.1 ist die über SA und Richtkoppler gemessene Resonanzlinie des abgestimmten Systems dargestellt. Der Dip ist bei guter Abstimmung extrem tief und schmal. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt die Spitze des Dips im Detail.

In Abb. 5.2 ist die Wirkung der beiden Kondensatoren gezeigt. Während die Verstellung von $C_{\rm T}$ hauptsächlich die Lage der Resonanz beeinflußt, kann durch Veränderung der Koppel-Kapazität die Form des Dips und damit die Qualität der Anpassung verändert werden. Dabei ist die Form und Tiefe des Dips im Bereich der optimalen Anpassung extrem sensitiv auf den Wert des Koppelkondensators. Teil b) der Abb. 5.2 vermag einen Eindruck zu geben welch großen Einfluß auch nur kleine Änderungen von $C_{\rm K}$ auf die Form und vor allem Tiefe des Resonanzdips haben. Zwischen der Messung mit optimaler Anpassung (tiefster Dip) und den direkten Nachbar-Spektren wurde $C_{\rm K}$ um nur schätzungsweise 1 pF verändert, mit dem Ergebnis, daß sich die Tiefe um ca. 40 dB verringert.

Bei Veränderung der Abstimm-Kapazität ändert sich die Form der Resonanz nicht so extrem. Die Tatsache, daß in Abb. 5.2 a der Dip einer Messung deutlich tiefer ist als die Dips der anderen Messungen, liegt daran daß, bei dessen Frequenz die Kopplung optimiert wurde. Bei Veränderung der Resonanzfrequenz müßte man die Kopplung geringfügig nachstellen, und da die Resonanztiefe im Bereich der optimalen Anpassung extrem sensitiv auf $C_{\rm K}$ reagiert, geht in diesem Bereich die Tiefe deutlicher zurück. Man erkennt aber, daß die anderen Dips annähernd gleich tief sind. Ein Vergleich mit Abb. 5.2 b läßt erkennen daß sich bei der Nachstellung der Kopplung die Resonanzlage kaum verändert.

Das Abstimmprozedere vor der Messung läuft wie folgt ab: Bei eingesetztem Einsatz wird unter Spektrum-Kontrolle (SA über Richtkoppler) zunächst mit dem Abstimmkondensator grob die Resonanz auf die gewünschte Frequenz gebracht. Darauf wird abwechselnd Koppel- und Abstimm-Kapazität variiert, bis der Dip bei der gewünschten Frequenz seine optimale Tiefe erreicht hat. Wie gesehen ist die Form der so über den Richtkoppler gemessenen Leistungsresonanz extrem sensitiv auf den Wert des Koppelkondensators. Selbst das leichte Wackeln an nicht ganz festsitzenden SMA-Kupplungen oder verlegen der Kabel führt zu einer Veränderung der Anpassung und verschlechtert die Qualität des Dips mitunter sehr. Aber offenbar beeinflußt all dies die Sensitivität der Messung nur geringfügig, wie im folgenden Punkt gezeigt wird. Trotzdem sollte darauf geachtet werden, daß bei einer Messung alle SMA-Kupplungen fest angezogen sind sowie die Metallbox mit dem Abstimmkondensator fixiert ist.

5.1.3 Amplitudenresonanz und Auswirkung der Anpassung

Versuche mit leicht verstelltem Koppel-Kondensator haben gezeigt, daß es gar nicht so extrem auf die Tiefe der gemessenen Leistungsresonanz ankommt. Selbst bei 30-40 dB geringerer Resonanztiefe konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Sensitivitätsveringerung bei NMR-Messungen beobachtet werden. Interessant ist das Ergebniss der folgenden Messung: Dabei wurde die Resonanz nicht über die Leistungsabsorption des Schwingkreises gemessen, sondern über dessen Sende- und Empfangsverhalten. Die kleine Zusatzspule am zweiten Koaxialkabel diente dabei als entsprechendes Gegenstück. Das Signal des Tracking-Generators wurde dabei entweder direkt auf den Schwingkreis gegeben (inkl. Koppelkondensator) und über die kleine Spule gemessen, oder umgekehrt. Für beide Fälle ist die Form der Resonanz annähernd



Abb.5.3: Form der Amplituden-Resonanz bei Betrieb des LC-Schwingkreises als Empfänger bzw. Sender.

gleich und vor allem deutlich breiter als die der Leistungsresonanz. Das bedeutet für die Messung der NMR-Signale, daß sich die Signalamplituden des Schwingkreises im Bereich von ca. 1 MHz um die Resonanz nur geringfügig verändern (siehe Abb. 5.3), so daß auch Signale von einigen 100 kHz Breite durch



Abb. 5.4: Am Isolator gemessener HF-Puls (-40 dB), Pulslänge $T_{\rm P} = 1 \,\mu s$. Die Zeitachse ist nach dem TTL-Puls getriggert. a) Vorlauf – das heißt, das einlaufende Signal nach dem Leistungsverstärker. b) Rücklauf – also das vom System reflektiere Signal. Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen der Ordinaten.

Deutlich ist zu erkennen, daß die einlaufende Leistung fast vollständig absorbiert wird. Im Rücklauf sind deutlich die Einund Ausschwingvorgänge zu sehen.

die Form des Resonanzpeaks nicht verzerrt werden. Auch eine leichte Variation der Koppel-Kapazität verändert die Form der Resonanz nur unmerklich. Somit ist das System, was die Signalamplituden anbelangt, offenbar weniger empfindlich auf Variation der Kopplung.

5.1.4 Pulsform und Einkopplung

Der dem Leistungsversträrker nachgeschaltete Isolator bietet die Möglichkeit, das ein- und rücklaufende Signal zu messen. Dazu werden diese über zwei SMA-Kupplungen um -40 dB untersetzt herausgegeben. Im normalen Betrieb sind diese Ausgänge mit 50 Ω abgeschlossen. Bei einer Pulsleistung von 150 W erwarten wir also folgende Spannung:

$$b0 \text{ W} \cdot (-40 \text{ dB}) = 15 \text{ mW}$$

$$\text{mit} \qquad \widehat{U} = \sqrt{2PR} \qquad (4.1)$$

$$folgt \qquad \widehat{U}_{-40 \text{ dB}} = 1,22 \text{ V}$$

In Abb. 5.4 sind die Oszilloskop-Messungen an den beiden Ausgängen (Vor- und Rücklauf) für einen 1 μ s-Puls geplottet. Bei den Messungen wurde das Oszilloskop jeweils über den TTL-Puls der Switche getriggert (1,4 V-Pegel), der auch den Zeit-Nullpunkt definiert. Als erstes fällt auf, daß die gemessene Spannungsamplitude nur halb so groß ist wie erwartet, für 16,3 MHz sind sie sogar noch geringer. Dadurch fiel auf, daß offenbar der Leistungsverstärker defekt ist und nur noch einen Bruchteil der Leistung bringt. Die weitere Auswertung der Daten ergab, daß die Pulslänge sehr genau der Vorgabe entspricht. Wenn man vom Einschwingvorgang zu Beginn des Pulses absieht, erkennt man, daß die Amplitude im Rücklauf während des Pulses nur minimal höher als das ständige Rauschen ist. Dies bestätigt, daß das System offenbar gut angepaßt ist und so während des Leistungspulses den Großteil der HF-Energie absorbiert. Ganz deutlich ist in Teil b) das Ein- und Ausschwingen zu sehen.



Abb. 5.5: Proton NMR-Spektren bei Raumtemperatur (20 Pulse, 6 μ s Pulslänge). Die Signale wurden mit $\nu_{mix} = 105,5$ MHz heruntergemischt und erscheinen deshalb bei rund 800 kHz.

5.2 NMR-Messungen bei Raumtemperatur

Um das System auf seine prinzipielle Funktionstüchtigkeit zu prüfen, ohne dafür aber immer den Kryostaten kalt fahren zu müssen, wurden die ersten NMR-Testmessungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Obwohl das TE-Signal unter diesen Bedingungen noch einmal um einen Faktor 300 kleiner ist als im ⁴He-Betrieb, war, nachdem die optimalen Parameter für alle Komponenten gefunden waren, doch ein deutliches NMR-Signal zu sehen – selbst bei nur einem Puls. Die Tatsache, daß bei Flüssigkeiten die NMR-Linien generell sehr schmal sind, kommt einem hier beim Auffinden der Signale entgegen.

Protonen

In Abb. 5.5 ist einen Ausschnitt des Fourier-Spektrums einer Messung an Butanol gezeigt. Dabei sind die Beträge der Fourier-Transformierten von 20 Einzelmessungen mit einer Pulslänge von je 6 µs akkumuliert. Der linke Plot zeigt das Spektrum einer Messung mit 5 $\frac{MSp}{s}$ Sampling-Rate und einer Aufnahmezeit von 400 µs, die rechte Messung wurde mit 12,5 $\frac{MSp}{s}$ über 800 µs aufgenommen. Obwohl die zweite

Messung mit höherer Zeitauflösung und über einen längeren Zeitraum aufgenommen wurde, ist das Spektrum sichtbar verrauschter. Das liegt daran, daß eine längere Meßzeit zwar eine höhere Frequenzauflösung erlaubt, aber in diesem Fall die Messung nicht mehr Information enthält, da die FID schon in den ersten 100-200 µs abgeklungen ist. Die bessere Frequenzauflösung erkauft man sich also zu Lasten des Signal/Rausch-Verhältnisses. Dennoch ist es gerade bei solch schmalen Signalen wünschenswert, mit hoher Frequenzauflösung zu messen, um den Bereich des Peaks mit mehr Meßpunkten abzutasten. Da die Polarisation über die Anzahl der Flächeneinheiten berechnet wird, sollte der Peak aus möglichst vielen Meßpunkten bestehen, um eine gute Statistik zu gewährleisten. Darüberhinaus ist man zusätzlich in der Lage, die Linienform detaillierter zu bestimmen. Im Einzelfall muß dann ein Kompromiß gefunden werden – falls man überhaupt



Abb.5.6: Protonen-Signal von Butanol bei Raumtemperatur (20 Pulse, 6 µs), mit Lorentz-Fit. Die Skalierung der Abszisse berücksichtigt bereits die Mischerfrequenz.

die Wahl zwischen verschiedenen Sampling-Raten hat und nicht, wie im Meß-Betrieb ohne Mischer, nur die höchste Sampling-Rate zur Auswahl steht.

In Abb. 5.6 ist das Protonen NMR-Signal im Detail zu sehen. Da es nicht das reine Absorptionssignal ist, darf man strenggenommen auch kein Lorentz-Profil erwarten. Um aber einen Eindruck von der Breite zu bekommen, wurde eine Lorentzkurve angefittet. Der Fit ergab eine (volle) Halbwertsbreite von:

$$\Gamma_{\nu} = 6,84 \pm 0,56 \,\mathrm{kHz} \tag{5.2}$$

Aus der NMR-Spektroskopie ist bekannt, daß Protonensignale von Flüssigkeiten Breiten von weniger als 100 Hz haben, somit ist die hier gemessene Breite ausschließlich auf Inhomogenität des Magnetfeldes im Bereich der Probe zurückzuführen (vergleiche Gl. 3.10). Diese kann somit zu

$$\Delta B = \frac{\Gamma_{\nu}}{\nu} B_0 = 0.16 \,\mathrm{mT} \tag{5.3}$$

abgeschätzt werden. Die Breite des reinen Absorptionssignals ist eher noch geringer als (5.2) (siehe z.B. Abb. 5.12), so daß auch die Inhomogenität mit (5.3) noch geringfügig zu hoch abgeschätzt sein dürfte.

Deuteronen

Die gleiche Messung wurde nach Umrüsten des Einsatzes (hinzulöten von zusätzlichen Fixkapazitäten und Einsatz einer Spule mit 4 Windungen) auch an deuteriertem³ Butanol (im folgenden D-Butanol genannt) vorgenommen.

Die gemessenen Signale sind ähnlich schmal wie die Protonensignale in normalem Butanol und auch hier ist schon mit nur einem Puls relativ deutlich das NMR-Signal zu sehen (siehe Abb. 5.7).

Im Gegensatz zu Protonen (deren Larmorfrequenz bei 2,5 T mit 106,3 MHz oberhalb der Maximalfrequenz der Scope-Karte liegt) kann das Deuteronensignal (16,3 MHz) auch direkt, also ohne Verwendung des Mischers, nachgewiesen werden. Dazu muß man dann allerdings mit voller Sampling-Rate⁴ von 100 $\frac{\text{MSp}}{\text{s}}$ messen, und so steht nur eine Vertikalauflösung von 8 bit zur Verfügung. Dennoch zeigen die



Abb. 5.7: D-Butanol bei Raumtemperatur (1 Puls, 7 µs), ohne Mischer.

Messungen ohne Mischer eine besseres Signal/Rausch-Verhältniss und sind deutlich stabiler. Das Spektrum in Abb. 5.7 zeigt das ohne Mischer gemessene NMR-Signal ($100 \frac{MSp}{s}$, 100 kSp). Dabei fällt auf, daß die so gemessenen Deuteronensignale generell stärker sind als die der Protonen. Das liegt offenbar an der direkten Meßweise, also ohne Verwendung des Mischers. Weitere Unterschiede, welche die unterschiedlichen Sensitivitäten bedingen könnten, sind die unterschiedlichen Werte der beiden Kapazitäten bzw. die Anzahl der Windungen der verwendeten NMR-Spule; bei der Deuteronenmessung hatte sie 4 Windungen, für die Protonenmessung nur eine. Dadurch ist das durch den Puls erzeugte Feld stärker, und natürlich auch die durch die rotierende Transversalmagnetisierung induzierte Spannung größer. Auf der anderen Seite sollte das im Vergleich zum Proton um einen Faktor 6,5 kleinere magnetische

³das heißt, sämtliche H-Atome sind durch Deuterium substituiert

⁴die letzte Abstufung ist bei 12,5 $\frac{MSp}{s}$



Abb.5.8: Spannungssignal an der Scope-Karte bei einem 1 µs-Puls.

Hier aus einer TE-Messung an ⁶LiD bei 1 K

Moment der Deuteronen diese Effekte überkompensieren. Auch der für Deuteronen um gut einen Faktor 10 größere Wert des Koppelkondensators und der im Verhältnis zur Wellenlänge 'kürzere' Abstand zwischen Spule und Kapazität ($25 \text{ cm} = \frac{\lambda}{8}|_{\text{Prot.}} = \frac{\lambda}{50}|_{\text{Deut.}}$) könnte die Ursache sein.

5.3 NMR-Messungen bei T = 1 K

5.3.1 Protonen

Trotz intensivster Bemühungen gelang es nicht, ein Protonensignal bei 1 K zu sehen. Selbst das Einschalten der Mikrowellen zur dynamischen Polarisation zeigte keinen Erfolg. Der Grund ist höchstwahrscheinlich die zu kurze Relaxationszeit T_2 im kristallinen Zustand. Aus der cw-Messung eines dynamischen Signals in Abb. 3.5 liest man eine Halbwertsbreite von ca. 55 kHz ab. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit den aus anderen cw-Messungen ermittelten Werten von 45-55 kHz fürs Proton. Das bedeutet also im Vergleich zum Flüssigkeitssignal eine um den Faktor 8 kürzere Relaxationszeit. Meßtechnisch bedingt kann man mit der Aufzeichnung der FID nicht sofort nach Ende des HF-Pulses beginnen, da der Schwingkreis noch eine gewisse Zeit nachschwingt. Auch wenn die Kurzschlußdioden schon wieder sperren, so daß das Signal passieren kann, übersteuern die Verstärker noch eine gewisse Zeit. In Abb. 5.8 ist ein typisches von der Scope-Karte gemessenes Spannungssignal gezeigt (allerdings von einer Messung an ⁶LiD). Nach Ende des Pulses verstreichen 17 µs bis die Verstärker wieder normal arbeiten und man die Möglichkeit hat, die FID zu messen. Die folgende Abschätzung verdeutlicht die Auswirkung allein der kürzere Relaxationszeit auf die Signalintensität.

Aus den abgeschätzten Halbwertsbreiten berechnen sich die Relaxationszeiten nach (3.54) zu:

Protonen:
$$\Gamma_{\nu} = 55 \,\mathrm{kHz} \quad \Rightarrow \quad T_2 = \frac{1}{\pi \Gamma_{\nu}} = 5.8 \,\mathrm{\mu s}$$
 (5.4a)

Deuteronen:
$$\Gamma_{\nu} = 6.8 \,\mathrm{kHz} \quad \Rightarrow \quad T_2 = \qquad 46.5 \,\mu\mathrm{s} \tag{5.4b}$$

Während den 17 µs nach dem Puls zerfallen die Amplituden exponentiell:

$$U(t) = U_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \implies U_{\rm p}(17\,\mu{\rm s}) = 0.05\,U_0$$
$$U_{\rm d}(17\,\mu{\rm s}) = 0.69\,U_0$$

Die Intensität des Peaks entspricht dann dem in der folgenden Messung integrierten Signal:

$$\int U_{\rm p} = 0.05 \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{t}{T_2}} dt \qquad \text{mit } \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{t}{T_2}} dt = T_2 \Rightarrow \qquad \int U_{\rm p} = 0.307$$

$$\int U_{\rm d} = 0.69 \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{t}{T_2}} dt \qquad \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{t}{T_2}} dt = T_2 \Rightarrow \qquad \int U_{\rm d} = 32.3$$

Das heißt allein durch die kürzere Relaxationszeit ist die zu erwartende integrierte Signalamplitude um gut einen Faktor 100 geringer. Hinzu kommt, daß, wie erwähnt, selbst bei Raumtemperatur (bei gleichen Halbwertsbreiten) das Deuteronensignal deutlicher zu sehen war.

Rauschen

Ein generelles Problem bei der Detektion ist das relativ starke Grundrauschen, welches in Abb. 5.8 vor dem Puls sichtbar ist. Die Quelle ist der breitbandige Leistungsverstärker, bei dessen Abschalten der Rauschpegel auf ca. 1/10 fällt. Die drei in Reihe geschalteten gekreuzten Dioden reichen offenbar noch nicht aus; allerdings würden weitere Dioden auch keine nennenswerte Verbesserung ergeben, denn das Rauschen überwindet die Dioden auf zwei Weisen: einmal gibt es im Rauschen Spitzen von >1.8 V, bei denen die Dioden kurzzeitig aufschalten, zum anderen besitzen die gesperrten Dioden eine gewisse Kapazität, die als Wechselstromwiderstand wirkt. Wie man anhand des Dämpfungsverhaltens der Dioden sieht koppelt der weitgehend größte Teil des beobachteten Rauschens kapazitiv durch. Die Dämpfung der Dioden zeigt entsprechend des Wechselstromwiderstandes $Z_{\rm C} = \frac{1}{i\omega C}$, einen $\frac{1}{\nu}$ -abhängigen Verlauf (Rauschspektrum mit Spektrum-Analyzer gemessen).

5.3.2 Deuteronen

Für NMR-Messungen am Deuteron wurde ⁶LiD als Probe ausgewählt, da aus der Kristallsymmetrie keine Quadrupolverbreiterung der Deuteronen-NMR-Linie resultiert und man es so mit einem schmalen, also einfach nachzuweisenden Signal zu tun hat. Aus kryotechnischen Gründen mußten diese ersten Messungen bei $\nu = 16,46$ MHz und $B_0 = 2523,8$ mT gemacht werden. Aus den Messungen bei Raumtemperatur ist bekannt, daß die direkte Messung mit voller Sampling-Rate bessere Ergebnisse liefert als die Benutzung des Mischers. Daher wurde von Anfang an die FID direkt gemessen. Einige Messungen mit Mischer bestätigten dieses Ergebnis.

Aufbau der TE-Polarisation

Gleich bei den ersten Messungen war deutlich ein Signal zu sehen, das auch zusehends stärker wurde. Dabei war selbst für das noch nicht voll ausgewachsene TE-Signal nur eine Pulslänge von $T_{\rm P} = 1 \,\mu {\rm s}$ nötig, um ein recht sauberes Signal zu messen. Über gut eine Stunde wurde diese Aufbauphase beobachtet und ungefähr alle 2 Minuten eine Messung (1Puls, 1 $\mu {\rm s}$) gemacht. Abb. 5.9 zeigt die Entwicklung der aus den Spektren berechneten Flächeneinheiten. Deutlich ist das Wachsen der Polarisation an der Zuhnahme der Signalflächeneinheiten zu erkennen. An diese Messpunkte wurde eine Exponentialfunktion der Form $A(t) = A_{\rm TE} - c \cdot e^{-t/T}$ mit den freien Fitparametern $A_{\rm TE}$, c und T angefittet. Demnach liegt die TE-Polarisation bei $A_{\rm TE} \simeq 350$ FE und die Aufbauzeit beträgt $T \simeq 210$ min. Wollte man später von dynamischen Signalen die echte Polarisation bestimmen, müßte zur exakteren Bestimmung der zur TE-Polarisation gehörenden Flächeneinheiten $A_{\rm TE}$ die Aufbauphase noch deutlich länger beobachtet werden. Wie man sieht, ist die Krümmung der Exponentialfunktion in Abb. 5.9 relativ schwach, da



Abb. 5.9: Aufbaukurve der Deuteronen-TE-Polarisation in ⁶LiD bei 1 K. Die Flächeneinheiten wurden dazu aus den Spektren berechnet. Der exponentielle Fit läuft auf $\simeq 350$ FE mit einer Aufbauzeit von $T \simeq 210$ min. Die hier gemessenen Polarisationen liegen in der Größenordnung von 0,01– 0,02 %.

Die drei letzten Meßpunkte (*) sind die Mittelwerte aus Messungen mit 20, 20 und 50 Pulsen in schneller Folge – sie verdeutlichen den Einfluß vieler Pulse auf den Wert der Polarisation.

über weniger als ein Drittel der Aufbauzeit T gemessen wurde. Der daraus extrapolierte Endwert für die Flächeneinheiten ist daher recht unsicher. Der Fit dient hier auch nicht zur exakten Bestimmung von A_{TE} und T, sondern soll nur zeigen, daß das gemessene Aufbauverhalten mit den Erwartungen übereinstimmt.

Am Ende der Aufbaukurve sind drei gesonderte Meßpunkte (*) eingetragen, für die zweimal 20 und einmal 50 Pulsen (1 µs) in unmittelbarer Folge gegeben wurden. Die für diese drei Messungen angegebenen Werte der Flächeneinheiten, sind die Mittelwerte der 20 bzw. 50 Einzelmessungen. Deutlich ist daran die, wenn auch nur leichte, Zerstörung der Polarisation zu sehen. Hieraus lässt sich abschätzen, daß ein 1 µs-Puls die Polarisation in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{-3}$ zerstört. Durch Wahl einer kürzeren Pulszeit kann dieser Wert natürlich noch verringert werden, was allerdings auch das Signal/Rausch-Verhältnis der einzelnen Messungen verschlechtert.

NMR Messungen bei dynamischer Polarisation

Aufgrund des zu hohen Magnetfeldes lagen die optimalen Mikrowellenfrequenzen zur dynamischen Polarisation außerhalb des von der Diode abgedeckten Bereichs. Daher war der Effekt der Mikrowellen deutlich geringer als gewohnt. Abb. 5.10 zeigt das ⁶LiD-NMR-Signal bei dynamischer Polarisation, die in etwa dem 4-fachen der TE-Polarisation entspricht (1400 FE).

Da die Anregungsfrequenz des Pulses genau der Kern-Larmor-Frequenz entspricht, muß man sicher sein, daß der beobachtete Peak wirklich der reinen Kernspinresonanz entspricht und keinen Rest des Anregungspulses enthält. Um das zu Überprüfen, wurde im Anschluß eine *off-resonance*⁵-Messung bei ausgeschaltetem Magnetfeld gemacht (60 Pulse). In Abb. 5.10 ist zusätzlich das Spektrum dieser Messung zu sehen. Aus Darstellungsgründen ist es mit einem negativen Offset geplottet. Man erkennt an der Stelle der Anregungsfrequenz ($\nu_p = 16,46 \text{ MHz}$) keinerlei Überhöhung. Somit kann man sicher sein, daß das in den *on-resonance*-Messungen nachgewiesene Signal ausschließlich von der Kernresonanz stammt.

 $^{^{5}}$ Die Begriffe on- bzw. off-resonance drücken allgemein aus, ob ein System (hier die Kernspins im Magnetfeld) in Resonanz mit der Anregung (hier also dem HF-Puls) ist



Abb. 5.10: Deuteronen-NMR-Signal von ⁶LiD bei 1 K (1 Puls, 1 µs), 1400 FE $\cong P \approx 0,2\%$. Zusätzlich ist das Spektrum einer 'off-resonance'-Messung (60 Pulse 1 µs) geplottet, für die das Magnetfeld ausgeschaltet wurde. Aus Darstellungsgründen ist dieses Spektrum auf der Ordinate um 0,005 nach unten verschoben.

Abb. 5.11 zeigt nochmals einen Plot des von der Scope-Karte gemessenen Spannungsverlaufs, hier aber bei höherer Polarisation ($P \approx 0.2\%$) und nach einem 20 µs-Puls. Ab ca. 60 µs auf der Zeitachse erkennt man deutlich die FID. Deren Intensität war größer als erwartet, so daß während der ersten 60–70 µs die an der Scope-Karte eingestellte ±3 V-Bereich nicht ausreichte. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt die Oszillation des Signals mit der Larmorfrequenz im Detail.

In früheren Versuchsmessungen mit der gepulsten NMR wurden auch quadrupolverbreiterte Deuteronensignale von D-Butanol gemessen (Festkörper, 1 K, dynamische Polarisation). Daß sich diese Signale – die mit einigen 100 kHz noch um ein Vielfaches breiter sind, als die der Protonen in Festkörpern –



Abb.5.11: Spannungssignal an der Scope-Karte nach einem 20 µs-Puls. Im Bereich nach 150 µs erkennt man das Abklingen der FID – die Ausschnittvergrößerung im Insert zeigt deutlich die Oszillation.



Abb. 5.12: Aus der komplexen FT manuell extrahiertes Absorptions- und Dispersionssignal

überhaupt nachweisen lassen, liegt an dem anderen Verbreiterungsmechanismus, der kein so schnelles Abklingen der FID zur Folge hat. Trotzdem hat offenbar das Fehlen des ersten Teils der FID einen Einfluß auf die Linienform. Mangels Sensitivität des damaligen Aufbaus mußte mit mehreren Pulsen gemessen werden, so daß sich auch das reine Absorptionssignal nicht bestimmt ließ (siehe nächster Abschnitt). Mit dem weiterentwickelten System sollten jetzt auch Messungen mit einem Puls ausreichend sein um ein brauchbares Spektrum aufzunehmen. Das dann manuelle extrahierte Absorptionssignals wird zeigen, welchen Einfluß das Fehlen der ersten Mikrosekunden der FID auf das reine Absorptionsspektrum hat und inwieweit dadurch die Möglichkeit der Polarisationsbestimmung eingeschränkt wird.

Extraktion des Absorptions- und Dispersionssignals

In den bisher gezeigten Spektren ist immer der Betrag der FT dargestellt, also nicht das reine Absorptionssignal. Da, wie erläutert, die Phasenlage bei jedem Puls verschieden ist, können das Absorptionsund Dispersionssignal nicht automatisch aus Real- und Imaginärteil der FT extrahiert werden. Aus der in Abb. 5.11 gezeigten Messung wurden einmal 'manuell' Absorptions- und Dispersionssignal erzeugt. Dazu wurde die komplexe FT mit einem Phasenfaktor $e^{i\phi}$ so gedreht, daß Real- und Imaginärteil den reinen Absorptions- und Dispersionsanteilen entsprachen. Der richtige Phasenwinkel ϕ wurde dafür rein empirisch bestimmt, das heißt so lange verändert, bis beide Anteile möglichst (Achsenbzw. Punkt-) symmetrisch aussahen. Eine automatische Bestimmung der Phase des Anregungssignals (z.B. über eine zweite Scope-Karte) oder die Möglichkeit, immer mit fester Phase zu pulsen, wäre die Vorraussetzung, um aus dem dann automatisch berechneten Absorptionssignal auch das Vorzeichen der Polarisation zu bestimmen. Außerdem besteht bei quadrupolverbreiterten Signalen die Möglichkeit die Polarisation aus dem Absorptionssignal mit Hilfe der Asymmetriemethode[Har 02] zu ermitteln.

Zur Bestimmung der Polarisation über die Flächeneinheiten ist zwar der Betrag der FT weniger verrauscht als das Absorptionssignal, allerdings erschweren die weit auslaufenden Flanken des darin enthaltenen dispersiven Anteils (siehe Abb. 5.12) die exakte Bestimmung der Fläche. Hinzu kommt, daß rein mathematisch der Betrag eines 'lorentzartigen' Dispersionssignals im Integral divergiert, sowie die Tatsache daß der Schwingkreis nur über eine begrenzte Breite ein annähernd konstantes Resonanzverhalten zeigt. Somit scheint die Verwendung des absorptiven Anteils die sichere Methode zu sein.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die magnetische Kernresonanz ist das Schlüsselverfahren zur genauen Bestimmung der Targetpolarisation in teilchenphysikalischen Experimenten. Seit Beginn der PT-Forschung wird dazu die cw-NMR benutzt. Wie aufgezeigt wurde, besitzt dieses Verfahren allerdings einige Schwächen, wie nichtlineare Effekte und mitunter Verzerrung der Linienform. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein auf die speziellen Anforderungen des Polarisierten Targets angepasstes, gepulstes NMR-System aufzubauen und auf seine Verwendbarkeit zur Polarisationsmessung zu testen.

Die in anderen Bereichen eingesetzten NMR-Systeme arbeiten gewöhnlich bei Raumtemperatur und sind darauf ausgelegt ein möglichst sauberes und detailliertes NMR-Spektrum zu messen. Dazu werden so leistungsstarke Pulse eingesetzt, daß dabei die Polarisation praktisch vollständig zerstört wird. Im Gegensatz dazu darf beim Einsatz am Polarisierten Target die Polarisation so wenig wie möglich beeinflußt werden. Den veränderten Bedingungen mußte entsprechend bei der Konzeption Rechnung getragen werden.

Da mit dem Einsatz der gepulsten NMR zur Polarisationsmessung im PT-Bereich Neuland betreten wird, galt es eine Reihe von Dingen neu zu konzipieren und zu verstehen. Obwohl das Meßprinzip der gepulsten NMR deutlich einfacher ist als das des cw-Verfahrens, ist dennoch ein ähnlicher, wenn nicht sogar größerer apparativer Aufwand von Nöten. Entsprechend viele Komponenten müssen optimiert und aufeinander abgestimmt werden.

Für die Messungen mit der gepulsten NMR wurde ein spezieller Kryostateinsatz gefertigt, in dem eine verstellbare Abstimmkapazität möglichst nahe der Spule integriert ist. Erste Messungen an Flüssigkeiten bei Raumtemperatur zeigten eine im Vergleich zur cw-NMR deutlich höhere Sensitivität. So konnten mit wenigen Pulsen NMR-Signale einer flüssigen Butanolprobe gemessen werden wozu sonst mehrere Tausend Sweeps der cw-NMR notwendig wären. Dabei sind mit der gepulsten NMR sowohl Protonen- als auch Deuteronensignale von Flüssigkeitsproben nachgewiesen worden.

Messungen an Protonen in festen Proben und bei Temperaturen von T = 1 K zeigten aber, daß die Sensitivität des Systems noch nicht ausreichend ist, um unter diesen Umständen Protonensignale nachzuweisen. Aufgrund der deutlich kürzeren Relaxationszeit T_2 und der Tatsache, mit der Aufzeichnung der FID erst ca. 17 µs nach Pulsende beginnen zu können, ist zu Beginn der Aufzeichnung schon der größte Teil der FID zerfallen.

Messungen an Deuteronen hingegen zeigen vielversprechende Ergebnisse. Sie bestätigen, daß es mit dem Verfahren der gepulsten NMR ebenfalls möglich ist, die Kernspinpolarisation zu bestimmen, ohne sie zu zerstören. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu Messungen an ⁶LiD unternommen (siehe Abschnitt 5.3.2). Die aus den Spektren berechneten Flächeneinheiten sind dabei relativ stabil und zeigen klar das erwartete Aufbauverhalten der TE-Polarisation. Weitere Messungen müssen jedoch zeigen wie verläßlich und reproduzierbar sich daraus die Polarisation bestimmen läßt. Für den Fall quadrupolverbreiterter Deuteronensiganle ist zu untersuchen, wie sich das Fehlen des Anfangs der FID auf die berechneten Siganle auswirkt und inwieweit das die Polarisationsbestimmung beeinflußt – sowohl mit der Asymmetriemethode als auch über die Flächeneinheiten.

Es hat sich jetzt schon gezeigt, daß die gepulste NMR das cw-Verfahren im Bereich der Polarisationsbestimmung nicht komplett ersetzen kann, es bietet aber in einigen Fällen wichtige Vorteile. Neben der erwähnten Sensitivität bei Deuteronen in ⁶LiD, können aufgrund der relativen Nähe der Larmorfrequenzen von ⁶Li und D¹ beide NMR-Signale mit einem genügend kurzen Puls gemessen werden. Desweiteren kann die Möglichkeit der Aufnahme von Einzelmessungen in sehr schneller Folge helfen, das dynamische Polarisationsverhalten von HD besser zu untersuchen und HD so für den Einsatz als Targetmaterial gezielt zu optimieren. Darüberhinaus ist die Schnelligkeit des Verfahrens für neue medizintechnische Anwendungen auf Basis polarisierter Festkörpersubstanzen unerläßlich.

 $^{^1\}mathrm{mit}$ 15,7 bzw. 13,6 MHz bei 2,5 T

Abbildungsverzeichnis

| 1.1 | Elastische Lepton-Nukleon-Streuung | 3 |
|------|---|----|
| 1.2 | Tiefinelastische Lepton-Nukleon-Streuung | 4 |
| 1.3 | Die polarisationsunabhängige Strukturfunktion F_2 des Protons $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$ | 6 |
| 1.4 | Winkelverhältnisse bei der polarisierten tiefinelastischen Streuung | 7 |
| 1.5 | Zusammenfassung der experimentellen Tests der Bjørken- und Ellis-Jaffe-Summenregel | 9 |
| 2.1 | Orientierungsmöglichkeiten eines Drehimpulses \vec{j} | 11 |
| 2.2 | Veranschaulichung zur Entstehung eines magnetischen Momentes | 12 |
| 2.3 | Maximale z-Komponente des magnetischen Moments | 13 |
| 2.4 | Präzession des magnetischen Kernmoments | 14 |
| 2.5 | TE-Polarisation in Abhängigkeit der Temperatur | 18 |
| 2.6 | Die 4 Zeemanniveaus des 2-Spin-Systems ohne Dipol-Dipol-Wechselwirkung | 19 |
| 2.7 | Zum Prozess der dynamischen Nukleonenpolarisation | 20 |
| 2.8 | Schematische Darstellung des Polarisationsmechanismus im EST-Bild | 21 |
| 3.1 | Schematische Darstellung des NMR-Aufbaus | 23 |
| 3.2 | Übergang ins rotierenden Koordinatensystem zur Lösung der Bloch-Gleichungen . \ldots . | 27 |
| 3.3 | Wechsel zur komplexen Darstellung von Magnetfeld und Kernmagnetisierung | 30 |
| 3.4 | Schematische Darstellung des Q -Meter-Meßaufbaus für die cw-NMR $\ldots \ldots \ldots$ | 31 |
| 3.5 | Protonen-NMR-Signal (cw-NMR) | 32 |
| 3.6 | Absorption und Dispersion, als Imaginär- und Realteil der Bloch-Suszeptibilität | 32 |
| 3.7 | Besetzungszahlen und Übergangswahrscheinlichkeiten in einem Zwei-Niveau-System | 33 |
| 3.8 | Spektrale Energieverteilung bei verschieden langen HF-Pulsen | 38 |
| 3.9 | FID und Linienform in komplexer Darstellung | 40 |
| 3.10 | Schematische Darstellung des FFT-Algorithmus | 42 |
| 4.1 | Technische Zeichnung des ⁴ He-Kryostaten \ldots | 43 |
| 4.2 | Schematische Darstellung des Aufbaus der gepulsten NMR | 45 |
| 4.3 | Gekreuzte Dioden | 46 |
| 4.4 | Blick in die geöffnete Diodenbox | 46 |
| 4.5 | Messingbox mit den Koppelkondensatoren | 47 |
| 4.6 | Photo des Kryostateinsatzes für die gepulste NMR | 48 |
| 4.7 | Metallbox mit den Kurzschlußdioden | 49 |
| 4.8 | Prinzipieller Aufbau eines Diodenringmischers | 50 |
| 4.9 | Screenshot der LABVIEW-Oberfläche mit dem Parameter-Fenster | 51 |
| 4.10 | Screenshot der LABVIEW-Oberfläche mit dem Fenster der FT | 52 |
| 5.1 | Resonanzdip des abgestimmten Systems (Leistungsresonanz) | 54 |
| 5.2 | Einfluß des Abstimm- und Koppelkondensators auf Lage und Form der Resonanz | 55 |

| 5.3 | Form der Amplituden-Resonanz des LC-Schwingkreises | 56 |
|------|--|----|
| 5.4 | Am Isolator gemessener HF-Puls | 57 |
| 5.5 | Proton NMR-Spektren bei Raumtemperatur | 58 |
| 5.6 | Detail des Protonen-Signals von Butanol bei Raumtemperatur | 58 |
| 5.7 | NMR-Spektrum von D-Butanol bei Raumtemperatur, ohne Mischer | 59 |
| 5.8 | Spannungssignal an der Scope-Karte bei einem 1 µs-Puls | 60 |
| 5.9 | Aufbaukurve der Deuteronen-TE-Polarisation in ⁶ LiD bei 1 K | 62 |
| 5.10 | Deuteronen-NMR-Signal von ⁶ LiD bei 1 K | 63 |
| 5.11 | FID – Spannungssignal an der Scope-Karte nach einem 20 µs-Puls | 63 |
| 5.12 | Aus der komplexen FT manuell extrahiertes Absorptions- und Dispersionssignal | 64 |
Literaturverzeichnis

- [Abe 98] K. Abe et al.E143 Kollaboration. Measurements of the proton and deuteron spin structure funktions g_1 and g_2 . Phys. Rev. D58 (1998), 112003
- [Abr 61] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, 1961
- [Abr 62] A. Abragam et al., Diffusion de protons polarises de 20 MeV.... Phys. Lett. Vol.2 Nr.7 (1962) 310
- [Ans 95] M. Anselmino et al., The theory and phenomenology of polarized deep inelastic scattering. Phys. Rep. 261 (1995), 1.
- [Blo 46a] F. Bloch, W.W. Hansen, und M. Packard, Nuclear Induction. Phys. Rev. 69 (1946) 127
- [Blo 46b] F. Bloch, Nuclear Induction. Phys. Rev. 70 (1946) 460
- [Cha 63] O. Chamberlain et al., *Pion scattering from a polarized target*. Phys. Lett. Vol.7 Nr.4 (1963) 293
- [EMC 88] EMC, J. Ashman et al., A measurement of the spin asymmetry and determination of the structure function g₁ in deep inelastic muon-proton scattering. Phys. Lett. B 206 (1988) 364 // Nucl. Phys. B 328 (1989) 1
- [Fey 57] R.F. Feynman, F.L. Vernon und R.W. Hellwarth, Geometrical representation of the Schrödinger equation for solving maser problems. J. Appl. Phys. 28 (1957) 49
- [Goe 02] St. Goertz, Spintemperatur und magnetische Resonanz verdünnter elektronischer Systeme Ein Weg zur Optimierung polarisierter Festkörper-Targetmaterialien. Habilitation, Bochum 2002
- [Grü 02] A. Grünemaier, *Eine universelle Ausleseschnittstelle für das COMPASS-Experiment*. Dissertation, Freiburg 2002
- [Har 97] J. Harmsen, Ein ⁴He-Verdampfer-Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets. Diplomarbeit, Bochum 1997
- [Har 02] J. Harmsen, Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Butanol- d_{10} als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente. Dissertation, Bochum 2002
- [Hec 04] J. Heckmann, *Elektronenspinresonanz polarisierbarer Festkörper-Targetmaterialien bei* 2.5 T. Dissertation, Bochum 2004
- [Hon 67] A. Honig, Phys. Rev. Lett 19 (1967) 1009
- [Huf 01] M. Hufschmid, *Mischer*, FHBB Abt. Elektrotechnik, Basel 2001

- [Hug 99] E.W. Hughes, Polarized Deep Inelastic Lepton-Nucleon Scattering: Inclusive Results, Proceedings of the 7th Int. Workshop on Deep Inelastic Scattering and QCD, Zeuthen 19-23 April 1999. Nucl. Phys. B 79 (1999), 511
- [Lar 94] S.A. Larin, The next-to-leading QCD approximation to the Ellis-Jaffe sum rule. Phys. Lett. B 334 (1994), 192
- [Lin 01] T. Lindemann, Extraktion der polarisierten Quarkverteilung des Nukleons mit besonderer Berücksichtigung der Seequarks im HERMES-Experiment. Dissertation, Hamburg 2001
- [MaK 85] Th. Mayer-Kuckuk, Atomphysik, Teubner, Stuttgart 1985
- [Ned 02] M. zur Nedden, Struktur der Materie II. Skript zur Vorlesung WS 02/03 an der HU-Berlin
- [Poo 72] C.P. Poole, H.A. Farach, The Theory of Magnetic Resonance. Wiley-Interscience, New York 1972
- [Pov 93] B. Povh et al., *Teilchen und Kerne*. (Springer, Berlin 1993)
- [Pur 46] E.M. Purcell, H.C. Torrey und R.V. Pound, Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. Phys. Rev. 69 (1946) 37
- [Rad 03] E. Radtke, Polarisationsuntersuchungen an β⁻-bestrahltem Wasserstoffdeuterid bei 1 K, Dissertation, Bochum 2003
- [Rei 94] G. Reicherz, Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets. Dissertation, Bonn 1994
- [Sha 76] D. Shaw, *Fourier Transform N.M.R. Spectroscopy*. Elservier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1976
- [Stö 95] H. Stöcker, Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M. 1995

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Danken, die mir bei Verbesserung der NMR-Anlage, Durchführung der Experimente und während der Anfertigung dieser Arbeit geholfen haben.

Herrn Prof. Dr. W. Meyer danke ich, für die mir eingeräumte Freiheit in der Themenauswahl, seinem Interesse an meiner Arbeit sowie für die Unterstützung die er mir in vielerlei Hinsicht hat zukommen lassen.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer und NMR-Spezialisten Herrn Dr. Gerhard Reicherz, für die Vorentwicklung des NMR-Systems, all die aufschlußreichen Gespräche 'zwischendurch' sowie nicht zuletzt die Hilfe bei den Messungen. Für die Erklärung so vieler Details im Labor, sowie für die Programmier -Tips in LabView, möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Herzlichen Dank auch der gesamten Bochumer PT-Gruppe, für die Hilfsbereitschaft und die freundschaftliche Atmosphäre in der Gruppe. Den Kollegen Jörg Heckmann und Eric Radtke danke ich für das kritisch-konstruktive Lesen des Manuskripts.

Großer Dank gebührt der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts, insbesondere Herrn Ludwig Brockmann der den Kryostateinsatz gebaut und Änderungswünsche unkompliziert entgegengenommen und in die Tat umgesetzt hat. Für die technischen Anregungen, sowie die darüberhinaus 'mal eben' erledigten Wünsche bedanke ich mich ebenso.

Wertvolle Tips zur Optimierung des NMR-Systems habe ich von der Prager NMR-Gruppe unter der Leitung von Frau H. Štěpánková erhalten. Auch Ihnen sei dafür gedankt.

Version: 17.03.05