# Polarisationsmessungen an mit Trityl-Radikalen dotiertem D-Butanol

Diplomarbeit

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

> von Martin Schiemann aus Castrop-Rauxel

Bochum, September 2006

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	<b>5</b>
	1.1 Messungen an polarisierten Targets	7
<b>2</b>	Spin und Polarisation	9
	2.1 Drehimpuls und magnetisches Moment	9
	2.2 TE-Polarisation	11
	2.3 Dynamische Polarisation	13
	2.3.1 Der Solid State Effekt	13
	2.3.2 Überblick über die Spintemperatur-Theorie	16
	2.4 Apparative Umsetzung der DNP	17
3	Bestimmung der Deuteronenpolarisation	19
	3.1 Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz	19
	3.2 Das NMR-Signal der Deuteronen in Butanol	20
	3.3 Polarisationsbestimmung	23
	3.3.1 TE-Methode $\ldots$	23
	3.3.2 Asymmetriemethode	24
4	Das       Deuteron als Neutronentarget         4.1       Deuterierte Targetmaterialien: Ein Überblick	<b>29</b> 29 30
	4.2 Der Neutronenspin im Deuteron	30
	4.3 Neutronenpolarisation im Deuteron	32
<b>5</b>	Eigenschaften des Probenmaterials	35
	5.1 Eigenschaften von Butanol	35
	5.2 Das Tritylradikal Finland D36	37
	5.2.1 Einfluss der Radikalkonzentration auf den Dilutionfaktor	38
	5.3 Probenpräparation	38
	5.3.1 Konzentrationsbestimmung durch ESR-Messungen	39
6	Polarisationsmessungen	43
	6.1 Polarisationsmessungen bei 1K	44
	6.2 Polarisationsmessungen im Dilutionkryostaten	49
	6.2.1 Einsatz im GDH-Experiment	52

### 7 Zusammenfassung und Ausblick

# Kapitel 1 Einleitung

Das Interesse der Teilchenphysik besteht darin, die elementaren Bausteine der Materie und die Wechselwirkungen, denen sie unterliegen, zu beschreiben.

Ein geeignetes Mittel zur Untersuchung der Struktur der Nukleonen sind Streuexperimente an Teilchenbeschleunigern mit Photonen-, Leptonen- oder auch Protonenstrahlen (wobei selten auch andere hadronische Teilchen, z. B. Neutronen genutzt werden). Durch Erhöhung der Strahlenergie und damit einhergehender Verkleinerung der Wellenlänge gemäß der *deBroglie*-Beziehung  $\lambda = h/p$  (mit *h* dem Planck'schen Wirkungsquantum und dem Impuls p) konnten mit diesen Sonden immer kleinere Strukturen aufgelöst werden.

Streuexperimente an Proton und Neutron haben gezeigt, dass die g-Faktoren dieser Teilchen mit  $g_p = 2,79$  für das Proton und  $g_n = -1,91$  für das Neutron von der Forderung g = 2 für Dirac-Teilchen abweichen, es sich also nicht um punktförmige Teilchen handelt, sondern um solche mit Substruktur. Der Ladungsradius des nach außen hin elektrisch neutralen Neutrons ist zwar gering, aber größer Null. Dies konnte z. B. durch Streuung von niederenergetischen Neutronen an den Hüllenelektronen von Atomen gemessen werden [Pov96]. Aus diesen Tatsachen lässt sich folgern, dass die Nukleonen ihrerseits aus Konstituenten bestehen müssen. Diese wurden als die in den 60er Jahren von Gell-Mann postulierten Quarks identifiziert. Man unterscheidet sechs Quarks (up, down, strange, charm, bottom, top), die in drei Familien oder Generationen eingeteilt werden:

$$\left(\begin{array}{c}u\\d\end{array}\right), \qquad \left(\begin{array}{c}c\\s\end{array}\right), \qquad \left(\begin{array}{c}t\\b\end{array}\right). \tag{1.1}$$

Die zur oberen Reihe gehörenden Quarks tragen als Ladung  $q = \frac{2}{3}e$ , diejenigen aus der unteren Reihe  $q = -\frac{1}{3}e$ . Durch Überprüfung der *Callan-Gross-Beziehung* wurde gezeigt, dass es sich bei den Quarks um Spin-1/2-Teilchen handelt. Zusätzlich tragen Quarks noch eine Farbladung (**r**ot, **g**rün, **b**lau). An diese Farbladung koppeln die Austauschteilchen der starken Wechselwirkung, die Gluonen, und bilden aus den Quarks die hadronische Materie. Dabei werden grundlegend Baryonen, bestehend aus drei Quarks (qqq), und Mesonen, Quark-Antiquark-Paare (q $\bar{q}$ ), unterschieden.

Die Quantenzahlen von Proton und Neutron werden durch die drei Valenzquarks (uud im Proton bzw. udd im Neutron) festgelegt. Daneben existieren in den Nukleonen noch die sogenannten Seequarks, Quark-Antiquark-Paare, die im Mittel aber keinen Einfluss auf die Quantenzahlen haben. Hauptsächlich handelt es sich dabei um die leichteren Quarks (u, d, s), da die Massen von c-, b-, und t-Quark eine Aufspaltung eines Gluons in ein eben solches Quark-Antiquark-Paar sehr unwahrscheinlich werden lassen.

Als es möglich geworden war, Experimente mit polarisiertem Strahl und polarisiertem Target, sogenannte *Doppelpolarisationsexperimente*, durchzuführen, konnte die Spinstruktur der Nukleonen experimentell untersucht werden. Am CERN<sup>1</sup> wurde in den 80er Jahren zu diesem Zweck das EMC<sup>2</sup>-Experiment durchgeführt. Das Ergebnis löste die sogenannte Spinkrise aus, stellte sich doch heraus, dass der Spin der Nukleonen nicht wie vermutet hauptsächlich durch die Quarks getragen wird. Daraufhin wurden weitere Experimente am CERN (SMC<sup>3</sup>), am SLAC<sup>4</sup> und am DE-SY<sup>5</sup> (HERMES<sup>6</sup>) durchgeführt, die den Quarkanteil am Nukleonenspin auf ca. 30 % eingrenzten. Der fehlende Anteil muss durch die Beiträge der Gluonen  $\Delta G$  und den Bahndrehimpuls der Valenzquarks  $\langle L_z \rangle$  geliefert werden. Die Summe der Beiträge sollte zum Nukleonenspin führen:

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

Zur Bestimmung der Anteile von  $\Delta G$  werden momentan unter anderem am COM-PASS<sup>7</sup>-Experiment am CERN sowie bei HERMES Untersuchungen in tiefinelastischen Doppelpolarisationsexperimenten angestellt.

Eine Möglichkeit eines Doppelpolarisationsexperimentes besteht in der Streuung eines polarisierten Teilchenstrahls an einem ortsfesten polarisierten Target. Experimente solcher Art werden auch als *fixed target*-Experimente bezeichnet. Man unterscheidet zwischen Gas- und Festkörpertargets. Ein Vorteil von Festkörpertargets ist die höhere Dichte, wodurch auch bei geringen Strahlströmen große Luminositäten erreicht werden können. Neben der Messbarkeit von spinbehafteten Observablen hat die Polarisation von Strahl und Target zur Folge, dass die Spinparameter im Eingangskanal festliegen und sich somit die Zahl der freien Parameter der Reaktionsprodukte bei der Analyse reduziert.

Zur Messung der Spinverteilung im Proton lässt sich für ein polarisiertes Festkörpertarget auf protonenhaltige Materialien wie Butanol  $C_4H_9OH$  oder Ammoniak  $NH_3$ zurückgreifen. Um Informationen über das Neutron zu erhalten, muss, bedingt durch die Nichtverfügbarkeit freier Neutronen , auf deuterierte Materialien wie D-Butanol  $C_4D_9OD$ ,  $ND_3$  oder Lithiumdeuterid <sup>6</sup>LiD zurückgegriffen werden.

 $<sup>^{1}</sup>$ Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>European Muon Collaboration

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Spin Muon Collaboration

 $<sup>{}^{4}</sup>$ Stanford Linear Accelerator

 $<sup>{}^{5}\</sup>mathbf{D}$ eutsches **E**lektronen **SY**nchrotron

 $<sup>^{6}</sup>$ HERa ME asurement of Spin dependent structure functions

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>COmmon Muon Proton Apparatus for Structure and Spectroskopy

#### 1.1 Messungen an polarisierten Targets

Bei Streuexperimenten an polarisierten Targets werden vorrangig Zählratenasymmetrien bestimmt. Dazu wird die Differenz der Reaktionen mit parallelen Spins von Target- und Strahlteilchen (+) zu denen mit antiparallelen Spins (-) gebildet und auf die Gesamtzahl der Ereignisse normiert:

$$A_z = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad . \tag{1.2}$$

In der Regel ist weder der Strahl noch das Target vollständig polarisiert, weiterhin besteht das Target nicht nur aus polarisierbaren Nukleonen (in Butanol befinden sich z. B. Kohlenstoff und Sauerstoff, beide sind nicht polarisierbar). Um die physikalische Asymmetrie zu bestimmen, muss die gemessene Zählratenasymmetrie  $A_z$  noch um diese drei Faktoren korrigiert werden. Die physikalische Asymmetrie A kann damit beschrieben werden als

$$A = \frac{1}{P_s \cdot P_T \cdot f} \cdot A_z \quad , \tag{1.3}$$

wobei  $P_s$  die Strahlpolarisation,  $P_T$  die Targetpolarisation und f den Dilutionfaktor (das Verhältnis der im Targetmaterial befindlichen polarisierbaren Nukleonen zu allen Nukleonen, Abschnitt 5.1) bezeichnen. Daraus resultiert ein statistischer Fehler, der umgekehrt proportional zur Wurzel aller Ereignisse  $(N_+ + N_-)$  und somit auch umgekehrt proportional zur Wurzel der Messzeit t ist. Da die Fehler in den übrigen oben genannten Größen klein sind, kann daraus der Fehler in der Asymmetriebestimmung abgeschätzt werden zu

$$\Delta A \approx \frac{1}{P_s \cdot P_T \cdot f} \cdot \Delta A_z \sim \frac{1}{P_s \cdot P_T \cdot f} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad . \tag{1.4}$$

Die Messzeit, die benötigt wird, um eine gewünschte Signifikanz zu erreichen, ist damit gegeben durch

$$t \propto \frac{1}{P_s^2 \cdot P_T^2 \cdot f^2} \quad . \tag{1.5}$$

Durch eine geeignete Wahl des Targetmaterials können die beiden Parameter Targetpolarisation  $P_T$  und Dilutionfaktor f optimiert werden. Um die Güte eines polarisierten Festkörpertargets zu beschreiben, kann eine *figure of merit* (FOM) herangezogen werden, welche lautet:

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

Zusätzlich zur Targetpolarisation und dem Dilutionfaktur treten hier noch die Dichte des Targetmaterials  $\rho$  und der Füllfaktor der Targetzelle  $\kappa$  auf. Beide zusammen

beschreiben die Flächenbelegung des Targets und gehen somit in die resultierende Luminosität ein.

Für ein polarisiertes Festkörpertarget sind neben der Maximalpolarisation auch die Aufbau- und Relaxationszeiten der Polarisation von Bedeutung, welche sich ebenfalls durch die Wahl des Targetmaterials und dessen Präparationsmethode beeinflussen lassen.

Die für eine optimale *FOM* wünschenswerten hohen Polarisationen werden durch dynamische Nukleonenpolarisation (DNP) erzeugt. Dazu werden im Targetmaterial freie, d. h. ungepaarte, Elektronen benötigt. Diese paramagnetischen Zentren lassen sich entweder durch das Einmischen chemischer Radikale oder durch Bestrahlung und damit verbundener Schädigung im Material erzeugen. Die Polarisationseigenschaften sind dabei abhängig von den Eigenschaften des Radikals, wie z. B. in [Hec04],[Har02] und [Go02a] beschrieben wurde. Die Zeit, die benötigt wird, um eine ausreichende Polarisation aufzubauen, ist vor allem dann von Bedeutung, wenn im Streuexperiment zur Minimierung systematischer Fehler von positiver zu negativer Polarisation (oder umgekehrt) gewechselt werden soll, da kurze Aufbauzeiten nur kurze Pausen in der Datennahme bedeuten. Lange Relaxationszeiten sind hingegen in sogenannten *Frozen-Spin*-Experimenten (Abschnitt 6.2.1) wünschenswert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine systematische Untersuchung von deuteriertem Butanol, das zum Zwecke der DNP mit dem für das polarisierte Target neuartigen Trityl-Radikal Finland D36 dotiert wird. Dazu wird in Kapitel 2 eine kurze Einführung in die DNP-Mechanismen gegeben. In den Kapiteln 3 und 4 wird die Bestimmung der Neutronenpolarisation in deuterierten Materialen und in Butanol im Speziellen erklärt. Kapitel 5 beschreibt die allgemeinen Eigenschaften und die Präparation der untersuchten Proben, deren Polarisationseigenschaften dann in Kapitel 6 beschrieben werden.

# Kapitel 2 Spin und Polarisation

Beginnend mit dem quantenmechanischen Drehimpulsformalismus werden in diesem Kapitel die grundlegenden Begriffe der Nukleonenpolarisation formuliert. Daran anschließend wird das Prinzip der *dynamischen Nukleonenpolarisation* (DNP) diskutiert.

### 2.1 Drehimpuls und magnetisches Moment

In der Quantenmechanik tritt der Drehimpuls in zwei Formen in Erscheinung. Es werden sowohl Bahn- als auch Eigendrehimpulse (Spins) voneinander unterschieden. Allgemein werden quantenmechanisch solche Größen

als Drehimpuls bezeichnet, die der Eigenwertgleichung

$$l_{op}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm} \quad \Rightarrow \quad |l| = \hbar \sqrt{l(l+1)} \ (2.1)$$

zu ganz- oder halbzahligen Eigenwerten gehorchen. Mit  $Y_{lm}$  werden dabei die Kugelflächenfunktionen bezeichnet, deren Index m die z-Komponente des Drehimpulses  $l_z$  darstellt. Für die Eigenwerte des  $l_z$ -Operators gilt:

$$l_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm} , \ m \in [-l, ..., l]$$
 . (2.2)

Oft wird nur der maximale m-Wert eines Zustandes als Drehimpulsquantenzahl angegeben und nicht der Wertebereich gemäß Gl. (2.2).

Durch eine teils klassische Anschauung des Elektrons läßt sich eine Verbindung herstellen zwischen der Bewegung des Elektrons auf einer Kreisbahn um den Kern und dem daraus resultierenden magnetischen Dipolmoment  $\vec{p}$ . Stellt man das Elektron als Strom I und die vom Strom eingeschlossene Fläche als  $\vec{A} = \pi r^2 \vec{n}$  dar, so ergibt sich:



Abbildung 2.1: Darstellung der möglichen Ausrichtungen eines Drehimpulses mit l = 2.

$$\vec{p} = I \cdot \vec{A} = \frac{-e}{t} \cdot \pi r^2 \vec{n} = \frac{-e}{2m_e} \cdot \vec{l}$$
(2.3)  
mit  $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = m \cdot \vec{r} \times \vec{v}$ , wobei  $\vec{v} \approx \frac{2\pi r}{t}$ 

Das aus dem Bahndrehimpuls resultierende magnetische Moment ist also proportional zum Drehimpulsvektor  $\vec{l}$ . Für die Beschreibung des durch den Elektronenspin  $\vec{s}$  verursachten magnetischen Momentes reicht diese klassische Anschauung nicht aus. Um dieses als  $\vec{\mu} = const * \vec{s}$  schreiben zu können, musste die hier auftretende Konstante experimentell bestimmt werden. Etabliert ist die Darstellung

$$\vec{\mu} = g\mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar} \quad . \tag{2.4}$$

Das sogenannte Bohr'sche Magneton  $\mu_B$  ist gegeben durch  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ . Unter Berücksichtigung des schon in den 20er Jahren des vorigen Jahrhunderts geforderten halbzahligen Spins (Goudsmit, Uhlenbeck) und den Ergebnissen des Einstein-de-Haas-Effektes von 1915, wurde zunächst  $g \simeq 2$  für den Elektronenspin gefunden. Durch die Erweiterungen der Dirac-Theorie und der Quantenelektrodynamik (QED) und daran anschließende Messungen wurde der Landé-Faktor dann zu einer der am genauesten bekannten Naturkonstanten [Dem00], [Pov96].

Der beim Elektron angewandte Formalismus lässt sich auf alle anderen spinbehafteten Teilchen übertragen. Für Nukleonen findet dementsprechend das Kernmagneton  $\mu_k$  Verwendung. Die g-Faktoren und magnetischen Momente der für diese Arbeit relevanten Teilchen sind im Folgenden aufgelistet:

Teilchen	g-Faktor	Magneton $\mu_m \left[\frac{J}{T}\right]$
Elektron	2,0023	$\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24}$
Proton	$5,\!58$	$\mu_K = 5,05 \cdot 10^{-27}$
Neutron	-3,82	$\mu_N = \mu_K$
Deuteron	0,857	$\mu_D = \mu_K$

Bemerkenswert ist, dass der g-Faktor des Deuterons nicht der Summe der g-Faktoren von Proton und Neutron entspricht. Die Ursache und Bedeutung dieses Sachverhaltes wird in Kapitel 4 näher erläutert.

Befindet sich ein Teilchen mit magnetischem Moment in einem magnetischen Feld B, so ändert sich aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Teilchens und dem Magnetfeld die potentielle Energie des Teilchens um die magnetische Energie

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad . \tag{2.5}$$

Auf Grund des Skalarproduktes zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{B}$  lässt sich Gl. (2.5) für Spins bei einem z. B. in z-Richtung festgelegten Magnetfeld auch schreiben als:



Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Energieaufspaltung im Magnetfeld für Teilchen mit Spin 1/2 (links) und Spin 1 (rechts).

$$E = -\mu_z B_z = -g\mu_m m B_z \tag{2.6}$$

Da m für Spin-1/2-Teilchen die zwei möglichen Werte  $m = \pm 1/2$  und für Spin 1 die drei Werte  $m = \pm 1$  oder m = 0 einnehmen kann, spalten die Energieniveaus für Teilchen mit diesem Spin in einem Magnetfeld in zwei bzw. drei äquidistante Zeeman-Niveaus auf (Abb. 2.2). Der durch das magnetische Moment im äußeren Magnetfeld verursachte Energieunterschied  $\Delta E$  führt auf die für spektroskopische Zwecke einzustrahlende Frequenz, die bei Magnetfeldern in der Größenordnung einiger Tesla im Mikrowellen- oder Radiofrequenzbereich liegt:

$$\Delta E = -g\mu_m m B_z = h\nu \tag{2.7}$$

$$\Rightarrow \nu = \frac{g\mu_m m B_z}{2\pi\hbar} \quad . \tag{2.8}$$

#### 2.2 **TE-Polarisation**

Betrachtet man eine makroskopisch große Probe von N Teilchen mit halbzahligen Spins, so gibt es die zwei Besetzungszahlen  $N_+$  für Teilchen mit m = +1/2 und  $N_$ für m = -1/2. Befindet sich die Probe in einem statischen Magnetfeld, so sind die beiden Niveaus im thermischen Gleichgewicht (*thermal equilibrium*, TE) gemäß der Boltzmann-Verteilung unterschiedlich besetzt:

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \tag{2.9}$$

Bei  $\Delta E$  handelt es sich um die Energiedifferenz der beiden Niveaus gemäß Gl. (2.7), k ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur des Systems. Als Polarisation in einem System von Spin-1/2-Teilchen bezeichnet man die Differenz der Besetzungszahlen der beiden Zustände dividiert durch die gesamte Anzahl der Teilchen:

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{N_{+} - N_{-}}{N_{+} + N_{-}} \quad . \tag{2.10}$$



Abbildung 2.3: Der Verlauf der TE-Polarisation für Elektronen bei 5 T (1) sowie 2,5 T (2), Protonen bei 5 T (3) sowie 2,5 T (4) und Deuteronen bei 5 T (5) sowie 2,5 T (6).

Setzt man nun für die Besetzungszahlen die Bedingung aus Gleichung (2.9) ein, so erhält man für die TE-Polarisation

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{N_{+} - N_{-}}{N_{+} + N_{-}} = \frac{e^{\frac{\hat{\mu}B}{2kT}} - e^{-\frac{\hat{\mu}B}{2kT}}}{e^{\frac{\hat{\mu}B}{2kT}} + e^{-\frac{\hat{\mu}B}{2kT}}} = \tanh\frac{\hat{\mu}B}{2kT} \quad , \text{ wobei } \quad \hat{\mu} = g\mu_{m} \quad .$$
 (2.11)

Verallgemeinert man diesen Schritt nun auf beliebige Spin-J-Teilchen, so erhält man als Polarisation

$$P_{J} = \frac{1}{J} \frac{\sum_{m=-J}^{m=J} m e^{\frac{m\mu B}{k_{B}T}}}{\sum_{m=-J}^{m=J} e^{\frac{m\mu B}{k_{B}T}}} = \mathcal{B}_{J}(x) \quad \text{mit } x = \frac{m\mu B}{k_{B}T} \quad .$$
(2.12)

Hier tritt eine neue Größe in Erscheinung, die Brillouin-Funktion  $\mathcal{B}_J$ . Für ein beliebiges Spin-J-Teilchen lautet diese:

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$
(2.13)

Als Spezialfall für Teilchen mit Spin 1/2 ergibt sich Gl. (2.11), für Spin-1-Teilchen wie die in dieser Arbeit untersuchten Deuteronen folgt durch Einsetzen:

$$P_{1} = \frac{N_{1} - N_{-1}}{N_{1} + N_{0} + N_{-1}} = \frac{4 \tanh\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)}{3 + \tanh^{2}\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)}$$
(2.14)

Der Verlauf der TE-Polarisation in Abhängigkeit von Magnetfeld und Temperatur ist in Abb. 2.3 dargestellt.

#### 2.3 Dynamische Polarisation

Wie aus Abb. 2.3 ersichtlich, ergibt sich für Elektronen unter technisch relativ einfach zu realisierenden Bedingungen von T = 1 K und B = 2, 5 T eine TE-Polarisation von  $P_e = 93 \%$ . Für Protonen und Deuteronen ist aber die TE-Polarisation unter gleichen Bedingungen annähernd gleich Null. Eine Möglichkeit, höhere Nukleonenpolarisationen zu erreichen, ist eine Erhöhung des Magnetfeldes bei gleichzeitiger Verringerung der Temperatur bis an die Grenzen des technisch Machbaren ( $B \approx 20 T$ ,  $T \approx 10 mK$ ). Diese sogenannte Brute-force-Methode besitzt allerdings gravierende Nachteile. Abgesehen von dem technischen Aufwand, der notwendig ist, um Temperaturen unter 20 mK und Magnetfelder in der Größenordnung von 20 T zu erreichen, werden die Aufbauzeiten der Polarisation bei diesen Temperaturen extrem lang (Tage bis Wochen). Somit wäre ein Wechsel der Polarisationsrichtung, der in Streuexperimenten zur Minimierung systematischer Fehler gewünscht ist, kaum praktikabel. Desweiteren besitzen Kryosysteme zum Erreichen solch tiefer Temperaturen eine geringe Kühlleistung, wodurch die Strahlintensität beim Einsatz in Streuexperimenten gering gehalten und somit die Messzeit verlängert werden müsste.

Eine wesentlich leichter zu realisierende Methode, dennoch hohe Nukleonenpolarisationen zu erreichen, ist die dynamische Nukleonenpolarisation (DNP). Dabei überträgt man die hohe Elektronenpolarisation durch Einstrahlung von Mikrowellen geeigneter Frequenz auf die Nukleonen. Die dafür notwendigen freien, also ungepaarten, Elektronen<sup>1</sup> erzeugt man entweder durch Bestrahlung des Festkörper-Targetmaterials oder durch Beimischung von chemisch stabilen Radikalen (in bei Raumtemperatur flüssigen Targetmaterialien). Dabei liegt die optimale Elektronenkonzentration in der Größenordnung von  $10^{19} \frac{e^-}{g}$ . Eine recht einfache und intuitive Beschreibung des DNP-Mechanismus liefert der Solid State Effekt (SSE). Dieser ist allerdings nur für einige protonierte Targetmaterialien gültig. Die für deuterierte Materialien relevante Beschreibung ist die Spintemperatur-Theorie, die in Abschnitt 2.3.2 Erwähnung findet.

#### 2.3.1 Der Solid State Effekt

Betrachtet man ein Elektron und einen Kern mit Spin 1/2, so besitzt jedes dieser Teilchen zwei Zeeman-Niveaus, wenn es sich in einem äußeren Magnetfeld befindet. Befinden sich Elektron und Kern aber in unmittelbarer Nähe zueinander, so koppeln ihre Spins aneinander und es bildet sich bei vorhandenem Magnetfeld ein Vier-Niveau-System aus den Kombinationen  $S_z = \pm \frac{1}{2}$  und  $I_z = \pm \frac{1}{2}$ , wie in Abb. 2.4 dargestellt.

Vernachlässigt man die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und betrachtet nur den Zeeman-Anteil, so ergibt sich bei einer Einstrahlung eines hf-Feldes mit der Elektronenlarmorfrequenz  $\omega_e$  nur die Möglichkeit von Übergängen mit  $\Delta S_z = \pm 1$  und  $\Delta I_z = 0$ , man spricht von einem erlaubten Übergang. Zur Beschreibung des dargestellten Systems muss aber zusätzlich zur Zeeman-Aufspaltung auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern herangezogen werden. Für die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>In Molekülen vorkommende Elektronen sind paarweise in Orbitalen gebunden. Die Spins beider Elektronen koppeln dabei zu Null.



Abbildung 2.4: Die vier Zustände von Elektron und Proton im äußeren Magnetfeld B. Einstrahlung der Mikrowellen-Energien  $\hbar(\omega_e \pm \omega_n)$  führt zu negativer (links) bzw. positiver (rechts) Protonenpolarisation.

Energiezustände ergibt sich damit:

$$\mathcal{H} \simeq \omega_e S_z - \omega_N I_z + c S_z I_+ + c^* S_z I_- \quad \text{mit} \quad c \sim \frac{\mu_B \mu_K}{r^3} \tag{2.15}$$

Dabei bezeichnen die ersten beiden Terme die Zeeman-Aufspaltung, die hinteren beiden Terme die mit dem Auf- bzw. Absteigeoperator  $I_{\pm}$  ausgedrückte Dipol-Dipol-Wechselwirkung und r beschreibt den Abstand zwischen Elektron und Kern. Da das durch den Kernspin erzeugte magnetische Feld  $H_I$  klein gegenüber dem externen Feld H ist  $(H_I/H \simeq 10^{-2})$ , können die durch die Kopplung hervorgerufenen neuen Zustände störungstheoretisch behandelt werden. In erster Ordnung erhält man so:

Dabei bezeichnen  $|a\rangle$  bis  $|d\rangle$  die gestörten Zustände und es gilt  $p^2 + q^2 = 1$ , q liegt in der Größenordnung von  $H_I/H$ . Somit sind nicht mehr nur Übergänge mit  $\Delta S_z = \pm 1$ möglich, sondern auch sogenannte verbotene Übergänge, bei denen Elektronen- und Nukleonenspinflip gleichzeitig stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit solcher Übergänge ist aber um den Faktor  $q^2$  untersetzt.

Durch Einstrahlung von Mikrowellen der Frequenz  $\nu_{\mu} = \nu_e \pm \nu_N$  kann nun einer der verbotenen Übergänge selektiv gepumpt werden. So kann dann, abhängig von der Effektivität des Pumpprozesses, ein Nukleonenzustand überbesetzt werden. Die Effektivität hängt dabei von den Relaxationszeiten der Elektronen  $T_{1e}$  und Nukleonen  $T_{1n}$  ab. Abhängig von der Elektronenpolarisation können diese beiden Zeiten (nach [AbG82]) mit

$$T_{1e} \sim H_{ext}^{-5} \cdot P_e \quad \text{bzw.} \quad T_{1n} \sim \frac{H_{ext}^2}{H_I^2} \cdot T_{1e} \left(1 - P_e^2\right)^{-1}$$
 (2.16)

angegeben werden. Die Vorraussage dieser Proportionalitäten ist also eine Begünstigung der Nukleonenpolarisation mit Erhöhung des Magnetfeldes, da  $T_{1e}$  mit steigendem Magnetfeld stärker abnimmt als  $T_{1n}$  und der Faktor  $(1 - P_e^2)$  gegen Null geht.

Da die Übergangswahrscheinlichkeit für einen verbotenen Übergang durch  $|q|^2 \propto r^{-6}$ auf die unmittelbare Umgebung eines paramagnetischen Zentrums begrenzt ist, muss die Polarisation für weiter vom paramagnetischen Zentrum entfernte Nukleonen über sogenannte *Spindiffusion* erfolgen, welche einen random-walk ähnlichen Prozess darstellt. Dieser funktioniert wie folgt:

- Durch DNP wird der Spin eines Kerns  $I_1$  "umgeklappt".
- Relaxiert Kern  $I_1$  in seinen Ausgangszustand, so "klappt" durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung simultan ein Kern  $I_2$  seinen Spin mit um, die Spineinstellung wurde von  $I_1$  auf  $I_2$  übertragen.  $I_1$  könnte nun wieder, z. B. durch DNP, in den gewünschten Spinzustand gebracht werden.
- Da  $I_2$  von vielen Kernen umgeben ist, besteht eine größere Wahrscheinlichkeit, dass  $I_2$  durch den eben beschriebenen simultanen Spinflip einem anderen Kern die anfänglich von  $I_1$  getragene Spineinstellung weitergibt, als wieder mit  $I_1$ in Wechselwirkung zu treten.

Diesen Polarisationsmechanismen wirken Relaxationsmechanismen entgegen, welche die maximale Polarisation begrenzen. Die erreichbare Maximalpolarisation hängt also von der Effektivität des Polarisationsübertrages von den Elektronen auf die Nukleonen und der Spindiffusion sowie den vorhandenen Relaxationskanälen ab. Die Relaxationswahrscheinlichkeit wird dabei maßgeblich durch das Vorhandensein paramagnetischer Verunreinigungen beeinflusst [AgG78]. Solche Verunreinigungen stellen z. B. Sauerstoffatome dar, die für die DNP nicht zur Verfügung stehen, aber einen Relaxationskanal öffnen. Für einen optimalen Ablauf der Spindiffusion ist eine niedrige Radikalkonzentration von Vorteil, allerdings erschwert eine zu niedrige Radikalkonzentration den Polarisationsübertrag von den Elektronen auf die Nukleonen, hier ist also eine Optimierung durchzuführen.

Der oben aufgeführte SSE lässt ein grundlegendes Verständnis des DNP-Prozesses zu, liefert allerdings nur in wenigen protonierten Targetmaterialien eine hinreichende Beschreibung, und zwar dann, wenn die ESR<sup>2</sup>-Linienbreite deutlich kleiner als die Protonenlarmorfrequenz ist. Zur Beschreibung der DNP an deuterierten Targetmaterialien liefert das bislang Gesagte jedoch keine hinreichende Beschreibung. Hier muß die Spin-Temperatur-Theorie herangezogen werden, die aufgrund ihrer Komplexität nur schematisch erklärt wird.

 $<sup>^{2}</sup>$ Elektronen-Spin-Resonanz

#### 2.3.2 Überblick über die Spintemperatur-Theorie

Die Spintemperatur-Theorie (STT) beschreibt die DNP über einen thermodynamischen Ansatz. Dabei werden, im Gegensatz zu den bislang beschriebenen Mechanismen, auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen<sup>3</sup> der Elektronen untereinander und damit die Aufspaltung der Zeeman-Niveaus in quasi-kontinuierliche Bänder berücksichtigt. Entsprechend dem thermodynamischen Ansatz werden den auftretenden Wechselwirkungen Energie-Reservoirs und den einzelnen Energie-Reservoirs Temperaturen zugeordnet. Der Wechselwirkungsenergie des Dipolreservoirs der Elektronen, hervorgerufen durch die Spin-Spin-Wechselwirkung, entspricht die Temperatur  $T_{SS}$ , die Zeeman-Wechselwirkung der Elektronen wird beschrieben durch  $T_{Ze}$ , und dementsprechend wird für die Kern-Zeeman-Wechselwirkung die Temperatur  $T_{ZN}$ eingeführt. Im thermischen Gleichgewicht sind alle Temperaturen gleich der Gittertemperatur  $T_G$ . Die Zeeman-Temperaturen  $T_{Ze}$  und  $T_{ZN}$  stehen dabei mit der Polarisation über die Brillouin-Funktion in Zusammenhang, durch  $T_{SS}$  wird die räumliche Verteilung der Elektronenspins in den Zeeman-Bändern beschrieben.

Durch Einstrahlung eines HF-Feldes mit der Frequenz  $\nu_e \pm \delta$  können Elektronenspinflips zwischen verschiedenen Bereichen der Zeeman-Bänder induziert werden, wenn  $\delta$  in etwa der Breite der Zeeman-Bänder entspricht. Bei sättigender Einstrahlung führt dies zur Gleichbesetzung dieser Bereiche. Die für einen Übergang fehlende (überschüssige) Energie  $\hbar \delta$  wird durch räumliche Umordnungsprozesse dem elektronischen Dipol-Reservoir entnommen (zugeführt). Dadurch ändert sich die Temperatur des Reservoirs  $T_{SS}$ , Einstrahlung von  $\nu = \nu_e - \delta$  führt zu einer effektiven Kühlung, was positiver Polarisation entspricht, Einstrahlung von  $\nu = \nu_e + \delta$  vergrößert die Temperatur und entspricht negativer Polarisation.

Der Übertrag der elektronischen Polarisation auf die Nukleonen findet nun durch das sogenannte *Thermal Mixing* statt. Durch die Hyperfeinwechselwirkung wird ein thermischer Kontakt zwischen dem Elektronen-Dipol-Reservoir und dem Nukleonen-Zeeman-Reservoir hergestellt, da die Elektronen und Nukleonen über diese aneinander gekoppelt sind. Anschaulich lässt sich der Polarisationsprozess beschreiben als der simultane Übergang (Flip-Flop) zweier Elektronen mit gleichzeitigem Nukleonen-Zeeman-Übergang. Dadurch ändert sich die Temperatur des Elektronen-Dipol-Reservoirs nicht. Die Temperatur des Nukleonen-Zeeman-Reservoirs wird hingegen erhöht (erniedrigt), da das Gitter an diesem Prozess nicht beteiligt ist. So kann theoretisch die Nukleonen-Zeeman-Temperatur  $T_{ZN}$  der Temperatur des Elektronen-Dipol-Reservoirs  $T_{SS}$  angeglichen werden, die Nukleonenpolarisation kann also die Höhe der Elektronenpolarisation erreichen.

Die obige Beschreibung der Spintemperatur-Theorie ist nur qualitativer Art. Hier soll nur noch eine Forderung hervorgehoben werden: Nach Voraussage der Spintemperatur-Theorie ist die Ankopplung des nukleonischen Zeeman-Reservoirs an das elektronische Dipolreservoir dann optimal, wenn die Kern-Larmorfrequenz  $\omega_I$ bezüglich des angelegten Magnetfeldes vergleichbar der dipolaren Breite D des elektronischen Dipol-Reservoirs ist,  $\omega_I \approx D$ . Eingehende Beschreibungen zu diesem Thema finden sich z. B. in der Referenz [Gol70], eine ebenfalls umfassendere Beschreibung und Untermauerung mit experimentellen Daten ist in [Goe04] gegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>auch: Spin-Spin-WW



Abbildung 2.5: Besetzungszahlverteilungen der elektronischen Zeeman-Niveaus: links im thermischen Gleichgewicht, mittig bei gekühltem elektronischem Dipol-Reservoir, also positiver Polarisation und rechts bei negativer Polarisation, dementsprechend mit geheiztem elektronischem Dipol-Reservoir (nach [deB76]).

### 2.4 Apparative Umsetzung der DNP

Im Bochumer PT-Labor stehen zwei Kryostatsysteme für Polarisationsmessungen zur Verfügung. Dabei handelt es sich um einen  ${}^{4}He$ -Verdampfer-Kryostaten für Temperaturen um 1 K, sowie einen  ${}^{3}He/{}^{4}He$  Dilution-Kryostaten für Messungen bei Temperaturen im Bereich von 100 mK.

Der <sup>4</sup>*He*-Verdampfer-Kryostat entspricht in seinen Grundzügen der in [Har97] beschriebenen Konfiguration. Der zur Verringerung des Dampfdrucks des kühlenden Heliums benötigte Pumpstand wurde zwischenzeitlich gegen eine neue Anlage mit einer Saugleistung von 4000  $\frac{m^3}{h}$  ersetzt. Bei dieser lassen sich über einen Frequenzumrichter, der über den Druck im Kryostaten gesteuert wird, konstante Temperaturen durch Wahl eines festen Drucks reproduzierbar erzeugen. Ein Vorteil dieses Kryostaten liegt in der schnellen Abkühlzeit von 2-3 Stunden.

Das für Polarisationsmessungen notwendige Magnetfeld wird durch einen normalleitenden C-Magneten erzeugt, das maximale Feld beträgt B = 2,5T. Die Feldhomogenität beträgt für das Probenvolumen etwa  $\Delta B/B \approx 2 \cdot 10^{-4}$ . Dies ist im Hinblick auf eine konstante Elektronen-Larmorfrequenz innerhalb der gesamten Probe von Bedeutung. Würde diese Bedingung nicht erfüllt, so könnten unterschiedliche Elektronen-Larmorfrequenzen zu einer Anregung unterschiedlicher Übergänge führen, was die Effektivität des DNP-Prozesses verschlechtern würde.

Die zur DNP benötigten Mikrowellen werden mit einer IMPATT<sup>4</sup>-Diode erzeugt, deren Mittenfrequenz von 70 GHz der Elektronen-Larmorfrequenz bei einem Magnetfeld von B = 2,5T entspricht. Die Frequenz der Diode lässt sich rechnergesteuert in einem Bereich von ca. 350 MHz variieren, so dass die für ein Anregen des gewünschten Überganges richtige Frequenz  $\nu_e \pm \delta$  gewählt werden kann. In Verbindung mit der Phase-Lock-Loop Elektronik kann eine Frequenzgenauigkeit von  $\Delta \nu / \nu \approx 5 \cdot 10^{-5}$  gewährleistet werden, wodurch die zur DNP gewünschte Frequenz zuverlässig eingehalten werden kann.

 $<sup>{}^{4}\</sup>mathbf{IMP}$ act ionization Avalanche and Transit Time



Abbildung 2.6: Blockbild des  ${}^{4}He$ -Kryostatsystems *SOPHIE*. Unten in der Mitte befindet sich der Kryostat mit den Polschuhen des C-Magneten, darüber sind die im Text erwähnten Komponenten des Systems skizziert.

Zur Thermometrie werden Halbleiter- und Kohleschichtwiderstände eingesetzt und über eine Widerstandsmessbrücke ausgelesen.

Ein PC mit speziell dafür konzipierten LabVIEW<sup>5</sup>-Programmen dient zur Steuerung und Überwachung des Magnetfeldes, des Mikrowellengenerators und der Thermowiderstände.

Zur Bestimmung der Nukleonenpolarisation wird das Verfahren der kernmagnetichen Resonanz (NMR<sup>6</sup>) genutzt. Damit können Deuteronen bei 16,3 MHz, der Deuteronenlarmorfrequenz bei B = 2,5T, vermessen werden. Das System ist auf Messungen im continuous wave Modus (cw-NMR) ausgelegt. Dabei wird durch Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes eben genannter Frequenz und geringer Intensität ein Bruchteil der Polarisation zerstört und die Reaktion des Systems darauf als eine Änderung der Induktion in der NMR-Spule nachgewiesen. Die Bestimmung der Polarisationswerte wird in Abschnitt 3.3 besprochen, eine genaue Beschreibung der technischen Einzelheiten findet sich in [Rei94].

Die Überwachung der NMR-Messungen und Archivierung der Polarisationssignale erfolgt ebenfalls über eine in LabVIEW programmierte Software auf einem eigenen Rechner, mit deren Hilfe auch das NMR-System gesteuert wird. Die beiden erwähnten Rechner sind zum Datenaustausch über LAN-Netzwerk miteinander verbunden. Der zeitliche Verlauf aller überwachten Parameter kann damit dargestellt werden.

 $<sup>^5</sup>$ eingetragenes Warenzeichen

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Nuclear Magnetic Resonance

### Kapitel 3

## Bestimmung der Deuteronenpolarisation

#### 3.1 Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz

Zur Bestimmung der Polarisation wird das Prinzip der kernmagnetischen Resonanz (NMR) verwendet. Dazu wird das zu untersuchende Material von einer Spule mit wenigen Windungen umschlossen, deren Magnetfeld senkrecht zum äußeren Feld  $B_0$  ausgerichtet ist. Die Spule ist Bestandteil eines seriellen RCL-Schwingkreises, welcher so abgestimmt ist, dass sich die Resonanzfrequenz nahe der Kernlarmorfrequenz befindet. Durch Einstrahlung einer rf-Frequenz nahe der Kernlarmorfrequenz wird bei einem kleinen Anteil der in der Probe befindlichen Kerne ein Übergang mit  $\Delta m = \pm 1$  angeregt. Es wird also in geringem Maße Polarisation zerstört. Dies bewirkt eine Änderung der Magnetisierung des Probenmaterials, womit sich auch die Induktivität der Spule ändert. Diese kann frequenzabhängig komplexwertig dargestellt werden als:

$$L(\omega) = L_0(1 + 4\pi\eta\chi(\omega)) \tag{3.1}$$

 $L_0$  bezeichnet dabei die Impedanz der leeren Spule,  $\eta$  beschreibt den Füllfaktor der Spule. Dadurch lässt sich die Impedanz unter Berücksichtigung der komplexen Suszeptibilität  $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$  schreiben als:

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

$$\Rightarrow Z(\omega) = \underbrace{R + \omega L_0 4\pi\eta\chi''(\omega)}_{Z_R} + \underbrace{i\omega L_0 (1 + 4\pi\eta\chi'(\omega))}_{Z_L}$$
(3.2)

Dabei ist R der ohmsche Widerstand des Spulendrahtes,  $\chi'(\omega)$  ist der dispersive und  $\chi''(\omega)$  der absorptive Anteil der magnetischen Suszeptibilität. Letzterer trägt zur Änderung des ohmschen Widerstandes der Spule bei,  $\chi'(\omega)$  hingegen nur zum Blindwiderstand. Eine Änderung der Besetzungszahlen der Zeeman-Niveaus führt zu einer Änderung der Suszeptibilität der Probe. Damit wird aber auch die Güte des Schwingkreises geändert, was widerum zu einem Leistungsverlust

$$\overline{P} = \frac{1}{2} I_0^2 \Delta R = \frac{1}{2} I_0^2 \omega L_0 4\pi \eta \chi''$$
(3.3)

mit  $I_0$  dem Spulenstrom, führt. Der Leistungsverlust ist proportional zum Imaginärteil  $\chi''$  der Suszeptibilität, das heißt, ein Energieverlust (oder -gewinn) rührt von einer Änderung der Besetzungszahlen der Zeeman-Niveaus her. Diese ist aber wiederum proportional zur Besetzungszahldifferenz der Niveaus. Integriert man nun die aus der Änderung der Suszeptibilität hervorgehende Spannungsänderung, so ergibt sich daraus ein Maß für die Polarisation:

$$P = k \cdot \int_{\Delta\omega} \chi''(\omega) d\omega \tag{3.4}$$

Der Vorfaktor k ist dabei eine Konstante, die abhängig von den Konstanten des Nukleonensystems und den apparativen Gegebenheiten ist. Die Frequenzbreite  $\Delta \omega$  des Bereichs, der um die Kernlarmorfrequenz herum durchfahren werden muss, hängt von der Breite des zu detektierenden Signals ab. Das Deuteronensignal in Butanol besitzt durch die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Effekte eine Breite von ca. 260 kHz, weshalb zur Aufnahme ein Messbereich der Breite 500 kHz gewählt wurde. Zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses und der Detektion kleiner Signale benutzt man die 'Signal-Average' Methode. Dazu durchfährt man den in Kanäle unterteilten Messbereich in n Sweeps, um anschließend die Signale der entsprechenden Kanäle zu addieren. Das Signal wächst dabei mit n, das statistische Rauschen jedoch nur mit  $\sqrt{n}$ . Zur Minimierung systematischer Fehler wird mit der selben Frequenz wie zur Polarisationsmessung, aber bei geringerem Magnetfeld (außerhalb des Resonanzbereichs) eine Messung der Grundlinie gemacht. Diese Aufnahme wird dann vom Messsignal abgezogen, um selbiges von der apparativen Grundlinie zu befreien. Genauere Ausführungen hierzu finden sich in [Rei94].

#### **3.2** Das NMR-Signal der Deuteronen in Butanol

Deuteronen bilden als Spin-1-Teilchen in einem äußeren Magnetfeld durch drei mögliche Ausrichtungen mit m = 1, 0, -1 drei äquidistante Zeemanniveaus aus. So sollten also die beiden möglichen Übergänge mit  $\Delta m = \pm 1$  eine gemeinsame Resonanzfrequenz und somit nur eine Resonanzlinie aufweisen. In deuterierten Verbindungen wie D-Butanol oder Ammoniak  $ND_3$  weicht das Festkörper-NMR-Signal davon ab. Entlang der chemischen Bindungen in diesen Materialien gibt es elektrische Feldgradienten  $\frac{\partial E}{\partial z}$ , die in erster Näherung parallel zu den Bindungen verlaufen. In Wechselwirkung mit dem elektrischen Quadrupolmoment<sup>1</sup> der Deuteronen wird dadurch die Energie der einzelnen Spinzustände geändert zu

$$E_m = -\hbar\omega_0 m + \hbar\omega_q (3 \cdot \cos^2 \theta - 1)(3m^2 - I(I+1)), \qquad (3.5)$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Alle Kerne mit Spin $\geq$ 1 besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment, vergleiche Abschnitt 4.2.



Abbildung 3.1: Die Aufspaltung der Energieniveaus von Deuteronen, links ohne, in der Mitte und rechts mit elektrischem Feldgradienten bei den Winkeln  $\theta = 0$  und  $\theta = \pi/2$ .

wobei der durch den ersten Summanden dargestellten ungestörten magnetischen Energie noch ein winkelabhängiger Korrekturterm angefügt wird. Der Winkel  $\theta$  beschreibt den Winkel zwischen dem elektrischen Feldgradienten und äußerem Magnetfeld. Die neue Größe  $\omega_q = \frac{1}{8\hbar} \frac{\partial E}{\partial z} \cdot eQ$  stellt die aus dem Quadrupolmoment und dem Feldgradienten resultierende Verschiebungsfrequenz dar.

Die in Gleichung (3.5) beschriebene Winkel- und m-Abhängigkeit der Übergangsenergie führt dazu, dass es bei einem Bindungswinkel zwei Resonanzfrequenzen  $\omega_+$ und  $\omega_-$  für die Übergänge  $|0\rangle \leftrightarrow |1\rangle$  bzw.  $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$  gibt. Für diese gilt:

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \mp 3\omega_q (3\cos^2\theta - 1). \tag{3.6}$$

Durch  $0 \le \cos^2 \theta \le 1$  sind die Übergänge auf die Bereiche

$$\omega_0 - 6\omega_q \le \omega_+ \le \omega_0 + 3\omega_q 
\omega_0 + 6\omega_q \ge \omega_- \ge \omega_0 - 3\omega_q$$
(3.7)

begrenzt, wobei links die Grenzwerte für  $\theta = 0$  und rechts für  $\theta = \pi/2$  aufgeführt sind.

Üblicherweise sind die Butanolproben amorph gefroren, wie in Kap. 5.3 beschrieben. Daher ist eine isotrope Verteilung der Bindungswinkel über alle Raumwinkel anzunehmen. Betrachtet man nun die Winkelverteilung der Besetzungszahl N eines Zustandes, so erhält man

$$\frac{dN}{d\Omega} = const. \quad \text{mit} \quad d\Omega = \sin(\theta)d\theta$$
$$\Rightarrow \frac{dN}{d\theta} \propto \sin \theta \quad . \tag{3.8}$$

Aus der Abhängigkeit von sin  $\theta$  folgt, dass bei  $\theta = \pi/2$  die Linienintensität ihr Maximum besitzt und bei  $\theta = 0$  verschwindet. Durch Einsetzen in Gl. (3.6) erhält man für die Intensitätsmaxima

$$\omega_{+} = \omega_0 + 3\omega_q \quad \text{und} \quad \omega_{-} = \omega_0 - 3\omega_q, \tag{3.9}$$

der Abstand der beiden Maxima beträgt somit  $6\omega_q$ . Mit Gleichung 3.9 kann somit eine grobe Abschätzung der Quadropolwechselwirkung vorgenommen werden. Zur genauen Bestimmung müssen aber noch auftretende Dipol-Effekte und Effekte höherer Ordnung berücksichtigt werden. Diese lassen die beiden Peaks geringfügig zusammenrücken. Eine Beschreibung hierzu findet sich in [Dul96].



Abbildung 3.2: Das Deuteronensignal in Butanol, zusammengesetzt aus den einzelnen Beiträgen der Bindungen und Übergänge. Die beiden flachen, gestrichelt dargestellten Peaks stellen den geringen Beitrag der O-D-Bindung dar, die hohen Peaks werden von der C-D-Bindung verursacht. Die jeweils linken Peaks stammen vom Übergang von m=-1 nach m=0, die rechten von m=0 nach m=1. Die Einhüllende stellt das aus der Addition der vier Beiträge gewonnene Gesamtsignal dar.

Neben der Winkelverteilung müssen aber auch die Gauß- und Lorentzverbreiterungen der Linie in Betracht gezogen werden. Zur Bestimmung der tatsächlichen Linienform sind diese Effekte mit der Winkelverteilung zu falten. Eine Beschreibung des Verfahrens findet sich in [Dul96].

In Abbildung 3.2 ist das Gesamtsignal der Deuteronen in D-Butanol dargestellt. Der linke Teil des Signals wird dominiert vom Übergang zwischen m = -1 und m = 0. Die Signalamplitude nimmt ausgehend von  $\omega_{-} = \omega_0 - 3\omega_q$  ab, um dann bei  $\omega_{-} = \omega_0 + 6\omega_q$  abzubrechen. Analog entsteht die Linie für den Übergang von m = 0 nach m = 1, die spiegelsymmetrisch zur Ersten ist und deren Peak bei  $\omega_{+} = \omega_0 + 3\omega_q$  liegt. In Abb. 3.2 ist ebenfalls das Verhältnis von C-D- zu O-D-Bindung zu erkennen. Da letztgenannte Bindung im Butanol-Molekül im Verhältnis 1:9 zur C-D-Bindung steht, fallen die Peaks für beide Übergänge wesentlich kleiner aus. Desweiteren ist der Feldgradient entlang dieser Bindung um ca. 10% größer [Kad75], weshalb die beiden Peaks (wegen größerem  $\omega_q$ ) entsprechend nach außen verschoben sind.

#### 3.3 Polarisationsbestimmung

Um die Deuteronenpolarisation in Butanol zu bestimmen, stehen zwei Methoden zur Verfügung. Zum einen handelt es sich dabei um die *TE-Methode*, bei der die Flächeninhalte der dynamisch polarisierten Signale mit einem TE-Signal verglichen werden, zum anderen kann die Polarisation über die Asymmetrie des Signals aus der gefitteten Signalform bestimmt werden.

#### 3.3.1 TE-Methode

Bereits in den Gleichungen 3.3 und 3.4 wurde gezeigt, dass die Fläche unter dem NMR-Signal proportional zur Polarisation ist. Im thermischen Gleichgewicht lässt sich die Polarisation über die Brillouin-Funktion (2.14) bestimmen. Damit folgt für den Zusammenhang zwischen den Flächeneinheiten des NMR-Signals und der Polarisation:

$$P_{TE} = \frac{4 \tanh\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)} = k \cdot \int \chi''(\omega) d\omega \propto A_{TE}.$$
(3.10)

 $A_{TE}$  bezichnet die Flächeneinheiten des detektierten Signals. Die Integralgrenzen ergeben sich durch die Breite des Messbereiches. Aufgrund des linearen Zusammenhanges zwischen den Flächeneinheiten und der Polarisation des NMR-Signals kann die Polarisation dynamisch polarisierter Signale bestimmt werden zu:

$$P_{dyn} = P_{TE} \cdot \frac{A_{dyn}}{A_{TE}} \tag{3.11}$$

Eine genauere Beschreibung der TE-Methode findet sich in [Har02].

Leider war das TE-Signal der für diese Arbeit untersuchten Proben zu schwach, um damit sinnvoll eine TE-Eichung der gemessenen Signale durchführen zu können. Eine Erhöhung der Windungszahl der Spule, also eine Erhöhung der Induktivität, zog keine signifikante Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses nach sich, so mussten alle Polarisationsmessungen mit der nachfolgend beschriebenen Asymmetriemethode ausgewertet werden.

#### 3.3.2 Asymmetriemethode

Die Besetzungszahlen  $N_m$  der Energieniveaus der im Magnetfeld befindlichen Deuteronen sind boltzmannverteilt, für ein Niveau gilt:

$$N_m \propto exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right).$$
 (3.12)

Bei  $E_m$  handelt es sich um die in Gl. (3.5) beschriebenen, um die Quadrupolwechselwirkung korrigierten Energien, womit folgt, dass

$$N_{-1} \propto exp[\beta\hbar\omega_0 - \beta\hbar\omega_q(3\cos^2\theta - 1)]$$

$$N_0 \propto exp[2\beta\hbar\omega_q(3\cos^2\theta - 1)]$$

$$N_1 \propto exp[-\beta\hbar\omega_0 - \beta\hbar\omega_q(3\cos^2\theta - 1)]$$
(3.13)

gilt, mit der Abkürzung  $\beta = (kT)^{-1}$ . Nun lässt sich durch das Verhältnis der beiden äußeren Niveaus ein Asymmetrieparameter r einführen:

$$\frac{N_1}{N_{-1}} = exp(2\beta\hbar\omega_0) = r^2$$
(3.14)

Die Bedeutung dieses Parameters wird im Folgenden klar. Weiterhin gilt:

$$\frac{N_0}{N_{-1}} = exp[\beta\hbar\omega_0 + 3\beta\hbar\omega_q(3\cos^2\theta - 1)]$$
$$= exp\{\beta\hbar\omega_0[1 + 3\frac{\omega_q}{\omega_0}(3\cos^2\theta - 1)]\}$$
$$= r^{1+3\frac{\omega_q}{\omega_0}(3\cos^2\theta - 1)}$$
(3.15)

Für die Polarisation der Deuteronen gilt nach Gl. (2.14)

$$P_D = \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} \quad . \tag{3.16}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3.14) und (3.15) erhält man:

$$P(r,\theta) = \frac{r^2 - 1}{r^2 + r^{1+3\frac{\omega_q}{\omega_0}(3\cos^2\theta - 1)} + 1}.$$
(3.17)

Da in Butanol die Quadrupol-Wechselwirkung schwach ist  $(\omega_q/\omega_0 \approx 10^{-3})$ , reduziert sich Gleichung (3.17) auf

$$P = \frac{r^2 - 1}{r^2 + r + 1} \quad . \tag{3.18}$$

Mit den Gleichungen 3.14 und 3.15 lassen sich die Intensitäten der beiden Ubergänge  $I_{\pm}$  darstellen als:

$$I_{+} \propto N_{1} - N_{0} \propto \left(r^{2} - r^{1+3\frac{\omega_{q}}{\omega_{0}}(3\cos^{2}\theta - 1)}\right) \cdot \left(r^{1+3\frac{\omega_{q}}{\omega_{0}}(3\cos^{2}\theta - 1)}\right)^{-1}$$
$$I_{-} \propto N_{0} - N_{-1} \propto \left(r^{1+3\frac{\omega_{q}}{\omega_{0}}(3\cos^{2}\theta - 1)} - 1\right) \cdot \left(r^{1+3\frac{\omega_{q}}{\omega_{0}}(3\cos^{2}\theta - 1)}\right)^{-1}.$$

Ebenfalls unter der Näherung aufgrund kleiner  $\omega_q$  folgt:

$$\frac{I_+}{I_-} = \frac{r^2 - r}{r - 1} = r.$$
(3.19)

Der Name Asymmetrieparameter resultiert also daher, dass r das Verhältnis der Übergangsintensitäten der beiden möglichen Übergänge beschreibt.

Zur Berechnung der Polarisation ist die Kenntnis der Übergangsintensitäten, welche proportional zu den Besetzungszahldifferenzen der einzelnen Niveaus sind, erforderlich. Jeder Übergang eines Deuterons leistet einen additiven Beitrag zur Übergangsintensität. Die Intensitätsverhältnisse lassen sich somit direkt durch die Peakhöhen ersetzen. In Anschnitt 3.2 wurde gezeigt, in welcher Weise sich das Deuteronensignal aus den beiden Übergängen zusammensetzt. Bei der Bestimmung der Peakhöhe ist also zu beachten, dass die Höhe des Peaks nur bis zur darunter liegenden Schulter des anderen Überganges gemessen wird (s. Abb. 3.3).



Abbildung 3.3: Polarisationsbestimmung aus den Peakhöhen. Die durch die Schulterbereiche gelegten Geraden sind eine Hilfe für eine schnelle Abschätzung.

Voraussetzung für die Durchführbarkeit der Asymmetriemethode ist, dass die Signale im Gleichgewicht, also nicht während des DNP-Prozesses, aufgenommen wurden. Während der DNP entspricht die Asymmetrie der Signale nicht der Polarisation.



Abbildung 3.4: An die Relaxationsmessung von Probe 4 angefittete Gerade zur Umrechnung zwischen Flächeneinheiten und Polarisation.

Eine weitere Bedingung ist eine über die Probe verteilt homogene Polarisation. Inhomogenitäten in der Polarisation würden zu einer Überbewertung selbiger führen. Diese Problematik entfällt bei der Polarisationsbestimmung über die TE-Methode. Da hier die Signale integral ausgewertet werden, ist das Ergebnis homogenitätsunabhängig. Ein Vergleich beider Methoden hat ergeben, dass die Polarisationswerte im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen [Har02].

#### Polarisationsbestimmung während der DNP

Da die Asymmetriemethode nur zur direkten Polarisationsbestimmung bei im Gleichgewicht aufgenommenen Signalen genutzt werden kann, muss für die Bestimmung der Polarisation während der DNP noch eine Umrechnung vorgenommen werden. Dazu wird die nach der Asymmetriemethode bestimmte Polarisation während des Relaxationsvorganges gegen die Flächeneinheiten der zugehörigen Signale aufgetragen. Mittels linearer Regression wird daran eine Gerade gefittet, deren Steigung den Umrechnungsfaktor von den Flächeneinheiten eines Signals zu dessen Polarisation liefert (Abb 3.4).

In Abbildung 3.4 ist zu erkennen, dass der Graph nicht den gemeinsamen Nullpunkt schneidet. Dies hat seinen Ursprung hauptsächlich in apparativen Ursachen, spielt aber in der anschließenden Umrechnung keine Rolle, da nur die Steigung der Geraden benötigt wird.

In die Genauigkeit der Polarisationsbestimmung über die Asymmetriemethode spielen im wesentlichen drei Fehlerquellen eine Rolle:

- Die Bestimmung der Flächeneinheiten,
- die Bestimmung des Peakverhältnisses aus dem Fit an die Datenpunkte,

#### 3.3. POLARISATIONSBESTIMMUNG

• Fehler in der Bestimmung der Geradensteigung.

Der erste Punkt kann gegenüber den anderen beiden vernachlässigt werden. Der gesamte Fehler bei der oben beschriebenen Polarisationsbestimmung mittels der Asymmetriemethode ist kleiner als 5 %.

28

# Kapitel 4 Das Deuteron als Neutronentarget

Da freie Neutronen instabile Teilchen mit einer Lebensdauer von  $\tau = 886 s$  sind [Pov96], findet man keine in der Natur vorkommende Substanz, die nur aus Neutronen aufgebaut ist. Sollen Streuexperimente an polarisierten Neutronen an einem Festkörpertarget durchgeführt werden, so muss als Targetmaterial auf neutronenhaltige Isotope zurückgegriffen werden. Deuterium eignet sich dafür besonders gut, da eine Vielzahl deuterierter Materialen vorhanden ist, aus denen ein deuteronenund damit neutronenhaltiges Target hergestellt werden kann. Die gemessene Deuteronenpolarisation weicht von der vorhandenen Neutronenpolarisation ab. Dies wird in Abschnitt 4.2 beschrieben und ist beim Einsatz deuteronenhaltiger Materialen als Neutronentarget zu beachten.

### 4.1 Deuterierte Targetmaterialien: Ein Überblick

Einige Materialien, die bislang als deuterierte Festkörpertargets Anwendung gefunden haben, sind z. B.  $ND_3$ , <sup>6</sup>LiD und deuterierte organische Verbindungen wie Alkohole (Butanol) oder Diole (Propandiol).

Um Ammoniak  $(ND_3)$  als Festkörpertarget nutzen zu können, muss das bei Raumtemperatur als Gas vorliegende Material zuerst in einer speziellen Apparatur in Flüssigstickstoff eingefroren und anschließend zur Erzeugung freier Elektronen unter Kryobedingungen bestrahlt werden. Eine Übersicht hierzu findet sich in [Dos84]. Mit dem so erzeugten, strahlendotierten  $ND_3$  wurden maximale Deuteronenpolarisationen von ca. 40 % gemessen. Der Dilutionfaktor beträgt f = 0, 3 für <sup>14</sup> $ND_3$  bzw. f = 0, 286 für <sup>15</sup> $ND_3$ . In den beiden vorkommenden Stickstoff-Isotopen liegt gleichzeitig auch ein Nachteil, da beide einen Spin besitzen und damit im Streuexperiment zu einem entsprechenden Untergrund beitragen.

<sup>6</sup>LiD wurde ebenfalls erfolgreich als Festkörpertargetmaterial, z. B. im COMPASS-Experiment am Cern, eingesetzt [JBa03]. Die aufwändige Herstellung dieses Materials ist unter anderem in [Mei01] und [Goe95] beschrieben. Die Erzeugung der paramagnetischen Elektronen erfolgt hier ebenso durch Bestrahlung. <sup>6</sup>LiD zeichnet sich aus durch den hohen Dilutionfaktor, der fast f = 0, 5 beträgt (die Verunreinigung durch <sup>7</sup>Li beträgt ca. 5%), sowie durch Deuteronenpolarisationen von mehr als 50%. Die Kombination dieser Werte bedingt die für deuterierte Targetmaterialien bislang vorteilhafteste *figure of merit*. Nachteilig sind aber die im Vergleich zu anderen deuterierten Targetmaterialien langen Aufbauzeiten bei der DNP, wodurch ein Wechsel der Polarisationsrichtung im Streuexperiment zeitaufwändig wird.

Organische Verbindungen, die bei Raumtemperatur flüssig sind, wie D-Butanol oder deuteriertes Propandiol, besitzen durch die Möglichkeit der chemischen Dotierung mit bei Raumtemperatur stabilen Radikalen den Vorteil der einfacheren Probenherstellung (Abschnitt 5.3). Durch den beschriebenen einfachen Prozess der Dotierung mit chemischen Radikalen besteht insbesondere die Möglichkeit, die Polarisationseigenschaften in Abhängigkeit von verschiedenen Dotierungen zu untersuchen.

#### 4.1.1 Polarisationsmessungen an chemisch und strahlendotiertem D-Butanol

Im Rahmen von [Har02] wurden unterschiedlich dotierte D-Butanol-Proben auf die durch die unterschiedlichen Radikale erzeugten Polarisationseigenschaften untersucht. Dabei wurden als chemische Dotierung die bis dahin für das polarisierte Target etablierten Radikale EDBA (Radikaltyp: CrV-Komplex) sowie TEMPO und Porphyrexid (Nitroxylgruppe) genutzt, sowie durch Elektronenbestrahlung von bereits in flüssigem Stickstoff eingefrorenem Butanol erzeugte Hydroxyalkylradikale genutzt. Untersuchungen der Magnetfeldabhängigkeit der Maximalpolarisation haben ergeben, dass bei den chemischen Radikalen die Maximalpolarisation bei Magnetfeldern im mittleren Bereich (ca. 2,5 T) liegt, wohingegen bei strahlendotiertem Butanol bei B = 5 T eine Polarisation von 70 % erzielt werden konnte. Anhand von ESR-Messungen im X-Band bei B = 335 mT und Simulationen der ESR-Linienbreite bei B = 2,5T wurde vermutet, dass eine geringere ESR-Linienbreite zu höheren Maximalpolarisationen sowie einer normalen Magnetfeldabhängigkeit der Polarisation führt [Go02b]. In ersten Tests mit dem für das polarisierte Target neuartigen Tritylradikal Finland D36 wurde eine Deuteronenpolarisation von ca. 81 % erreicht (s. Abschnitt 6.2). Das entspricht der höchsten bislang gemessenen Deuteronenpolarisation. Um eine FOM vergleichbar der von <sup>6</sup>LiD zu erreichen, müsste die Deuteronenpolarisation etwa 90% betragen. Durch systematische Untersuchungen soll die dafür optimale Konzentration erreicht werden. Der schon in [Go02a] und [Go02b] erwähnte Zusammenhang zwischen maximaler Polarisation und der ESR-Linienbreite wurde in [Hec04] bei B = 2,5 T experimentell bestätigt. Damit ist auch ein deutlicher Hinweis gegeben, dass die Beschreibung des Polarisationsprozesses in D-Butanol durch die Spintemperatur-Theorie Gültigkeit besitzt.

Radikal	$P_D[\%]$	ESR-Linienb. [mT]
EDBA	26	$12.3 \pm 0.20$
TEMPO	34	$5.25 \pm 0.15$
Porphyrexid	32	$5.20 \pm 0.23$
Hydroxyalkyl	55	$3.10 {\pm} 0.20$

Tabelle 4.1: Die in [Har02] erzielten Deuteronenpolarisationen (B = 2, 5T, gemessen im)Dilutionkryostat,  $T \leq 100 \, mK$ ) in D-Butanol. Die Polarisation nimmt mit abnehmender ESR-Linienbreite (FWHM) zu, [Hec04].

#### 4.2 Der Neutronenspin im Deuteron

Das Deuteron ist zusammengesetzt aus Proton und Neutron, die mit einer Energie von  $B_D = 2,225 MeV$  gebunden sind. Die Summe der magnetischen Momente von Proton und Neutron beträgt  $\mu_p + \mu_n = 0,88 \,\mu_K$ , für das magnetische Moment des Deuterons wurde jedoch  $\mu_D = 0,857 \,\mu_K$  gefunden. Deshalb kann der Deuteronenspin  $S_D = 1$  nicht einfach durch die Addition der Spins und damit der magnetischen Momente von Proton und Neutron erklärt werden. Erst die Beimischung eines Zustandes mit einem Bahndrehimpuls L > 0 liefert den passenden Ansatz. Da wegen der positiven Parität des Deuterons die Beimischung des  ${}^{3}P_{1}$ -Zustandes zum Grundzustand  ${}^{3}S_{1}$  nicht erlaubt ist, muss es sich bei dem zweiten Zustand um den  ${}^{3}D_{1}$ -Zustand handeln. Eine schematische Darstellung des Deuteronenspins als Kombination aus dem Bahndrehimpuls L = 2 und den Spins von Proton und Neutron ist in Abb. 4.1 gezeigt. Durch die Beimischung von L = 2 ist die Wellenfunktion nicht vollkommen kugelsymmetrisch, was zu einer Abweichung im magnetischen Moment führt. Durch unterschiedliche Kernmodelle wurden Beimischungen<sup>1</sup> des D-Zustandes in Größenordnungen von 4% bis 6,5% bestimmt, der Mittelwert liegt bei  $(4, 9\pm 1, 0)$ % [Ron97]. Dies ist beim Einsatz eines polarisierten Deuteronentargets als Neutronentarget in Streuexperimenten zu beachten.



Abbildung 4.1: Die zwei möglichen Zustände  ${}^{3}S_{1}$  (links) und  ${}^{3}D_{1}$  des Deuterons als Kombination der auftretenden Drehimpulse.

Durch Beimischung des D-Zustandes zum S-Zustand und der damit verbundenen Abweichung der Wellenfunktion von der Kugelgestalt wird ein elektrisches Quadrupolmoment von  $Q = 0.283 \, efm^2$  (e = Elementarladung) erzeugt. Dadurch wird die Bestimmung der Deuteronenpolarisation aus NMR-Signalen beeinflusst, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben ist.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>gemeint ist die Wahrscheinlichkeit, das Deuteron in einem der Zustände zu messen.

### 4.3 Neutronenpolarisation im Deuteron

Die möglichen Spinzustände des Deuterons in einem äußeren Magnetfeld sind durch das Triplett

$$|J M_J\rangle = |1 1\rangle, |1 0\rangle, |1 - 1\rangle$$

$$(4.1)$$

gegeben.

Um das Triplett der Spinzustände als Kombination aus dem Bahndrehimpuls L = 2und den Spins von Proton und Neutron beschreiben zu können, müssen zuerst die möglichen Spinzustände  $|S M_s\rangle_S$  von Proton und Neutron betrachtet werden, welche sich darstellen lassen als:

$$|1 1\rangle_{S} = \left|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right\rangle_{p} \left|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right\rangle_{n}$$
  

$$|1 0\rangle_{S} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right\rangle_{p} \left|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right\rangle_{n} + \left|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right\rangle_{p} \left|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right\rangle_{n}\right)$$
(4.2)  

$$|1 - 1\rangle_{S} = \left|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right\rangle_{p} \left|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right\rangle_{n}$$

Somit ergeben sich für den Deuteronenspin aus der Kombination des Bahndrehimpulses L = 2 und Gl. (4.2) die möglichen Zustände

$$\begin{aligned} |1 \ 1\rangle &= \sqrt{\frac{3}{5}} |2 \ 2\rangle |1 - 1\rangle_S - \sqrt{\frac{3}{10}} |2 \ 1\rangle |1 \ 0\rangle_S + \sqrt{\frac{1}{10}} |2 \ 0\rangle |1 \ 1\rangle_S \quad , \\ |1 \ 0\rangle &= \sqrt{\frac{3}{10}} |2 \ 1\rangle |1 - 1\rangle_S - \sqrt{\frac{2}{5}} |2 \ 0\rangle |1 \ 0\rangle_S + \sqrt{\frac{3}{10}} |2 \ - 1\rangle |1 \ 1\rangle_S \quad , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |1 \ - 1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{10}} |2 \ 0\rangle |1 - 1\rangle_S - \sqrt{\frac{3}{10}} |2 \ - 1\rangle |1 \ 0\rangle_S + \sqrt{\frac{3}{5}} |2 \ - 2\rangle |1 \ 1\rangle_S \quad . \end{aligned}$$

Die Quadrate der jeweiligen Clebsch-Gordan-Koeffizienten eines Zustandes geben die Wahrscheinlichkeit an, mit der man in diesem einen bestimmten Spinzustand eines Nukleons findet. Für die drei Zustände ergeben sich folgende Wahrscheinlichkeiten, dass sich das Neutron in einem Spinzustand entgegengesetzt dem des Deuterons befindet:

$$W(|1 1\rangle) = \left(\sqrt{\frac{3}{5}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{3}{10}} * \sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{1}{10}} * 0\right)^2 = 0,75$$
$$W(|1 0\rangle) = \left(\sqrt{\frac{3}{10}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{2}{5}} * \sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{3}{10}} * 0\right)^2 = 0,5$$
$$W(|1 - 1\rangle) = \left(\sqrt{\frac{1}{10}} * 0\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{3}{10}} * \sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{3}{5}}\right)^2 = 0,75$$

Findet man also in einer Probe die Anzahl  $N_1$  der Deuteronen  $|1 1\rangle$ , so befinden sich 4,9% davon im D-Zustand mit 75% der Neutronenspins antiparallel zum Deuteronenspin. Für den  $|1 0\rangle$ -Zustand sind 50% der Neutronen des D-Zustandes antiparallel zum Deuteronenspin ausgerichtet und im  $|1 - 1\rangle$ -Zustand wiederum 75%. Für die Neutronenpolarisation gilt (Gl. (2.11)):

$$P_n = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}} \tag{4.5}$$

Für die Spinzustände des Neutrons ausgedrückt durch die Deuteronenzustände ergibt sich:

$$N_{\underline{1}} = 95, 1\%N_1 + 4, 9\% \cdot 75\%N_{-1} + 4, 9\% \cdot 25\%N_1 + 50\%N_0 \tag{4.6}$$

$$N_{-\frac{1}{2}} = 95,1\% N_{-1} + 4,9\% \cdot 75\% N_1 + 4,9\% \cdot 25\% N_{-1} + 50\% N_0 \qquad (4.7)$$

Durch Einsetzen in Gl. (4.5) erhält man so die gegenüber der Deuteronenpolarisation (Gl. (2.14)) korrigierte Polarisation der Neutronen zu

$$P_n = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}} = 0,9265 \cdot \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} = 0,9265 \cdot P_D$$
(4.8)

Die Neutronenpolarisation in deuterierten Materialen ist also um 7,35 Prozent geringer als die der Deuteronen, d. h. um diesen Wert ist die Deuteronenpolarisation für die Analyse der Streuung an den Targetneutronen zu korrigieren.

### Kapitel 5

## Eigenschaften und Herstellung des Probenmaterials

### 5.1 Eigenschaften von Butanol

Bei deuteriertem Butanol handelt es sich um den einwertigen Alkohol  $C_4D_9OD$ , der in der Natur in vier Konstitutionsisomeren (zwei primäre, ein sekundäres und ein tertiäres) vorkommt. Bedingt durch die unterschiedliche Anordnung der Atome im Molekül unterscheiden sich die Isomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften voneinander. Die Unterschiede zwischen deuteriertem und hydrogenisiertem Butanol sind dabei nicht wesentlich, in der Regel wird hier das deuterierte Material gemeint. Es sollen hier nur einige, für den Einsatz als Targetmaterial wichtige Aspekte besprochen werden, tieferen Einblick liefern u.a. [Har02], [Vol99].

Maßgeblich beeinflusst wird die Struktur der Butanol-Isomere durch die fast vollständige  $sp^3$ -Hybridisierung der Sauerstoff- und Kohlenstoffatomorbitale. Die Bindungen, die diese Atome eingehen, weisen deshalb annähernd eine Tetraederform auf. Dadurch ergibt sich für die ersten drei Isomere eine Anordnung der Kohlenstoffatome in Zickzack-Form, das tertiäre Butanol bildet ein Tetraeder, in dessen Mitte sich ein Kohlenstoffatom befindet, an drei Ecken sitzen  $CD_3$ -Gruppen und an der vierten befindet sich die Hydroxylgruppe. Diese ist in allen Isomeren hauptverant-



Abbildung 5.1: Die vier Butanol-Isomere (im Uhrzeigersinn von oben links): 1-Butanol, 2-Butanol, Iso-Butanol, tert-Butanol. Die an die C-Atome gebundenen Deuterium-Atome sind nicht eingezeichnet.

wortlich für die polaren Eigenschaften des Butanols. Desweiteren bildet sich zwischen dem Sauerstoffatom eines Moleküls und dem Hydroxyl-Wasserstoffatom eines anderen Moleküls eine Wasserstoffbrückenbindung aus, die für den hohen Siedepunkt des Butanols im Vergleich zu Butan verantwortlich ist. Die Eigenschaften aller in

Bindung	Länge $[pm]$	DissEnergie $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	$\Delta EN$	Anteil Ionbindung
C-C	154	348	2,5-2,5=0	0
C-D	109	411	2,5-2,1=0,4	0,07
C-O	143	360	2,5-3,5=-1,0	0,20
O-D	96	465	3,5-2,1=1,4	0,29

Tabelle 5.1: Einige Eigenschaften der Atombindungen im Butanolmolekül [Vol99].  $\Delta EN$  bezeichnet die Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner.

Butanol vorkommenden Bindungen sind in Tabelle 5.1 kurz angegeben.

Im Hinblick auf polarisierte Streuexperimente ist ein Vorteil von Kohlenwasserstoffen wie Butanol, dass außer den zu polarisierenden Deuteronen keine spinbehafteten Kerne vorhanden sind, außer durch Verunreinigungen, verursacht durch das natürliche Isotopengemisch. Den größten Anteil trägt dabei das Kohlenstoffisotop<sup>13</sup>C mit 1,1% Beimischung im natürlichen Isotopenverhältnis, <sup>17</sup>O liegt im natürlichen Verhältnis nur zu 0,04% vor und ist damit vernachlässigbar.

Weiterhin wichtig für den Einsatz in Streuexperimenten ist der Dilutionfaktor f, der das Verhältnis der im Material befindlichen polarisierbaren zur Gesamtzahl der Nukleonen darstellt. Für vollständig deuteriertes Butanol beträgt dieser  $f = \frac{20}{84}$ . Bei nicht vollständiger Deuterierung fällt dieser Wert entsprechend geringer aus. Für das verwendete D-Butanol (1-Butanol) gibt der Hersteller<sup>1</sup> einen Deuterierungsgrad von 99,5 % an.

	1-Butanol	Iso-Butanol	2-Butanol	tert. Butanol
Molmasse $\left[\frac{g}{mol}\right]$		84	4,18	
Sdp. $[^{\circ}C]$	117,5	108,4	99,5	82,2
$\operatorname{Smp}.[^{\circ}C]$	-89,5	-108	-114,7	25,5
Dichte $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	0,92	0,91	0.92	0,89
Dipolmoment [D]	1,66	1,79		1,66
Dielektr. Konstante	17,1 (25° $C$ )	$17,7~(25^{\circ}C)$	$15,8~(25^{\circ}C)$	$10,9~(30^{\circ}C)$
Lösl. in $H_2O[g/l]$	7,9	9,5	12,5	$\infty$
Dilutionfaktor	0,238			

Tabelle 5.2: Einige Eigenschaften von D-Butanol. Die Werte sind aus [Kro79] und [Vol99] entnommen und beziehen sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf Standardbedingungen.

### 5.2 Das Tritylradikal Finland D36

Bereits vor mehr als hundert Jahren wurde das erste Triphenylmethylradikal (kurz: Tritylradikal) von Gomberg als stabiles Radikal erkannt [Gom00]. Das charakteristische Merkmal aller Tritylradikale sind die am zentralen C-Atom des Moleküls befindlichen drei Phenylreste. Dadurch ist das freie Elektron des Radikals stark delokalisiert, also nicht an das zentrale C-Atom gebunden, was die Stabilität, trotz der nicht-planaren Anordnung der Phenylreste, hervorruft [Ehl99]. In seiner hier vorliegenden, in Hinblick auf die Eignung für die DNP entwickelten Form Finland D36 wird das Tritylradikal durch die Summenformel  $C_{40}H_3D_{36}O_6S_{12}$  beschrieben, woraus eine Molmasse des Radikals von  $u = 1036, 9 \frac{g}{mol}$  resultiert.



Abbildung 5.2: Das Tritylradikal Finland D36: Dargestellt ist das freie Elektron als Punkt am zentralen C-Atom.



Abbildung 5.3: Vergleich der schmalen ESR-Linie von Finland D36 mit der des TEMPO-Radikals. Aufgenommen bei T=77 K und B=335 mT.

Das Radikal wurde der Bochumer PT-Gruppe von der schwedischen *GE Healthcare*  $R \ensuremath{\mathcal{C}D}$  *Europe* zur Verfügung gestellt, nachdem in vorangegangenen Arbeiten in der Bochumer PT-Gruppe festgestellt wurde, dass sich die mittels DNP erzielte Polarisation der Deuteronen durch den Einsatz von Radikalen mit schmaler ESR-Linie steigern lässt (s. Abschnitt 4.1.1).

Die ESR-Linienbreite ist mit  $FWHM^2(2,5T) = 1,28 \pm 0,03 mT$  relativ gering (vgl. Abb. 5.3, Tab. 4.1). Das Radikal Finland D36 kommt damit der Forderung der Spintemperatur-Theorie nach (Abschnitt 2.3.2), die Effizienz des DNP-Prozesses ist gegenüber den etablierten chemischen Radikalen verbessert.

#### 5.2.1 Einfluss der Radikalkonzentration auf den Dilutionfaktor

Wie bereits in Gl. (1.6) gezeigt, hat der Dilutionfaktor f Anteil an der Güte eines Festkörpertargets. In Tabelle 5.3 wurde für die angefertigten Proben neben der Konzentration auch der Dilutionfaktor f berechnet. Dazu wurde der gesamte Dilutionfaktor gemäß

$$f = (1 - x) * f_{DBut} + x * f_{FD36} \quad \text{mit } x = \frac{Konz.[G\%]}{100}$$
(5.1)

bestimmt, hierbei ist f der resultierende Dilutionfaktor,  $f_{DBut}$  der Dilutionfaktor von D-Butanol und  $f_{FD36}$  der Dilutionfaktor des Radikals.

Der Dilutionfaktor für dotiertes Material verschlechtert sich von f = 0,238 für reines Butanol auf f = 0,232 für die Probe mit 3,6% Radikalgehalt. Da dies bei der Berechnung einer *figure of merit* zu beachten ist, sind die für die untersuchten Proben berechneten Dilutionfaktoren in Tabelle 5.3 angegeben.

### 5.3 Probenpräparation

Um die Polarisationseigenschaften der Deuteronen in Abhängigkeit von der zugefügten Radikalkonzentration studieren zu können, wurden vier Proben erstellt, deren Konzentration zwischen einem und 3,6 Gewichtsprozent variiert. Letztere Konzentration, die nahe der Löslichkeitsgrenze liegt, entspricht der sogenannten "Standard-Konzentration" von  $2 * 10^{19} e^{-}/g$ , mit der in vielen Festkörper-Targetmaterialien die besten Polarisationsergebnisse erzielt wurden.

Der Präparationsprozess bestand aus zwei wesentlichen Schritten:

Im ersten Schritt wurde das Radikal mit deuteriertem Butanol gemischt. Dazu wurde die einzubringende Radikalmenge auf einer Präzisionswaage (Scaltec SBC32,  $m_{max} = 120 g, m_{min} = 0,01 g, \delta m = 0,1 mg$ ) abgewogen und in ein geeignetes Mischgefäß gefüllt. Dann wurde in dieses Gefäß die erforderliche Butanolmenge gefüllt, um die gewünschte Konzentration zu erreichen. Die beiden Substanzen wurden miteinander verrührt, um das Radikal vollständig im Butanol zu lösen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Full Width Half Maximum

	Konzentration [Gew%]	Spindichte $\left[10^{19} \frac{e^-}{g}\right]$	Dilutionfaktor f
Probe 1	0,98	0,58	0,236
Probe 2	1,96	1,16	0,235
Probe 3	2,98	1,7	0,233
Probe 4	3,6	2,1	0,232

Tabelle 5.3: Eine Übersicht der untersuchten Radikalkonzentrationen. Die Konzentration wurde aus den abgewogenen Mengen berechnet.

Im zweiten Schritt mußte die Lösung eingefroren werden, wozu das Butanol-Radikalgemisch in flüssigen Stickstoff (T=77 K) getropft wurde. Dies geschah mit einer Glasspritze, in die das Butanol aufgezogen wurde, und einer Injektionsnadel vom Durchmesser d=0,45 mm. Durch den geringen Nadeldurchmesser ergaben sich Kügelchen mit einem Kugeldurchmesser von  $d \leq 2,5 mm$ . Da das für die Kühlung durch das umgebende Helium ausschlaggebende Verhältnis von Kugeloberfläche zu Volumen proportional zu  $r^{-1}$  ist, muss der Kugeldurchmesser klein gehalten werden, da die beim DNP-Prozess eingestrahlten Mikrowellen sonst zu einer zu starken Erwärmung des Materials führen. Auf Desoxygenierung wie in [Har02] beschrieben wurde bei der Probenpräparation verzichtet. Für Streuexperimente kann dadurch eine Verbesserung der Reinheit erzeugt werden, bei reinen Polarisationsmessungen spielen die eventuell vorliegenden geringen Sauerstoffanteile keine Rolle, da sie, wenn vorhanden, in allen Proben vergleichbar wären.

#### 5.3.1 Konzentrationsbestimmung durch ESR-Messungen

Mit Hilfe von ESR-Absorptionsmessungen kann die Radikaldichte der angesetzten Proben im Vergleich zu einer Eichprobe bestimmt werden. Üblicherweise wird mit dieser Methode die Dichte der freien Elektronen in strahlendotierten Targetmaterialien bestimmt. Da die Konzentration in Probe 4 nahe der Löslichkeitsgrenze liegt, die durch die geringe Polarität des Butanols relativ niedrig ist, wurde für die untersuchten Proben überprüft, ob die aus den gewogenen Massen bestimmte Radikalkonzentration mit der tatsächlich gelösten übereinstimmt.

Die Messungen wurden am Bochumer X-Band-ESR-Spektrometer durchgeführt. Die Apparatur arbeitet bei Magnetfeldern von ca. 335 mT, woraus sich als einzustrahlende Mikrowellenfrequenz die Elektronenlarmorfrequenz  $\nu_e \simeq 9, 4 \, GHz$  ergibt. Eine Beschreibung der Apparatur findet sich z. B. in [Dah05, Bus05].

Um die Spindichte  $\rho_S$  einer Probe unbekannter Konzentration mittels ESR-Absorptionsmessungen zu bestimmen, muss das differentielle Signal zweimal integriert werden, um den Flächeninhalt, der proportional zur Anzahl der in der Probe enthaltenen Spins ist, zu bestimmen. Da die Konzentration ermittelt werden soll, muss nach dem Wiegen der Probe das Verhältnis der Flächeneinheiten pro Masse  $\left(\frac{FE}{m}\right)$  bestimmt werden. Im Vergleich zu einer Referenzprobe, für die ebenfalls das Verhältnis  $\frac{FE}{m}$  bestimmt wurde, lässt sich die Konzentration einer unbekannten Probe dann ermitteln zu:

$$\rho_{S, Probe} = \rho_{S, Ref} * \frac{\left(\frac{FE}{m} * (\Delta B)^2\right)_{Probe}}{\left(\frac{FE}{m} * (\Delta B)^2\right)_{Ref}}.$$
(5.2)

Das Quadrat des Sweep-Bereiches  $\Delta B$  muss mit den bestimmten Flächeneinheiten multipliziert werden, da die Sensitivität linear mit der Breite des Sweep-Bereiches abnimmt und zweifache Integration daraus einen quadratischen Zusammenhang entstehen lässt.



Abbildung 5.4: ESR-Signal von Finland D36 (Probe 1): oben das differenziell gemessene Signal, unten die integrierte Absorptionslinie.

Für jede Messung wurden jeweils drei oder vier Kugeln des Probenmaterials benutzt. Diese relativ große Menge war nötig, um den Fehler bei der Massenbestimmung zu minimieren. Die Kugeln wurden in einen mit Flüssigstickstoff gefüllten ESR-Dewar gegeben und in den Mikrowellenresonator eingesetzt. Darauf folgend wurde die Apparatur abgestimmt. Dieser Vorgang war mit besonderer Sorgfalt durchzuführen, da die Abstimmung der Apparatur sowie korrekte Probenpositionierung im Resonator großen Einfluss auf den bestimmten Flächeninhalt des Signals haben und somit kleine Fehler in der Abstimmung oder Probenpositionierung schon zu großen Fehlern im Endergebnis führen können. Zur Abstimmung wurde eine Mikrowellenleistung von  $P = 1 \, mW$  benutzt, zur Messung wurde diese auf P = $7\,\mu W$  reduziert. Da das Signal der Proben hoher Konzentration und benötigter Masse eine hohe Amplitude besitzt,

musste durch die Kombination von geringer Leistung und geeignet gewählte Modulationsamplitude gewährleistet werden, dass das Signal der Proben mit höchster Konzentration den Messbereich fast vollständig ausfüllte.

Während aller Messungen wurden die Parameter konstant gehalten, um eine einfache Vergleichbarkeit der gemessenen Signale zu gewährleisten. Lediglich der Sweep-Bereich wurde variiert. Während für die schmale ESR-Linie von Finland D36 ein Sweep-Bereich von 5 mT gewählt wurde, musste für die wesentlich breitere ESR-Linie des TEMPO-Radikals ein Sweep-Bereich von 12,5 mT benutzt werden.

Als Referenz wurden, zur Verbesserung der statistischen Genauigkeit, 20 Proben von TEMPO-dotiertem D-Butanol vermessen. Dazu wurde eine D-Butanol-TEMPO-Lösung der Konzentration  $1, 88 \cdot 10^{19} \frac{e^-}{g}$  wie oben beschrieben hergestellt. Die per Lock-In-Detektion gewonnenen und somit differentiellen Signale (s. Abb. 5.4) wurden zweimal integriert, wobei jedesmal eine Baseline-Korrektur durchgeführt wurde. Zur Massenbestimmung wurde die Probe aus dem ESR-Dewar in ein Sieb, ebenfalls unter flüssigem Stickstoff, geschüttet und von dort in ein Wägegläschen überführt. Nachdem das Gläschen auf die Waage gestellt worden war, dauerte es noch einige Sekunden, bis sich die Massenanzeige stabilisiert hatte, da erst der anhaftende Stickstoff verdampfen musste.

Ebenso wurde mit den Finland D36-dotierten Proben verfahren. Hier wurden nur jeweils 10 Proben vermessen, da die Signifikanz dann bereits vergleichbar zu der durch Wägung gewonnenen Genauigkeit war. Für alle Proben wurden Mittelwert und Standardabweichung bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

	$\rho_S$ gewogen $\left[10^{19} \frac{e^-}{g}\right]$	$\frac{FE}{m} * (\Delta B)^2$	$\rho_S (\text{ESR}) [10^{19} \frac{e^-}{g}]$
Referenz Tempo	1,88	$52,9 \pm 1,6$	
Probe 1	0,57	$94, 3 \pm 1, 0$	$0,59\pm0,01$
Probe 2	1,15	$179, 8 \pm 5, 5$	$1,12\pm0,02$
Probe 3	1,73	$264, 1 \pm 5, 7$	$1,65 \pm 0,04$
Probe 4	2,10	$346, 8 \pm 6, 1$	$2,16 \pm 0,06$

Tabelle 5.4: Vergleich der durch Wiegen und ESR-Messungen ermittelten Spindichten. Die Wiegegenauigkeit wurde für alle Proben auf  $\Delta \rho_S \leq 10^{17} \frac{e^-}{g}$  als obere Grenze abgeschätzt.

Die aus den Wägungen und ESR-Messungen ermittelten Spindichten stimmen für alle Proben gut überein, d. h. in allen Proben ist die eingemischte Radikalmenge vollständig gelöst.

### Kapitel 6

### Polarisationsmessungen

Um die DNP-Eigenschaften der präparierten Proben zu untersuchen, wurden im  ${}^{4}He$ -Kryostaten Messungen durchgeführt, aus deren Verlauf die Maximalpolarisation, die Aufbauzeit (die Zeit, in der die Polarisation auf 1 - 1/e = 63% das Maximalwertes ansteigt) sowie die Relaxationszeit (Zeit bis zum Abfall der Polarisation auf 1/e = 37% nach Abschalten der Mikrowellen) bestimmt wurden.

Als Fitfunktion für die Aufbauzeit und die Maximalpolarisation wurde dabei jeweils eine Funktion

$$P(t) = P_{max} \cdot \left(1 - exp\left(-\frac{t-c}{\tau_{auf}}\right)\right)$$
(6.1)

genutzt. Darin treten neben der maximal erzielten Polarisation  $P_{max}$  die Aufbauzeit  $\tau_{auf}$  und der Parameter c auf. Letzterer berücksichtigt die zu Beginn der Aufbaukurve vorhandene Polarisation (z. B. aus vorherigen DNP-Versuchen). Zur Bestimmung der Relaxationszeit  $\tau_{rel}$  wurde eine Funktion der Form

$$P(t) = a * exp\left(-\frac{t}{\tau_{rel}}\right) \tag{6.2}$$

mit dem Y-Achsenabschnitt a an die Polarisationskurve angefittet.

Bevor die Polarisationsmessungen zur Bestimmung der oben genannten Größen durchgeführt werden konnten, wurden mittels einer Frequenzkurve näherungsweise die optimalen Mikrowellenfrequenzen zur Einstrahlung während der DNP bestimmt. Dazu wurde der Frequenzbereich in der Nähe der Elektronenlarmorfrequenz $\nu_e(B=2,5T) \simeq 70 \, GHz$  in 1 MHz-Schritten im Abstand von sechs Minuten abgefahren.

Aus der Frequenzkurve wurden die ungefähren Lagen der optimalen Mikrowellenfrequenzen für beide Polarisationsrichtungen bestimmt. Diese sind abhängig von der Radikalkonzentration. Für Probe 1 wurde ein Abstand von  $50 \pm 3 MHz$  gemessen, mit zunehmender Radikalkonzentration nahm dieser bis auf  $100 \pm 3 MHz$  für Probe 4 zu.

Nachdem aus der Frequenzkurve die optimalen Mikrowellenfrequenzen bestimmt wurden, konnte mittels DNP bei diesen Frequenzen polarisiert werden. Aus vorangegangenen Messungen ist bekannt, dass sich die optimale Mikrowellenfrequenz mit



Abbildung 6.1: Die Frequenzkurve von Probe 1. Aufgetragen sind die gemessenen Flächeneinheiten gegen die eingestrahlte Mikrowellenfrequenz. Nach deutlichem Überschreiten des Maximums bei ca.  $69.94 \, GHz$  wurde die Kurve abgebrochen.

anwachsender Polarisation geringfügig verschiebt. Deshalb musste bei einem deutlichen Abflachen der Polarisationskurve die Mikrowellenfrequenz geringfügig geändert werden, dieses Feintuning fand im Bereich von  $\pm 3 MHz$  statt.

Versuche, die maximale Polarisation durch eine Verringerung der Mikrowellenleistung bei Messungen im  ${}^{4}He$ -Kryostaten zu verbessern schlugen allesamt fehl. Die Kühlleistung dieses Kryostaten ist ausreichend groß, sodass keine Erwärmung der Probe durch die eingestrahlten Mikrowellen stattfindet. Eventuell würde eine leistungsstärkere Mikrowellendiode zu höheren Polarisationen bei 1 K führen.

### 6.1 Polarisationsmessungen bei 1K

Die vier genannten Proben wurden in dem in Abschnitt 2.4 beschriebenen  ${}^{4}He$ -Verdampferkryostaten vermessen. An Probe 1 wurden NMR-Messungen mit je 500 Sweeps in Abständen von zwei Minuten und bei den anderen drei Proben mit jeweils 200 Sweeps im Abstand einer Minute durchgeführt.

Während der DNP werden die Werte der Thermometerwiderstände durch die eingestrahlten Mikrowellen verfälscht. Deshalb wurde die Temperatur währenddessen über den Druck im Kryostaten kontrolliert, welcher mittels des in Abschnitt 2.4 beschriebenen Frequenzumrichters konstant gehalten werden konnte. Ein Vergleich der über den Dampfdruck des Heliums ermittelten Temperaturen mit den Werten der Kohleschichtwiderstände hat Abweichungen von weniger als 50 mK ergeben.

Für alle Messungen wurde die Polarisationsbestimmung gemäß der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Asymmetriemethode durchgeführt.

In Abbildung 6.2 sind die erreichten Polarisationen in Abhängigkeit von der Radikalkonzentration dargestellt. Die höchste Deuteronenpolarisation wurde dabei in der Probe mit  $1, 2 \cdot 10^{19} \frac{e^-}{g}$  gemessen. Die maximale Polarisation fällt zu deutlich kleineren bzw. größeren Konzentrationen hin ab. Der optimale Bereich der Radikalkonzentration zum Erreichen hoher Polarisationen liegt demnach bei ca.  $1 - 1, 5 \cdot 10^{19} \frac{e^-}{a}$ .



Abbildung 6.2: Die bei T = 1 K erreichte Maximalpolarisation in Abhängigkeit von der Radikalkonzentration. Das Optimum der Spindichte liegt bei ca.  $1, 2 \cdot 10^{19} \frac{e^{-1}}{a}$ .

Die Aufbauzeiten der Polarisation fallen zu größer werdenden Radikalkonzentrationen hin ab, s. Abbildung 6.3. Der Unterschied zwischen Probe 1 mit  $0, 58 \cdot 10^{19} e^-/g$ und Probe 4 mit  $2, 1 \cdot 10^{19} e^-/g$  beträgt dabei eine Größenordnung. Die Proben 2 und 4 zeigen vergleichbare Aufbauzeiten in positiver wie negativer Polarisationsrichtung. Bei Probe 3 hingegen ist die Aufbauzeit in negativer Polarisationsrichtung um 50 % gegenüber der in entgegengesetzter Richtung verkürzt.

Die gleiche Tendenz wie bei den Aufbauzeiten zeigt sich auch bei den Relaxationszeiten. Diese verkürzen sich ebenfalls von 74 Minuten für Probe 1 auf 13 Minuten für Probe 4. Auffällig ist dabei, dass für die Proben 3 und 4 die negative Polarisation schneller relaxiert als die positive Polarisation. Bei Probe 3 beträgt der Unterschied



Abbildung 6.3: Gemessene Aufbauzeiten in Abhängigkeit von der Radikalkonzentration.



Abbildung 6.4: Gemessene Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Radikalkonzentration.

17%, bei Probe 4 handelt es sich um annähernd 40%. In Abbildung 6.4 sind die ermittelten Relaxationszeiten grafisch dargestellt.

Eine Übersicht über alle in den Polarisationsmessungen ermittelten Werte gibt Tabelle 6.1.

Die Aufbauzeiten und die erreichte Maximalpolarisation sind abhängig davon, zu welchem Zeitpunkt die zur DNP eingestrahlte Mikrowellenfrequenz variiert wird. Das ist eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Aufbauzeiten von Probe 3. Ebenso sind die leicht abweichenden Werte von Probe 1 (Abbildung 6.5) wahrscheinlich darauf zurückzuführen. Die Proben 2 bis 4 wurden solange mit veränderten Mikrowellenfrequenzen polarisiert, bis kein Polarisationszuwachs mehr stattfand. Die Temperaturen während der Messungen waren leicht unterschiedlich. Allerdings waren die Unterschiede so klein, dass die ermittelten Werte gut miteinander vergleichbar sind.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Spindichte $\left[10^{19} \frac{e^-}{g}\right]$	0,58	1,16	1,7	2,1
Temperatur $[K]$	1,100	1,070	1,035	1,070
max. Polarisation [%]	8,9	10,2 / -9,5	8,9 / -8,1	7,5 / -6,6
Aufbauzeit $\tau_{auf}[min]$	44	17 / 19	14 / 9	3,9 / 3,7
Relaxationszeit $\tau_{rel}[min]$	74	56 / 55	36 / 30	21,4 / 13

Tabelle 6.1: Ergebnisse der bei T = 1 K durchgeführten Polarisationsmessungen. Für die Proben 2-4 sind die Werte für positive/negative Polarisation dargestellt.

Ein Vergleich der Aufbauzeiten mit TEMPO- und EDBA-dotiertem D-Butanol und strahlendotiertem Material (Tabelle 6.2) zeigt, dass die Aufbauzeiten in trityl-dotiertem D-Butanol von der gleichen Größenordnung (Probe 4) oder größer sind (Proben 1-3). Da die durch das amorph gefrorene Butanol gegebenen Randbedingungen in etwa identisch sind, muss die Ursache für diesen Befund in der Radikaldichte oder den Radikaleigenschaften zu suchen sein.

Radikal	Konz. $[10^{19}e^-/g]$	Temp. $[K]$	Aufbauzeit [min]	Pol. [%]
Hydroxyalkyl	2,1	1,023	4	10,1
TEMPO	1,9	0,995	4,5	
EDBA	6,35	1,27	0,6	8,2
Finland D36	2,1	1,07	3,9	7,5

Tabelle 6.2: Vergleich der Aufbauzeiten und Deuteronenpolarisationen unterschiedlich dotierter Butanolproben bei T = 1 K. Für die TEMPO-dotierte Probe lag kein Wert für die Maximalpolarisation vor. Bei der Finland-dotierten Probe handelt es sich um Probe 4. Die übrigen Daten stammen aus [Har02] und [Gro98].

Die beobachtete Verlängerung der Zeitkonstanten bei Verringerung der Radikalkonzentration ist von anderen Dotierungssubstanzen bekannt. Auffällig ist aber, dass die für maximale Deuteronenpolarisationen optimale Radikalkonzentration geringer ausfällt als bei den "altbekannten" Radikalen.



Abbildung 6.5: Polarisationsaufbau und -relaxation von Probe 1. Der erste Aufbau führt mit einer Aufbauzeit  $\tau_{auf}^+ = 49 \min$  zu einer Polarisation von 8,5%, tabelliert ist der zweite Aufbau mit  $\tau_{auf}^+ = 44 \min$  und einer durch den Fit bestimmten Polarisation von 8,9%. Die Relaxationszeit beträgt  $\tau_{rel} = 74 \min$ .



Abbildung 6.6: Polarisationsaufbau und -relaxation von Probe 2. Die Aufbauzeiten betragen  $\tau_{auf}^+ = 17\,min$  (positiv) und  $\tau_{auf}^- = 19\,min$  (negativ). Die Relaxationszeiten weichen nur um eine Minute voneinander ab:  $\tau_{rel}^+ = 56\,min$ ,  $\tau_{rel}^- = 55\,min$ .



Abbildung 6.7: Polarisationsaufbau und -relaxation von Probe 3. Die Aufbauzeiten betragen  $\tau_{auf}^+ = 14 \min$  und  $\tau_{auf}^- = 9 \min$ . Der Unterschied der Relaxationszeiten ist größer als bei Probe 2, gemessen wurden  $\tau_{rel}^+ = 36 \min$  und  $\tau_{rel}^- = 30 \min$ .



Abbildung 6.8: Polarisationsaufbau und -relaxation von Probe 4. Die Aufbauzeiten betragen  $\tau_{auf}^+ = 3,9 \min$  und  $\tau_{auf}^- = 3,7 \min$ . Als Relaxationszeiten wurden  $\tau_{rel}^+ = 21,4 \min$  und  $\tau_{rel}^- = 13 \min$  ermittelt.

#### 6.2 Polarisationsmessungen im Dilutionkryostaten

Bereits im Jahr 2003 wurden in Bochum drei Proben von Finland D36-dotiertem D-Butanol mit unterschiedlicher Konzentration untersucht, um eine grobe Optimierung des Radikalgehaltes für den Einsatz als Target im GDH-Experiment in Mainz vorzunehmen. Durchgeführt wurden die Messungen im Bochumer  ${}^{3}He/{}^{4}He$ -Dilutionkryostaten, der eine Minimaltemperatur von ca. 80 mK bereitstellt. Während der DNP erhöhte sich die Temperatur durch die eingestrahlten Mikrowellen. Da der zur Temperaturkontrolle genutzte Widerstand durch die Mikrowellen gestört wird, musste eine grobe Bestimmung der Temperatur während der DNP durchgeführt werden, indem der Widerstand direkt nach Abschalten der Mikrowellen ausgelesen wurde. Damit wurden Temperaturen von ca.  $170 \pm 20 \, mK$  während des DNP-Prozesses ermittelt. Alle Messungen wurden bei einem Magnetfeld von B = 2, 5 T durchgeführt. In Tabelle 6.3 sind die erreichten Polarisationen in Abhängigkeit von der Radikalkonzentration aufgeführt.

	Konzentration $10^{19} \frac{e^-}{g}$	pos.Polarisation [%]	neg. Polarisation [%]
Probe I	1	68,9	-72,3
Probe II	1,5	81,5	-75,7
Probe III	2	76,7	-57,6

Tabelle 6.3: Konzentrationsabhängige Maximalpolarisation, gemessen im Dilutionkryostaten. Für beide Polarisationrichtungen wird die maximale Polarisation bei mittlerer Radikalkonzentration erreicht.

Wie in den graphischen Darstellungen 6.9 bis 6.11 zu sehen ist, liegen die Aufbauzeiten bei oben genannten Bedingungen in der Größenordnung von einigen Stunden. Eine exakte Bestimmung der Aufbauzeiten ist nicht ohne weiteres möglich. Der zeitliche Verlauf des Polarisationsaufbaus ist bei Temperaturen im Bereich um 100-200 mK stark von der Variation der Mikrowellenfrequenz abhängig. Der Frequenzbereich, um den die Mikrowellenfrequenz bei Messungen im Dilutionkryostat variiert werden muss, ist allerdings gering und beträgt nur ca. 3 MHz. Die Aufbaukurve der positiven Polarisation in Abb. 6.10 zeigt nach 7,5 und 10,5 Stunden zwei Knicke. Weist eine Aufbaukurve solche Knicke auf, die durch Frequenzvariation und/oder Änderung der Mikrowellenleistung entstehen, so ist ein einfacher Fit der Aufbaukurve (Gl. 6.1) nicht für den gesamten Polarisationsaufbau möglich, die einzelnen Teilstücke weisen aber zum Teil sehr unterschiedliche Aufbauzeiten auf.

Sowohl für positive als auch für negative Polarisation weist Probe II mit  $1, 5 \cdot 10^{19} e^{-}/g$  die höchste Polarisation auf. Die in positiver Richtung gemessene und in Abbildung 6.12 als NMR-Signal dargestellte Polarisation von 81,5% ist dabei die höchste jemals gemessene Deuteronenpolarisation. Die Genauigkeit liegt hier ebenfalls bei 5% relativ. Die zum Ende hin immer geringer werdende Zuwachsrate ist ein Hinweis darauf, dass die Probe annähernd auspolarisiert ist. Trotz Veränderung der Parameter Frequenz und Mikrowellenleistung konnte kein signifikanter Polarisationszuwachs mehr erzielt werden. Gleiches gilt für die Proben I und III, deren Polarisationsvorgang aber in positiver (I) bzw. negativer (III) Richtung frühzeitig abgebrochen wurde.

Da die in diesem Abschnitt beschriebenen Proben für den Einsatz als Frozen Spin Target (s. Abschnitt 6.2.1) genutzt werden sollten, wurde die Relaxation nur bei Feldern von B = 0, 64T gemessen. Allerdings wurden dafür nicht wie in Abschnitt 6.1 Relaxationskurven genommen, sondern nach dem Polarisationsaufbau wurden die Mikrowellen abgeschaltet und das Feld für einige Zeit heruntergefahren, so dass die Deuteronen bei niedrigerem Feld relaxieren konnten. Dann wurde das Feld wieder auf 2,5 T erhöht und erneut die Polarisation gemessen. Daraus konnten für Probe I Relaxationszeiten in der Größenordnung von einigen hundert Stunden abgeschätzt werden. Von den beiden anderen Proben wurden keine Relaxationszeiten gemessen.



Abbildung 6.9: Der Polarisationsaufbau von Probe I  $(1 \cdot 10^{19} e^{-}/g)$  im Dilutionkryostaten bei B = 2,5T.



Abbildung 6.10: Der Polarisationsaufbau von Probe II  $(1,5\cdot 10^{19}e^-/g)$ im Dilutionkryostaten bei $B=2,5\,T.$ 



Abbildung 6.11: Der Polarisationsaufbau von Probe III  $(2 \cdot 10^{19} e^-/g)$  im Dilutionkryostaten bei B = 2, 5 T.



Abbildung 6.12: Ein NMR-Signal mit P = 81,5% Deuteronenpolarisation, gemessen bei B = 2,5T im Dilutionkryostaten in Finland D36-dotiertem D-Butanol. Dies entspricht der größten gemessenen Deuteronenpolarisation.

#### 6.2.1 Einsatz im GDH-Experiment

Nach den im vorigen Abschnitt beschriebenen erfolgreichen Tests im Bochumer PT-Labor wurde eine mit Finland D36 dotierte Butanolprobe, deren Konzentration Probe II entspricht, im GDH-Experiment am MAMI<sup>1</sup> in Mainz eingesetzt. Diese wurde bei einer abschließenden Messperiode erfolgreich als Ersatz für das vorab eingesetzte Porphyrexid-dotierte D-Butanol genutzt. Der Name des Experimentes stammt von der Gerasimov-Drell-Hearn Summenregel. Zur Überprüfung selbiger werden am GDH-Experiment zirkular polarisierte Photonen an einem polarisierten Festkörpertarget gestreut. Eine auf das Target ausgerichtete Beschreibung findet sich in [Roh03].

Das polarisierte Target des GDH-Experimentes wird als *Frozen spin* Target betrieben. Um die gewünschten hohen Deuteronenpolarisationen zu erreichen, wird dabei ein supraleitender Magnet hoher Feldstärke verwendet. Dieser überdeckt einen großen Raumwinkelbereich um das Target, sodass ungestörte Teilchendetektion stark eingeschränkt ist. Weiterhin werden die Bahnen von geladenen Teilchen durch das hohe Magnetfeld stark beeinflusst. Um diese Probleme zu umgehen, wird der starke Polarisationsmagnet nach der Polarisation entfernt und ein Magnetfeld geringerer Stärke durch eine in den Polarisationskryostaten integrierte Haltespule bereitgestellt. Dadurch wird die oben genannte Problematik umgangen.

 $<sup>^{1}</sup>$ MAinzer MIkrotron

Wie beschrieben wurde die Probe ebenfalls bei B = 2,5T polarisiert, der Kryostat lieferte eine Temperatur von  $T \simeq 75 \, mK$  im Frozen Spin Mode. Abbildung 6.13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Polarisation über eine Zeit von ca. 360 h, also 15 Tagen. Der Aufbau der Polarisation wurde bei den oben genannten Parametern durchgeführt. Nachdem eine Polarisation von  $\geq 70\%$  aufgebaut worden war, wurde jeweils in den Frozen Spin Mode gewechselt, dazu wurde durch die interne Haltespule ein Magnetfeld von B = 0, 64T erzeugt. Jeweils nach ca. 2 Tagen musste erneut dynamisch polarisiert werden, die Polarisation fiel in diesem Zeitraum auf knapp weniger als 60% ab. Daraus wurde eine Relaxationszeit  $\tau_{rel} \simeq 230 \, h$  abgeschätzt. Der Vergleich mit der ebenfalls im GDH-Experiment eingesetzten und in Abbildung 6.13 in ihrem Polarisationsverlauf dargestellten Porphyrexid-dotierten Butanolprobe zeigt, dass die durchschnittliche Polarisation der Finland-dotierten Probe mehr als doppelt so groß ist.



Abbildung 6.13: Zeitlicher Verlauf der Deuteronenpolarisation im Finland D36-dotierten D-Butanol-Target des GDH-Experimentes. Die durchschnittliche Polarisation während der Messperiode lag bei über 60 %. Darunter ist der Verlauf der Polarisation eines Porphyrexiddotierten D-Butanol-Targets dargestellt, das in vorangegangenen Messungen eingesetzt wurde. Die durchschnittliche Polarisation lag für diese Probe unter 30 %. Durch die mehr als doppelt so hohe durchschnittliche Polarisation wurde die FOM um mehr als einen Faktor vier verbessert, da die Targetpolarisation hier quadratisch eingeht.

## Kapitel 7

### Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Auswahl eines Materials für ein polarisiertes Festkörpertarget sind die maßgeblichen Faktoren eine hohe erreichbare Nukleonenpolarisation und ein hoher Dilutionfaktor. Für Frozen Spin Experimente sind weiterhin lange Relaxationszeiten erstrebenswert.

Im Jahr 2003 wurden im Bochumer PT-Labor erste Tests an deuteriertem Butanol, das mit dem Trityl-Radikal Finland D36 dotiert war, im Dilutionkryostaten bei B = 2,5T und  $T \leq 200mK$  durchgeführt. Dabei wurde in einer mit  $1,5 \cdot 10^{19}e^{-}/g$ dotierten Probe eine Deuteronenpolarisation von 81,5% gemessen, s. Abschnitt 6.2. Dies ist weltweit die höchste bislang gemessene Deuteronenpolarisation. Daraus resultiert die für ein polarisiertes Festkörpertarget aus D-Butanol beste *figure of merit*.

Zur weiteren Optimierung der Polarisationseigenschaften wurden in der vorliegenden Arbeit Polarisationsmessungen an Proben, deren Radikalkonzentration zwischen  $0, 6 \cdot 10^{19} e^-/g$  und  $2, 1 \cdot 10^{19} e^-/g$  lag, bei B = 2, 5 T und T = 1 K durchgeführt und mit den im Dilutionkryostaten erzielten Ergebnisse verglichen.

Bei T = 1 K wurde die maximale Deuteronenpolarisation von 10,2% in der mit  $1, 2 \cdot 10^{19} e^-/g$  dotierten Probe gemessen. Das ist nur etwa die Hälfte der für andere Radikale üblichen Standardkonzentration. Sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Konzentrationen hin nimmt die erreichte Polarisation deutlich ab.

Die Aufbauzeiten der Polarisation nehmen mit zunehmender Radikalkonzentration ab. Die Änderung zwischen den Proben mit minimaler bzw. maximaler untersuchter Spindichte beträgt dabei eine Größenordnung.

Vergleichbar ist auch das Verhalten der Relaxationszeiten, diese nehmen ebenfalls mit zunehmender Konzentration ab. Bei der Änderung zwischen Konzentrationsunterund Obergrenze handelt es sich dabei um einen Faktor fünf. Auffällig dabei ist, dass für höher werdende Konzentrationen ein sich vergrößernder Unterschied zwischen den Relaxationszeiten für positive und negative Polarisationsrichtung auftritt.

Wie oben erwähnt wurde im Dilutionkryostaten bei B = 2,5T und Temperaturen unter 200 mK in einer mit  $1, 5 \cdot 10^{19} e^{-}/g$  dotierten Butanolprobe eine Deuteronenpolarisation von 81,5% gemessen. Zu kleineren und größeren Konzentrationen fällt die Maximalpolarisation ebenfalls ab.

Die Aufbauzeiten können aus den im Abschnitt 6.2 erwähnten Gründen nicht so exakt durch einen Fit bestimmt werden wie bei Messungen bei 1 K/2, 5 T. An den auspolarisierten Kurven konnten aber Aufbauzeiten kleiner als 10 Stunden abgeschätzt werden.

Nach den erfolgreichen Tests im Bochumer PT-Labor wurde eine Probe mit einer Radikalkonzentration von 1,  $5 \cdot 10^{19} e^-/g$  im GDH-Experiment am MAMI in Mainz als polarisiertes Target genutzt. Dabei wurden im Frozen Spin Mode bei 75 mK/0, 64T Relaxationszeiten von ca. 230 Stunden ermittelt. Das Targetmaterial hat dort seine Eignung erfolgreich bewiesen.

Erwartungsgemäß nehmen die Zeitkonstanten der Polarisation mit abnehmender Radikalkonzentration zu. Dieses Verhalten ist von anderen Radikalen bekannt. Die Tatsache, dass die höchste Deuteronenpolarisation bei deutlich geringerer Radikalkonzentration als von anderen Radikalen bekannt, erreicht wurde, ist dagegen ungewöhnlich und unverstanden. Bei zunehmender Radikalkonzentration treten unterschiedliche Relaxationszeiten für positive und negative Polarisation auf. Dieses Verhalten wurde auch in vielen anderen Targetmaterialien unterschiedlicher Dotierung beobachtet. Bislang gibt es dafür keine befriedigende und schlüssige Erklärung.

Für einige der bislang etablierten chemischen Dotierungssubstanzen für Butanol wurde im Rahmen der Arbeit [Har02] die Magnetfeldabhängigkeit der maximalen Deuteronenpolarisation im Dilutionkryostaten untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass aufgrund der Radikaleigenschaften die maximale Deuteronenpolarisation nicht grundsätzlich durch Erhöhung des Magnetfeldes gesteigert werden kann, sondern dass diese ab einem bestimmten, vom jeweiligen Radikal abhängigen, Magnetfeld wieder abfällt. Für das Radikal Finland D36 muss die Magnetfeldabhängigkeit der Polarisation noch untersucht werden. Die schmale ESR-Linie lässt hier noch eine Steigerung der maximalen Deuteronenpolarisation durch eine Erhöhung des Magnetfeldes erwarten.

Ebenfalls sollte noch eine feiner abgestufte Untersuchung der optimalen Radikalkonzentration durchgeführt werden. Die bislang im Dilutionkryostaten als optimal angesehene Radikalkonzentration liegt nur geringfügig höher als die bei 1 K ermittelte. Allgemein hat sich gezeigt, dass bei tieferen Temperaturen geringfügig höhere Konzentrationen optimale Polarisation liefern. Dadurch wird der Bereich für folgende Untersuchungen stark eingegrenzt.

Die bislang für deuterierte Targetmaterialien beste figure of merit wurde in  ${}^{6}LiD$  gemessen. Um ein deuteriertes Butanoltarget ähnlicher Güte zu erhalten, muss eine Deuteronenpolarisation von 90% erreicht werden. Eine Möglichkeit, diesen Wert zu erreichen, besteht in einer Polarisationsmessung im Dilutionkryostaten des COMPASS-Experimentes am CERN. Dort stehen tiefere Temperaturen bei höherer Kühlleistung als an der Bochumer Apparatur zur Verfügung, so dass die erwähnte Deuteronenpolarisation von 90% im Bereich des Möglichen liegt.

# Abbildungsverzeichnis

$2.1 \\ 2.2$	Darstellung der möglichen Ausrichtungen eines Drehimpulses mit $l = 2$ . Schematische Darstellung der Energieaufspaltung im Magnetfeld für	9
2.3 2.4 2.5 2.6	Spin-1/2- und Spin-1-Teilchen $\ldots$ Verlauf der TE-Polarisation für Elektronen, Protonen und Deuteronen Gekoppelte Zustände von Elektron und Proton im äußeren Magnetfeld Besetzungszahlverteilungen der elektronischen Zeeman-Niveuas $\ldots$ . Blockdiagramm des <sup>4</sup> <i>He</i> -Kryostatsystems <i>SOPHIE</i> $\ldots$	11 12 14 17 18
3.1 3.2 3.3	Aufspaltung der Energieniveaus von Deuteronen für $\theta=0$ und $\theta=\pi/2$ Simuliertes Deuteronensignal mit Beiträgen der einzelnen Bindungen Polarisationsbestimmung aus den Übergangsintensitäten (Asymme-	21 22
3.4	triemethode)	25 26
4.1	Die zwei möglichen Zustände ${}^{3}S_{1}$ und ${}^{3}D_{1}$ des Deuterons	31
$5.1 \\ 5.2 \\ 5.3 \\ 5.4$	Die vier Butanol-Isomere	35 37 37 40
6.1 6.2	Frequenzkurve von Probe 1	44 45
6.3 6.4	Gemessene Aufbauzeiten in Abhängigkeit von der Radikalkonzentra- tion	46
0.4	zentration.	46
0.0 6.6	Polarisationsaufbau und -relaxation von Probe 1	48
0.0	Polarisationsaufbau und -relaxation von Probe 2	40
6.8	Polarisationsaufbau und -relaxation von Probe 4	40
6.9	Aufbaukurve von Probe I im Dilutionkryostaten	50
6.10	Aufbaukurve von Probe II im Dilutionkryostaten	51
6.11	Aufbaukurve von Probe III im Dilutionkryostaten	51
6.12	NMR-Signal mit $P = 81,5\%$ Deuteronenpolarisation	52
6.13	Polarisationsverlauf des GDH-Targets	53

# Tabellenverzeichnis

4.1	Deuteronenpolarisationen in D-Butanol	31
5.1	Eigenschaften der Atombindungen im Butanolmolekül	36
5.2	Eigenschaften von D-Butanol	36
5.3	Übersicht der untersuchten Radikalkonzentrationen	39
5.4	Vergleich der durch Wiegen und ESR-Messungen ermittelten Radi-	
	kalkonzentrationen	41
6.1	Übersicht über die bei $T=1K$ erzielten Polarisationsergebnisse	47
6.2	Vergleich der Aufbauzeiten unterschiedlich dotierter Butanolproben	
	bei $T = 1 K \dots \dots$	47
6.3	Konzentrationsabhängige Maximalpolarisation im Dilutionkryostaten	49

### Literaturverzeichnis

- [AgG78] A. Abragam, M. Goldmann, Rep. Prog. Phys. <u>41</u> (1978) 395
- [AbG82] A. Abragam, M. Goldmann, Nuclear Magnetism: Order and Disorder, Clarendon Press, Oxford (1982)
- [JBa03] J. Ball et al., First results of the large COMPASS <sup>6</sup>LiD polarized target, Nucl. Instr. and Methods A498 (2003)
- [Bus05] D. Buschert, X-Band-ESR-Spektroskopie polarisierbarer Targetmaterialien bei tiefen Temperaturen, Diplomarbeit, Bochum (2005)
- [Dah05] J. C. Dahmen, Eine ESR-Apparatur zur Untersuchung von Radikalen in polarisierten Festkörpertargets, Diplomarbeit, Bochum (2005)
- [Dos84] R. Dostert, Dynamic Nuclear Polarization Studies in irradiated Ammonia at 1 K, Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Workshop on Polarized Target Materials and Techniques (1984), 33
- [deB76] W. de Boer, J. Low Temp. Phys. <u>22</u> (1976) 773
- [Dem00] W. Demtröder, Experimentalphysik 3, Springer (2000)
- [Dul96] C. Dulya, The Polarisation of Deuterons in Butanol and of Nitrogen Nuclei in Ammonia, University of California, Los Angeles (1996)
- [Ehl99] Ehlers, Chemie, Kurzlehrbuch, Dt. Apothekerverlag, Stuttgart (1999)
- [Gom00] J. Gomberg, Am. Soc. 22 (1900) 757
- [Goe95] St. Goertz, Dynamische Kernspin-Polarisation strahlendotierter Lithiumwasserstoffe und deren Verhalten im intensiven Elektronenstrahl, Dissertation, Bonn (1995)
- [Go02b] St. Goertz, Spintemperatur und magnetische Resonanz verdünnter elektronischer Systeme - Ein Weg zur Optimierung polarisierbarer Festkörper-Targetmaterialien, Habilitation, Bochum (2002)
- [Go02a] St. Goertz, W.Meyer, G.Reicherz, Polarized H,D, and <sup>3</sup>He Targets for Particle Physics Experiments, Progr. in Part. and Nucl. Physics 49 (2002) 403-489
- [Goe04] St. Goertz et al., Highest polarizations in deuterated compounds, Nucl. Instr. and Methods A 526 (2004)

- [Gol70] M. Goldmann, Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford University Press (1970)
- [Gro98] M. Große-Stoltenberg, Untersuchung der magnetfeldabhängigen dynamischen Kernspin-Polarisation von chemisch dotiertem deuterisierten Butanol, Diplomarbeit, Bochum (1998)
- [Har97] J. Harmsen, Ein <sup>4</sup>*He*-Verdampfer-Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets, Diplomarbeit, Bochum (1997)
- [Har02] J. Harmsen, Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Butanol- $d_{10}$ als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente, Dissertation Bochum (2002)
- [Hec04] J. Heckmann, Elektronenspinresonanz polarisierbarer Festkörper-Targetmaterialien bei 2,5 T, Dissertation, Bochum (2004)
- [Hon67] A. Honig, Phys. Rev. Lett 19 (1967) 1009
- [Kad75] V. Kadansky, Photoproduktion negativer Pionen an einem polarisierten Neutronentarget, Dissertation, Bonn (1975)
- [Kro79] H. Kropf in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Alkohole I, Thieme-Verlag Stuttgart (1979)
- [MaK85] T. Mayer-Kuckuck, Atomphysik, Teubner Verlag Stuttgart (1985)
- [Mei01] A. Meier,  ${}^{6}LiD$  für das Polarisierte Target des COMPASS-Experiments, Dissertation, Bochum (2001)
- [Pov96] Bogdan Povh, Teilchen und Kerne, Springer (1996)
- [Rei94] G. Reicherz, Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets, Dissertation, Bonn, (1994)
- [Roh03] C. Rohloff, Entwicklung polarisierter Targets zur Messung der Gerasimov-Drell-Hearn-Summenregel an ELSA, Dissertation, Bonn (2003)
- [Ron97] O. A. Rondon, Phys. Rev. <u>C60</u> (1997), 1
- [Sli90] C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer (1990)
- [Vol99] K. Vollhardt, N. Schore, Organische Chemie, Wiley-VCH (1999)

# Danksagung

Zuletzt noch ein Dank an all die Menschen, die mich beim Verfassen dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Werner Meyer für die Ermöglichung dieser Arbeit und die fachliche Unterstützung.

Mein Dank gilt auch Dr. Gerhard Reicherz für die umfassende Unterstützung im Labor und bei der Datenbearbeitung.

Sehr geholfen haben mir auch die Anregungen zur Gestaltung dieser Arbeit durch Dr. Jörg Heckmann und Dipl. Phys. Christian Heß.

Auch Eric, Fabian und Patrick sei für manche Hilfe, und sei es eine Tasse Kaffee, gedankt.

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern, deren Unterstützung mir immer gewiss war und ist.

Mein letzter Dank gilt meiner Freundin Martina, die mich stets aufgebaut und unterstützt hat.

Schön, dass Du da bist.