Entwicklung einer CW-NMR Apparatur zur Bestimmung der Polarisation in Festkörpertargets

Diplomarbeit

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

> von Jens Joachim Philipp aus Herne

> > 8. Dezember 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einle	eitung	1				
	1.1	Messung an polarisierten Targets	3				
		1.1.1 Polarisationsmessing	4				
2	Kern	ispinpolarisation	5				
	2.1	Drehimpuls und magnetisches Moment	5				
		2.1.1 Allgemeines zum Drehimpuls	5				
		2.1.2 Magnetisches Moment	6				
		2.1.3 Elektronenspin, Kernspin und magnetisches Kernmoment	6				
	2.2	Spin im äußeren Magnetfeld	8				
		2.2.1 Präzession	8				
		2.2.2 Der Zeeman-Effekt	8				
	2.3	Kernspinpolarisation	9				
		2.3.1 Natürliche Polarisation	10				
		2.3.2 Dynamische Nukleonenpolarisation	12				
3	Kernmagnetische Resonanz 17						
	3.1	Das Prinzip der kernmagnetischen Resonanz	17				
		3.1.1 Magnetisierung	18				
	3.2	Die Bloch-Gleichungen	18				
		3.2.1 Bloch-Gleichungen im mitrotierenden Bezugssystem	20				
	3.3	NMR-Methoden	21				
		3.3.1 CW-NMR-Experiment	22				
		3.3.2 Linienform	25				
		3.3.3 Linienform bei Quadrupoleffekten	26				
4	Die	CW-NMR Apparatur	29				
	4.1	Der experimentelle Aufbau	29				
	4.2	NMR-System	30				
		4.2.1 DC-Kompensationskarte und Parabelkompensation	33				
		4.2.2 Komponenten des HF-Teils	36				
5	Test	messung	39				
	5.1	Rahmenbedingungen	39				
	5.2	Darstellung der Signale	39				
6	Zusa	ammenfassung	45				
Lit	eratu	rverzeichnis	51				

kapitel 1

Einleitung

Schon aus der Antike ist überliefert, dass sich die Menschen mit der Suche nach der Antwort auf die Frage 'Woraus besteht die Materie?' beschäftigen. So war es z.B. Demokrit, der im fünften Jahrhundert vor Christus die Vermutung äußerte, dass die Welt und damit die Materie aus unteilbaren Teilchen, den Atomen¹, besteht. Mit dem Modell dieses unteilbaren Teilchens beginnend, entwickelte sich dann aber erst in der Neuzeit ein detailliertes Modell des Atoms und seiner Bestandteile. Denn das Atom ist doch nicht unteilbar, so wie es Demokrit vermutete. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts war es John Dalton, der die Idee des Atoms wieder aufgriff, indem er aus seinen Beobachtungen folgerte, dass bei den konstanten Mengenverhältnissen bei chemischen Reaktionen immer eine bestimmte Anzahl von Atomen miteinander reagiert. Im Laufe der Zeit wurde von verschiedenen Personen das Atommodell immer weiter entwickelt, dennoch sind bis heute noch nicht alle Einzelheiten der Zusammensetzung der Materie geklärt. So war es 1906 Ernest Rutherford, der durch seine Experimente zum Atommodell entdeckte, dass Atome nicht massiv sind, sondern aus einem Kern und einer Hülle bestehen. Etwas später entdeckte er in seinen Experimenten das Proton. Aus dem rutherfordschen Atommodell entwickelte Nils Bohr das Schalenmodell der Atome (1913), bei dem sich die Elektronen auf bestimmten Bahnen um den Kern bewegen, wie bei Planeten, die um die Sonne kreisen. Im Jahr 1932 entdeckte James Chadwick das Neutron und zeitgleich entwickelte Werner Heisenberg die Nukleonen²-Theorie. 1964 konnte Murray Gell-Mann in einer Blasenkammer eine große Anzahl von bisher unsichtbaren Teilchen sichtbar machen. Diese Teilchen standen im Widerspruch zur bis dato anerkannten Physik. Gell-Mann postulierte aus seinen Beobachtungen Grundbausteine, aus denen die Nukleonen bestehen. Diese sind die Quarks.

So ist es das Interesse der Teilchenphysik, die elementaren Bestandteile der Materie und die Wechselwirkungen, denen sie unterliegen, zu beschreiben.

Nach dem etablierten Standardmodell der Teilchenphysik besteht die Materie aus sechs *Quarks*, sechs *Leptonen* und deren jeweiligen Antiteilchen. Man unterscheidet die Quarks anhand ihrer *Flavours* up (u), down (d), charm (c), strange (s), top (t) und bottom (b). Diese lassen sich in drei Familien oder Generationen einteilen:

$$\left(\begin{array}{c} u\\ d\end{array}\right), \quad \left(\begin{array}{c} c\\ s\end{array}\right), \quad \left(\begin{array}{c} t\\ b\end{array}\right)$$

¹ griechisch a-tomos = unteilbar

² Nukleonen sind die Bestandteile des Atomkerns

Die Quarks u,c und t tragen die Ladung $q = \frac{2}{3}e$ und die Quarks d, s und b tragen die Ladung $q = -\frac{1}{3}e$. Zwischen den Teilchen gibt es fundamentale Wechselwirkungen³, die durch die Vektorbosonen vermittelt werden. Das bei der starken Wechselwirkung vermittelnde Teilchen ist das Gluon⁴. Dieses koppelt an eine weitere Eigenschaft der Quarks, die Farbladung (rot, grün und blau), und bildet die hadronische Materie. Dabei unterscheidet man zwischen den Baryonen, die aus drei Quarks (qqq) bestehen, und den Mesonen, die aus Quark-Antiquark-Paaren (qq) bestehen. Die Quarks gehören zu den Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen. Das hat eine Überprüfung der Callan-Gross-Beziehung gezeigt. Mit der Entdeckung der Hyperfeinstruktur, die auf der Wechselwirkung des magnetischen Moments der Hüllenelektronen mit dem des Kerns beruht, wurden Protonen und Neutronen als Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen identifiziert. Sie zählen somit, wie auch die Quarks und Elektronen, zu den Fermionen, den Teilchen mit einem halbzahligen Spin. Die Teilchenfamilie, deren intrinsischer Drehimpuls ganzzahlig ist werden Bosonen genannt.

Um nun ein genaueres Bild von der Struktur der Nukleonen zu bekommen, werden Sonden benötigt, die diese Struktur auflösen können. Dies geschieht durch Streuexperimente an Teilchenbeschleunigern. Wie beim Mikroskopieren hängt auch bei den Streuexperimenten das Auflösungsvermögen von der eingestrahlten Wellenlänge ab. Mit der Erhöhung der Energie des Strahls und der damit verbundenen Verkleinerung der Wellenlänge gemäß der *de Broglie*-Beziehung $\lambda = h/p$ (mit dem Planck'schen Wikrungsquantum *h* und dem Impuls *p*) konnte man immer kleinere Strukturen auflösen.

Schon in frühen Streuexperimenten zeigte sich, dass weder Protonen noch Neutronen der Forderung für einen g-Faktor von g = 2 für *Dirac*-Teilchen gehorchen. Dies bedeutet das Protonen und Neutronen keine punktförmigen Teilchen sind und dementsprechend eine Substruktur aufweisen. Zudem wurde bei dem nach außen elektrisch neutralem Neutron ein Ladungsradius, der zwar sehr gering aber dennoch größer Null ist, nachgewiesen. Diese Hinweise deuten darauf, dass die Nukleonen aus weiteren Konstituenten bestehen, die als die vorher bereits postulierten elementaren Quarks identifiziert wurden.

Die Quantenzahlen der Nukleonen werden durch die Valenzquarks festgelegt. Dabei bilden zwei up-Quarks und ein down-Quark ein Proton und ein up-Quark und zwei down-Quarks ein Neutron. Neben den Valenzquarks gibt es im Nukleon noch die Seequarks. Dabei handelt es sich um virtuelle Quark-Antiquark-Paare, die im Mittel aber keinen Einfluss auf die Quantenzahlen haben. Zusätzlich zu den Valenz- und Seequarks sind Gluonen ein weiterer Bestandteil der Substruktur des Nukleons.

Mit Beginn der Doppelpolarisationsexperimente, das sind Experimente, bei denen der Strahl und das Target polarisiert sind, war es möglich, der Spinstruktur des Nukleons auf den Grund zu gehen. Nach dem Standardmodell galt, dass sich der Spin des Nukleons nur aus den Spins der Valenzquarks zusammensetzte. So kam es zur 'Spinkrise', als in den 80er Jahren des vorherigen Jahrhunderts am CERN⁵ das EMC⁶-Experiment durchgeführt wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass die Quarks nur einen Bruchteil des Gesamtspins des Nukleons ausmachten. Darauf folgten weitere

³ die starke, die schwache, die elektromagnetische Wechselwirkung und die Gravitation. Jedoch spielt Gravitation in der Teilchenphysik nur eine untergeordnete Rolle.

⁴ vom englischen glue = Leim

^{5 &}lt;u>C</u>ounseil <u>E</u>uropéen pour la <u>R</u>echerche <u>N</u>ucléaire

^{6 &}lt;u>European Muon Collaboration</u>

Experimente (SMC⁷ am CERN, E142 und E143 am SLAC⁸ sowie HERMES⁹ am DESY¹⁰), die den Anteil der Quarks an dem Gesamtspin auf 30% eingrenzten. Der restliche Anteil muss durch Beitäge der Gluonen ΔG und den Bahndrehimpulsen $\langle L_z \rangle$ der Konstituenten geliefert werden. Die Summe dieser Beiträge ergeben den Gesamtnukleonenspin:

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

Die Berücksichtigung der Quarkanteile beschränkt sich auf die Anteile der up-, downund strange-Quarks, da die Erzeugungswahrscheinlichkeit der schweren Quarks als Seequarks vernachlässigbar klein ist. Das Ziel moderner tiefinelastischer Doppelpolarisationsexperimente, wie z.B. COMPASS¹¹ am CERN, ist es die Summanden aus Gl. (1.1) zu bestimmen.

Eine Möglichkeit für Doppelpolarisatiosexperimente ist die Streuung eines polarisierten Strahls an einem ortsfesten polarisierten Target. Dabei unterscheidet zwischen gasförmigen und festen Targets. Ein Festkörpertarget hat den Vorteil, dass aufgrund der höheren Dichte auch bei geringen Strahlintensitäten große Luminositäten erreicht werden können.

1.1 Messung an polarisierten Targets

Die Bestimmung der Zählratenasymmetrie A_z ist vorrangig bei polarisierten Streuexperimenten. Dabei wird die Differenz zwischen den Reaktionen bzw. Zählraten mit parallelen Spins (N_+) und denen mit antiparallelen Spins (N_-) gebildet und über die Gesamtzahl der Ereignisse normiert.

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

Um daraus nun die physikalische Zählratenasymmetrie zu bekommen, muss das Ergebnis aus Gleichung (1.2) noch korrigiert werden. Die Korrekturen kommen daher, dass weder der Strahl noch das Target vollständig polarisiert sind. Zusätzlich zu den Polarisationswerten von Strahl (P_S) und Target (P_T) kommt noch ein weiterer Term hinzu, der *Dilutionfaktor f*. Dieser gibt das Verhältnis der polarisierbaren Nukleonen zu der Gesamtzahl der Nukleonen im Targetmaterial an. Daraus ergibt sich für die physikalische Asymmetrie:

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

Der statistische Fehler der Zählratenasymmetrie ist umgekehrt proportional zur Wurzel aller Ereignisse $(N_+ + N_-)$ und damit auch umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Messzeit t. Unter der Annahme, dass der statistische Fehler hauptsächlich aus der Bestimmung der Zählratenasymmetrie kommt und die anderen Größen

^{7 &}lt;u>Spin Muon C</u>ollaboration

^{8 &}lt;u>Stanfort Linear Accelerator Center</u>

^{9 &}lt;u>HER</u>A <u>Me</u>asurement of <u>Spin</u>

^{10 &}lt;u>D</u>eutsches <u>E</u>lektronen Synchrotron

^{11 &}lt;u>Common Muon Proton Apparatus for Structure and Spectroscopy</u>

vernachlässigt werden können, ergibt sich:

$$\Delta A \approx \frac{1}{P_S \cdot P_T \cdot f} \cdot \Delta A_z \propto \frac{1}{P_S \cdot P_T \cdot f} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}.$$
(1.4)

Daraus erhält man die Messzeit t,
die benötigt wird, um eine gewünschte Signifikanz zu erreichen:

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

Die Targetpolarisation kann durch ein geeignetes Targetmaterial und den Dilutionfaktor optimiert werden. Dabei wird die Güte eines polarisierten Festkörpertargets durch die sogenannte *figure of merrit* (FOM) ausgedrückt:

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

Dabei beeinflussen, zusätzlich zur Targetpolarisation und zum Dilutionfaktor, noch die Dichte (ρ) des Targetmaterials sowie der Füllfaktor (κ) den Gütefaktor. Die letzten drei Faktoren sind also die, die man beeinflussen kann, um die Güte zu erhöhen.

1.1.1 Polarisationsmessung

Diese kurze Ausführung über Kernbestandteile und über die Optimierung der Targetmaterialien soll verdeutlichen, dass es erforderlich ist, eine geeignetes Mittel zur Polarisationsbestimmung zu haben. Zum Einen ist es wichtig für die Auswertung der Doppelpolarisatiosexperimente die exakte Polarisation zu bestimmen und zum Anderen im Bereich der Targetmaterialforschung, um anhand der Polarisationswerte des Materials zum bestimmen, ob es sich dabei um ein geeignetes oder verbessertes Material handelt. Diese wird mit Hilfe der *kernmagnetischen Resonanz* bestimmt. Das hierfür genutzte Verfahren der *continuous wave* NMR, dass ein probates Mittel zur Bestimmung der Polarisation in Festkörpertargets, da diese mit geringer Hochfrequenzleistung arbeitet und die Polarisation nicht zerstört wird, wird in dieser Arbeit beschrieben. Demgegenüber steht die gepulste NMR, die bei den meisten anderen Anwendungen (z.B. Strukturanalyse in der (Bio-)Chemie oder als bildgebenes Verfahren in der Medizin) verwendet wird. Die Vorteile bei der gepulsten NMR sind eine bessere Auflösung und die Einsatzmöglichkeit bei Raumtemperatur. Jedoch werden durch die Pulse Teile der Polarisation zerstört.

kapitel 2

Kernspinpolarisation

Um auf den Begriff der Kernspinpolarisation (im Bezug auf das polarisierte Target) einzugehen werden vorab ein paar kurze Erläuterungen zu den magnetischen Eigenschaften spinbehafteter Teilchen gemacht.

2.1 Drehimpuls und magnetisches Moment

2.1.1 Allgemeines zum Drehimpuls

In der Quantenmechanik lassen sich Drehimpulszustände durch zwei Quantenzahlen eindeutig beschreiben. Zum Einen durch die Drehimpulsquantenzahl j^1 für die Größe und zum Anderen durch die magnetische Quantenzahl m_j für die erlaubten Orientierungen im Bezug auf eine Vorzugsrichtung. Die Drehimpulsquantenzahl kann entweder nur ganzzahlige (0,1,2,...) oder halbzahlige $(\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},...)$ Werte annehmen. Um die absolute Größe also den Betrag des Drehimpulses zu bekommen wendet man den Drehimpulsoperator \hat{J}^2 an:

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

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

Teilchen mit Eigendrehimpuls oder Spin werden oft als Spin-1-Teilchen bzw. Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen bezeichnet. Diese Bezeichnung bezieht sich jedoch auf die Quantenzahl jbzw. auf die maximale z-Komponente des Spins. Denn wie man aus Gleichung 2.2 erkennen kann wird der Betrag des Drehimpulses nie ganz- oder halbzahlig.



Abbildung 2.1: Orientierungsmöglichkeiten für einen Drehimpuls mit j = 2

Die magnetische Quantenzahl m_j gibt, wie bereits erwähnt, den Anteil des Drehimpulses in eine bestimmte Vorzugsrichtung an. Diese ist in der Regel durch ein äußeres Magnetfeld und entlang der positiven z-Achse gegeben. Um die Eigenwertgleichung

¹ Mit dem Buchstaben j ist ein allgemeiner Drehimplulszustand gemeint. Er steht stellvertretend für s (Elektronenspin),l (Bahndrehimpuls) und I (Kernspin)

zu erhalten wendet man den Operator \hat{J}_z an:

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

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

Die magnetische Quantenzahl m_j ist also die Drehimpulskomponente in z-Richtung in Einheiten von \hbar . Auch m_j kann (aufgrund der Richtungsquantelung) nur ganz- oder halbzahlige Werte annehmen. Der Wert j (-j) stellt die Obergrenze (Untergrenze) für m_j dar. Daraus ergibt sich der Wertebereich:

$$m_j = (-j,...,j)$$
 mit $\Delta m_j = \pm 1 \Rightarrow$ Anzahl der Zustände $= (2j+1)$

2.1.2 Magnetisches Moment

Betrachtet man die Bewegung des Elektrons auf einer Kreisbahn im klassischen Bild, ist diese mit einem Kreisstrom I verbunden, aus dem sich das magnetische Moment $\vec{\mu}$ ergibt.

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

sowie $L = |\vec{r} \times \vec{p}| = m\omega r^2$
und $A = \pi r^2 = \frac{\pi L}{m\omega}$
 $\Rightarrow \qquad \vec{\mu} = I \cdot \vec{A} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}$
(2.5)

Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ ist also proportional zum Drehimpuls \vec{L} .



Abbildung 2.2: Veranschaulichung des magnetischen Momentes des kreisende Elektrons

2.1.3 Elektronenspin, Kernspin und magnetisches Kernmoment

Der Spin von Elektronen und Atomkernen ist zunächst ein experimentelles Faktum und die Ergebnisse aus dem vorangegangenen Abschnitt lassen sich im Allgemeinen nicht in die Quantenmechanik übertragen. Im Falle des Bahndrehimpulses \vec{l} ergibt eine quantenmechanische Rechnung dennoch das in Gl. 2.5 hergeleitete klassische Ergebnis. Jedoch gibt es zum Elektronenspin kein klassisches Analogon. Aber auch hier ist anzunehmen, dass das magnetische Moment proportional zum entsprechenden Drehimpuls, dem Spin \vec{s} , ist. Um das magnetische Moment $\vec{\mu}_s$ nun in der Form

 $\vec{\mu}_s = \text{const} \cdot \vec{s}$ zu schreiben, bedarf es einer experimentellen Bestimmung der hier auftretenden Proportionalitätskonstanten. Die etablierte Darstellung lautet:

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

mit
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$
 (Bohr'sche Magneton) (2.7)

und
$$\gamma_s = \frac{|\vec{\mu}_s|}{|\vec{s}|} = \frac{g_s \mu_B}{\hbar}$$
 (gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons). (2.8)

Die Abweichung des quantenmechanischen Verhaltens einer kreisenden Ladung von der klassischen Vorstellung wird hier durch den Landè-Faktor g_s beschrieben, der auch einfach nur *g*-Faktor genannt wird. Die experimentellen Bestimmungen des *g*-Faktors ergaben $g_s = 2,0023$. Es ist auch möglich, den Wert für g_s aus der Dirac-Theorie abzuleiten. Hierbei ergibt sich dann $g_s = 2$. Diese Abweichung lässt sich dadurch erklären, dass in der Dirac-Gleichung keine Effekte der Quantenelektrodynamik berücksichtigt werden. Durch die Berücksichtigung solcher Effekte wie z.B. Erzeugung und Vernichtung von Photonen und Elektron-Positron-Paaren liefern Theorie und Experiment übereinstimmende Werte.

Anders als bei den Elektronen lassen sich die Eigenschaften von Protonen und Neutronen nicht aus der Dirac-Theorie herleiten. Da die Elektronen als punktförmige Teilchen angesehen werden können, lassen sie sich mit der Dirac-Theorie vereinbaren. Die Nukleonen jedoch besitzen eine Substruktur, die berücksichtigt werden muss. Ihr Gesamtspin setzt sich aus Spins und Bahndrehimpulsen der Gluonen, Valenz- und Seequarks zusammen. Über die genaue Zusammensetzung weiß man noch zuwenig um genaue theoretische Vorhersagen über das magnetische Moment der Nukleonen zu machen. Aus diesem Grunde ist man auf experimentelle Aussagen angewiesen. In Analogie zum Bohr'schen Magneton ist das Kernmagneton definiert:

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} \tag{2.9}$$

Das magnetische Moment eines ungebundenen Protons mit dem Spin $I = \frac{1}{2}$ ergibt sich dann wie folgt:

$$\vec{\mu}_I = g_K \frac{e}{2m_p} \vec{s} = g\mu_K \frac{\vec{I}}{\hbar} \tag{2.10}$$

Unter dem Begriff des magnetischen Momentes μ versteht man die maximale z-Komponente des Vektors $\vec{\mu}$ in Einheiten von μ_K^{-2} .

$$\mu = \frac{\max(\mu_z)}{\mu_K} \tag{2.11}$$

Die experimentell bestimmten g-Faktoren und die zugehörigen magnetischen Momente einiger ausgewählter Teilchen lauten wie folgt:

2 vgl. \hbar im Fall des Drehimpulses

Teilchen	g-Faktor	Magneton $\mu_i \left[\frac{J}{T} \right]$
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	$\mu_D = \mu_K$

Tabelle 2.1: Übersicht über g-Faktor und Magneton

2.2 Spin im äußeren Magnetfeld

2.2.1 Präzession

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

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \tag{2.12}$$

Das magnetische Moment vollzieht dabei eine Präzessionsbewegung um die Richtung des äußeren Magnetfeldes. Dabei gilt im Allgemeinen:

$$|\vec{T}| = |\dot{\vec{L}}| = \frac{d\vec{L}}{dt} \tag{2.13}$$

$$= L\sin\theta \frac{d\phi}{dt} \tag{2.14}$$

Für die Präzessionsfrequenz (Larmorfrequenz) gilt dann:

$$|\vec{T}| = |\vec{\mu}|B\sin\theta \quad \Rightarrow \quad L\omega_L = |\vec{\mu}|B \tag{2.15}$$

$$\Leftrightarrow \quad \omega_L = \frac{|\vec{\mu}|B}{|\vec{L}|} = \gamma B = \frac{g\mu_{B,K}}{\hbar}B \tag{2.16}$$

Dabei ist die Stellung des Spins zum Magnetfeld ohne Bedeutung für die Larmorfrequenz. Für Kerne, bei denen Kernspin und magnetisches Moment parallel zueinander stehen (g > 0), verläuft die Präzessionsbewegung in negativer Richtung. Das bedeutet, dass der Vektor der Larmorfrequenz und der des Magnetfeldes in entgegengesetzte Richtungen zeigen.

2.2.2 Der Zeeman-Effekt

Befindet sich ein Teilchen mit magnetischem Moment in einem statischen äußeren Magnetfeld, so ändert sich durch die Wechselwirkung des magnetischen Moments mit dem B-Feld die potentielle Energie. Allgemein lässt sich schreiben:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{2.17}$$

Für das Elektron (Elektronenspin \vec{s}) ergibt sich:

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{s} \cdot \vec{B} = g_s \mu_B m_s B = m_s \hbar \omega_e \tag{2.18}$$

Ebenso gilt für Nukleonen (Kernspin \vec{I}):

$$E = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B} = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{B} = -g_I \mu_K m_I B = -m_I \hbar \omega_N \tag{2.19}$$

Dabei sind ω_e und ω_N die Elektron- bzw. Nukleon-Larmorfrequenz.

Wie man an den Gleichungen (2.18) und (2.19) erkennen kann ist die Energie abhängig von m. Diese Abhängigkeit führt dazu, dass sich ein Energieniveau in entsprechend viele einzelne Unterniveaus aufspaltet, wenn man die Probe in ein Magnetfeld bringt. Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarter Energieniveaus lässt sich durch

$$\Delta E = \hbar \omega_L = g \mu_{B,K} B \tag{2.20}$$

angeben. Um Übergänge zwischen den Niveaus anzuregen, bestrahlt man die Probe mit Photonen dieser Energie.

In Tabelle (2.2) sind einige Teilchen bzw. Isotope zusammen mit den behandelten Werten aufgeführt. Es wird darin und auch im folgenden die Abkürzung $\hat{\mu}$ mit

$$\hat{\mu} := g\mu_{B,K} = \gamma\hbar = \frac{\hbar\omega_L}{B} \tag{2.21}$$

verwendet, da der Term $g\mu_{B,K}$ relativ häufig auftaucht.

\parallel Teilchen	J	$g = \gamma \frac{\hbar}{\mu_{B,K}}$	$\hat{\mu} = g\mu_{B,K} \left[\frac{J}{T}\right]$	$\frac{\nu_L}{B} = \frac{\hat{\mu}}{h} \left[\frac{MHz}{T}\right]$	$\nu_L(2,5T) [MHz]$
e^{-}	1/2	2,00232	$1,8570 \cdot 10^{-23}$	$28{,}025\cdot10^3$	$70{,}061\cdot10^3$
p	1/2	5,58569	$28,2123 \cdot 10^{-27}$	42,577	106,4
d	1	0,85744	$4,33078 \cdot 10^{-27}$	6,5359	16,3
⁶ Li	1	0,82205	$4,14203 \cdot 10^{-27}$	6,2661	15,7
^{7}Li	3/2	2,17096	$10,9651 \cdot 10^{-27}$	$16{,}5482$	41,4
^{13}C	1/2	1,40482	$7,0955 \cdot 10^{-27}$	10,7083	26,8
^{14}N	1	0,40376	$2,03932 \cdot 10^{-27}$	3,0777	7,69
^{15}N	1/2	-0,56638	$-2,86069 \cdot 10^{-27}$	4,3172	10,8

Tabelle 2.2: Übersicht über Spin, *g*-Faktor, magnetisches Moment und Larmorfrequenz einzelner Teilchen. Der *g*-Faktor des Elektrons ist positiv definiert, obwohl Spin und magnetisches Moment antiparallel stehen. Beim Isotop ${}^{15}N$ wird dies durch das Minuszeichen zum Ausdruck gebracht.

2.3 Kernspinpolarisation

Kernspinpolarisation ist die Ausrichtung des Kernspins bezüglich einer vorgegebenen Richtung. Diese kann z.B. parallel oder antiparallel zum äußeren Magnetfeld sein. Die Richtung des Magnetfeldes definiert dabei die Vorzugsrichtung, die im Allgemeinen die z-Richtung des Koordinatensystems darstellt. Bei der Betrachtung einer makroskopische Probe, ist deren (Vektor-)Polarisation P_z definiert als:

$$P_z := \frac{\langle I_z \rangle}{I} = \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu \mu_k} \tag{2.22}$$

Betrachtet man nun ein Ensemble von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, so berechnet sich die Polarisation aus den Besetzungszahlen N_x der Zeemanniveaus wie folgt:

$$P_{z} = \frac{\langle I_{z} \rangle}{I} = \frac{N_{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} + N_{-\frac{1}{2}} \cdot (-\frac{1}{2})}{\frac{1}{2}(N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}})} = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}}$$
(2.23)

Entsprechendes gilt für ein Spin-1-System:

$$P_z = \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} \tag{2.24}$$

Die Polarisation bezeichnet also die Differenz der Zustände dividiert durch die Gesamtzahl der Teilchen.

2.3.1 Natürliche Polarisation

Im thermischen Gleichgewicht sind die verschiedenen Zeemanniveaus gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt. Betrachtet man ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System einer makroskopischen Probe aus N Teilchen, so ergeben sich zwei Besetzungszahlen. N_+ für Teilchen mit $m = +\frac{1}{2}$ und N_- für Teilchen mit $m = -\frac{1}{2}$. Die Verteilung lautet dann:

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{\hat{\mu}B}{kT}} \quad \text{mit} \quad \hat{\mu} = g\mu_{B,K}$$
(2.25)

Die TE³-Polarisation dieses Systems ergibt sich dann unter Verwendung von Gl.(2.23) zu:

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}} = \frac{e^{\frac{\hat{\mu}B}{2kT}} - e^{-\frac{\hat{\mu}B}{2kT}}}{e^{\frac{\hat{\mu}B}{2kT}} + e^{-\frac{\hat{\mu}B}{2kT}}} = \tanh\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)$$
(2.26)

Allgemein kann man für die Vektor
polarisation eines Teilchenensembles mit beliebigem Spin
 ${\cal J}$ schreiben:

$$P_J = \frac{1}{J} \frac{\sum\limits_{m=-J}^{J} m e^{\frac{m\hat{\mu}B}{kT}}}{\sum\limits_{m=-J}^{J} e^{\frac{m\hat{\mu}B}{kT}}} = \mathcal{B}_J \left(J \frac{\hat{\mu}B}{kT} \right) = \mathcal{B}_J(x)$$
(2.27)

Die neue Größe \mathcal{B}_J , die hier auftritt, ist die Brillouin-Funktion. Sie lautet im allgemeinen Fall für ein beliebiges Spin-*J*-Teilchen:

$$\mathcal{B}_J(x) := \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth\left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right)x\right] - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$
(2.28)

Aus diesem Ansatz ergibt sich der Spezialfall für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen (Gl.(2.26)). Ebenso ergibt sich daraus der Fall für Spin-1-Teilchen, z.B. Deuteronen:

$$P_{1} = \frac{N_{1} - N_{-1}}{N_{1} + N_{0} + N_{-1}} = \mathcal{B}_{1}\left(\frac{\hat{\mu}B}{kT}\right) = \frac{4\tanh\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)}{3 + \tanh^{2}\left(\frac{\hat{\mu}B}{2kT}\right)}$$
(2.29)

³ Thermal Equilibrium (thermisches Gleichgewicht)



Abbildung 2.3: Verlauf der TE-Polarisation von Elektronen, Protonen und Deuteronen in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Gleichungen (2.26) und (2.29) zeigen, dass der Betrag der natürlichen Polarisation durch die Feldstärke des äußeren Magnetfeldes B und durch die Temperatur T bestimmt ist. In Abbildung 2.3 ist der Verlauf der TE-Polarisation verschiedener Teilchensorten bei unterschiedlichen Magnetfeldern als Funktion der Temperatur dargestellt. Anhand des Verlaufs der TE-Polarisation des Elektrons sieht man, dass die Elektronen schon durch relativ geringen apparativen Aufwand (z.B. T = 1Kund B = 2.5T) hohe Polarisationen erreichen können ($P_e = 93\%$). Die Protonenund Deuteronenpolarisation bei diesen Bedingungen sind jedoch gering $(P_p = 0.26\%)$ und $P_d = 0.05\%$). Um auch hier höhere TE-Polarisationen zu erreichen, müsste man zu tieferen Temperaturen $(T \approx 10mK)$ und gleichzeitig zu höheren Magnetfeldern $(B \approx 20T)$ gehen. Bei dieser Brute-Force⁴ Methode ließen sich Protonenpolarisationen von $P_p = 96,7\%$ bzw. Deuteronenpolarisationen von $P_d = 39,3$ erreichen (vgl. [Hon67]). Zusätzlich zum Problem des apparativen Aufwandes kommen noch hohe Aufbauzeiten der Polarisation hinzu, die bei diesen Temperaturen entstehen (Tage bis Wochen). Dieser Umstand macht diese Methode für Streuexperimente nicht praktikabel, da sich eine Umkehrung der Polarisationsrichtung zur Minimierung des statistischen Fehlers nicht anbietet und zu viel Zeit in Anspruch nähme. Ein weiteres Problem ist die geringe Kühlleistung solcher Kryostate mit extrem tiefen Temperaturen, so dass die Strahlintensität bei Streuexperimenten sehr gering sein müsste. Eine verlängerte Messzeit wäre die Folge.

Eine andere Möglichkeit, hohe Nukleonenpolarisationen zu erreichen, wird im nächsten Abschnitt beschrieben. Diese Art der Polarisation wird *dynamische Nukleonenpolari*-

^{4 &#}x27;rohe Gewalt'

sation, oder kurz DNP, genannt.

2.3.2 Dynamische Nukleonenpolarisation

Elektronen sind aufgrund ihres vergleichsweise großen magnetischen Momentes relativ leicht zu polarisieren (z.B. B = 2,5T und $T = 1K \Rightarrow P_e = 93\%$). Dieser Umstand wird bei der dynamischen Nukleonenpolarisation verwendet, indem man die hohe Elektronenpolarisation durch Einstrahlen geeigneter Mikrowellenfrequenzen auf die Nukleonen überträgt. In nichtmetallischen Molekülen und Festkörpern sind die Elektronen jedoch paarweise⁵ gebunden, so dass der Gesamtspin verschwindet. Um DNP zu betreiben benötigt man also ungepaarte, paramagnetische Elektronen, die durch verschiedene Verfahren in die diamagnetischen Materialien eingebracht werden können. Zum Einen durch Strahlenschädigung mittels ionisierender Strahlen und zum Anderen durch die Beigabe von chemischen Radikalen. Es hat sich gezeigt, dass eine Elektronenkonzentration⁶ in der Größenordnung von $10^{19}e^{-}/cm^{3}$ optimal ist. Der folgende Abschnitt beschreibt die DNP mit einem relativ einfachen Modell, dem *Solid State Effect* (SSE). Anschließend folgt eine kurze Darstellung der *Spintemperatur Theorie*, oder auch '*Equal Spintemperature Theorie*' (EST).

Der Solid State Effect

Betrachtet man nun ein freies Elektron und einen Kern mit Spin 1/2 im äußeren Magnetfeld, so bildet jeder Spin zwei Zeemanniveaus aus. Befinden sich nun Kern und Elektron nah beieinander, treten sie in Wechselwirkung miteinander, bei der Elektron- und Kernspin aneinander koppeln und sich ein Vier-Niveau-System mit $s_z = \pm \frac{1}{2}$ und $I_z = \pm \frac{1}{2}$ bildet, wie es in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Durch eine ausschließliche Betrachtung des Zeemananteils, bei gleichzeitiger Vernachlässigung des Dipol-Dipol-Wechselwirkungsanteils kann man durch das Einstrahlen

lässigung des Dipol-Dipol-Wechselwirkungsanteils, kann man durch das Einstrahlen von Mikrowellen mit geeigneter Frequenz nur die erlaubten Übergänge ($\Delta s_z = \pm 1$ und $\Delta I_z = \pm 1$) erzeugen. Aber um das hier dargestellte System korrekt zu beschreiben, muss die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron berücksichtigt werden. Für die Energiezustände ergibt sich damit:

$$\mathcal{H} \simeq \omega_e s_z - \omega_N I_z + c s_z I_+ + c^* s_z I_- \quad \text{mit} \quad c \sim \frac{\mu_B \mu_K}{r^3} \tag{2.30}$$

Die ersten beiden Terme beschreiben die Zeeman-Aufspaltung. Die letzten beiden Terme beschreiben die mit den Auf- und Absteigeoperatoren I_{\pm} ausgedrückte Dipol-Dipol-Wechselwirkung und r bezeichnet den Abstand zwischen Kern und Elektron. Bei der Berücksichtigung des Wechselwirkungsanteils bewirken Auf- und Absteigeoperator zusammen mit s_z in Gleichung (2.30) eine Mischung der alten Zustände. Die hier neu entstandenen gestörten Zustände $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle$ und $|d\rangle$ sind nun Mischungen der Spineigenzustände, wie in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Man kann die durch die Kopplung hervorgerufenen Zustände störungstheoretisch behandeln. In erster Ordnung

⁵ Die abgeschlossenen Schalen eines Atoms sind so aufgefüllt, dass sich in jedem Zustand zwei Elektronen mit antiparallelem Spin befinden, deren Spins zu einem Gesamtspin von Null koppeln. Die ungebundenen Elektronen der äußeren Schale bilden dann aber bei dem Aufbau von Molekülen Elektronenpaare, deren Spins zu einem Gesamtspin von Null koppeln

⁶ auch als Spindichte bezeichnet



Abbildung 2.4: Darstellung der vier Zustände von Elektron und Nukleon im äußeren Feld. Durch Einstrahlung von Mikrowellen geeigneter Frequenz lasse sich nun 'verbotene' Übergänge anregen. Die schnelle Relaxationszeit des Elektrons führt zu einer Überbesetzung eines Spinzustandes des Nukleons

erhält man:

$$\begin{split} |m_s,m_I\rangle_g &= p|m_s,m_I\rangle_0 + q \ |m_s,m_I \pm 1\rangle \\ |a\rangle &= p|\uparrow, \Downarrow\rangle \quad -q^*|\uparrow, \Uparrow\rangle \\ |b\rangle &= p|\uparrow, \Uparrow\rangle \quad +q \ |\uparrow, \Downarrow\rangle \\ |c\rangle &= p|\downarrow, \Downarrow\rangle \quad +q^*|\downarrow, \Uparrow\rangle \\ |d\rangle &= p|\downarrow, \Uparrow\rangle \quad -q \ |\downarrow, \Downarrow\rangle \end{split}$$

Dabei gilt $p^2 + q^2 = 1$ und q, der Mischungskoeffizient, liegt in der Größenordnung von:

$$|q| = \frac{c}{\hbar\omega_N} \simeq \frac{B_s}{B_0} \approx 10^{-4}$$

Dies führt dazu, dass nun nicht nur die Übergänge mit $\Delta s_z = \pm 1$ möglich sind, sondern auch 'verbotene' Übergänge, bei denen Elektronen- und Nukleonenspinflip gleichzeitig stattfinden. Diese lassen sich durch die Einstrahlung von Mikrowellen geeigneter Frequenz($\omega_{\pm} = \omega_e \mp \omega_N$) anregen. Dabei sind die Wahrscheinlichkeiten der 'verbotenen' Übergänge im Vergleich zu denen der 'erlaubten' Übergänge um $|q|^2$ untersetzt. Durch die eingestrahlten Mikrowellen ist eine Überbesetzung eines Nukleonenzustand möglich. Da die Relaxationszeit der Elektronen T_{1e} sehr kurz ist (sie liegt im Bereich einiger Millisekunden) stehen die Elektronen sofort zur Polarisierung weiterer Nukleonen zur Verfügung. Die Relaxationszeit der Nukleonen T_{1N} hingegen liegt im Bereich einiger Minuten. Dadurch lässt sich nun ein Zustand bzw. Energieniveau überbesetzen (siehe Abb. 2.4). Diese Überbesetzung entspricht dann der Polarisation⁷. Die Nukleonenpolarisation ist durch $|q|^2 \propto r^{-6}$ beschränkt auf die unmittelbare Umgebung der paramagnetischen Zentren. Jedoch wird die lokale Nukleonenpolarisation durch Spindiffusion auf die von den paramagnetischen Zentren weiter entfernten Nukleonen übertragen. Bei der Spindiffusion wird ein Kern I_1 durch DNP 'umgeklappt'. Relaxiert dieser nun in seinen Ausgangszustand, so besteht die Möglichkeit, dass er dabei einen anderen Kern ${\cal I}_2$ über Dipol-Dipol Wechselwirkung mit 'umklappt'. I_1 könnte nun durch DNP wieder in den gewünschten Spinzustand gebracht werden. Bei I_2 hingegen, der von mehreren Kernen umgeben ist, besteht eine größere Wahrscheinlichkeit, dass dieser einen Nachbarn 'umklappt' anstatt mit I_1 wieder in Wechselwirkung zu treten. Theoretisch könnte so eine Polarisation erreicht werden, die nahe der Elektronenpolarisation liegt. Jedoch wirken diesem Polarisationsprozess mehrere Relaxationmechanismen entgegen, so dass die Maximalpolarisation niedriger als die Elektronenpolarisation ist. Diese Relaxationsmechanismen laufen hauptsächlich über paramagnetische Zentren ab [AbG78]. Es gilt also ein Optimum der Konzentration von paramagnetischen Zentren, also Radikalen, zu finden, dass einerseits dynamische Polarisation gut stattfinden kann, aber andererseits der negative Einfluss durch Relaxationsprozesse nicht zu stark wird.

Zusätzlich zu dem hier beschriebenen *resolved SSE*, bei dem die ESR⁸-Linienbreite deutlich kleiner als die Protonenlarmorfrequenz ist, gibt es noch den *unresolved* oder *differential SSE*. Dieser tritt auf, wenn das für die ESR-Lininbreite nicht zutrifft. Die Übergangsfrequenzen der Spin-Spin-Wechselwirkung sind also nicht klar separierbar. Dann findet eine Überlappung der Übergangsfrequenzen statt und es ist nicht mehr möglich in diesem Bereich einzelne Zustände selektiv anzuregen, ohne gleichzeitig konkurrierende Übergänge zu induzieren.

Targetmaterialien, wie Alkohole, Ammoniak oder Lithiumhydrid zeigen ein durch den SSE nicht erklärbares Polarisatiosverhalten. Bei diesen Materialien zeigt sich, dass die Mikrowellenfrequenz stark vom Material abhängt und sich bei wachsender Polarisation der Elektronenlarmorfrequenz ω_e immer mehr annähert. Nach dem Prinzip des SSE sind die Mikrowellenfrequenzen immer um den Betrag der Kernlarmorfrequenz gößer oder kleiner als die Elektronenlarmorfrequenz. Ein weiterer beobachtbarer Effekt ist, dass während der Einstrahlung der Mikrowellen alle spinbehafteten Teilchen gleich aufpolarisieren, aber nach Abschalten der Mikrowellen unabhängig voneinander relaxieren. Mit der Equal Spin Temperature Theorie lassen sich diese von dem SSE abweichenden Phänomene beschreiben.

Spintemperatur Theorie, Thermal Mixing

Bei der EST handelt es sich um eine thermodynamische Behandlung der DNP. Sie betrachtet neben den bereits beschriebenen Mechanismen auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Die Folge aus dieser Wechselwirkung ist, dass sich die Zeemannieveaus in quasi-kontinuierliche Bänder der Energiebreite Δ^9 aufspaltet, die nun berücksichtigt werden. Gemäß der Thermodynamik werden diesen Bändern nun Energiereservoirs zugeordnet und diesen eine Temperatur. Die Wechselwirkungsenergie des Dipolreservoirs entspricht der Temperatur T_{SS} , hervorgerufen durch die Spin-Spin-Wechselwikung der Elektronen untereinander, und

⁷ Bei der Einstrahlung mit der Frequenz $\omega_+ = \omega_e - \omega_N$ kann man positiv polarisieren und bei $\omega_- = \omega_e + \omega_N$ negativ

 $^{8 \}quad \underline{E} lektronen \underline{spinr} esonanz$

⁹ auch als Dipolbreite bezeichnet

beschreibt die räumliche Verteilung der Elektronenspins in den Zeemanbändern. Dem entsprechend sind T_{Ze} und T_{ZN} die Temperaturen, die aus der Zeemanwechselwirkung der Elektronen und der Kern-Zeeman-Wechselwirkung hervorgehen. Im thermischen Gleichgewicht sind alle Temperaturen gleich der Gittertemperatur T_L . Über die Brillouin-Funktion stehen die Zeemantemperaturen T_{Ze} und T_{ZN} mit der Polarisation im Zusammenhang. Die Wärmereservoirs stehen also in Kontakt zueinander und unter Mikrowelleneinstrahlung werden die Dipolreservoirs gekühlt oder geheizt. Dieser Prozess erfolgt durch die Einstrahlung eines HF¹⁰-Feldes mit einer Frequenz nahe der Elektronenlarmorfrequenz $\omega_e \pm \Delta$, wobei Δ in etwa der Breite der Zeemanbänder entspricht. Dadurch werden zwischen den entsprechenden Bereichen der Bänder Übergänge induziert, wobei der fehlende bzw. der überschüssige Energiebertag $\hbar\Delta$ durch räumliche Umordnungsprozesse (zwei entgegengesetzte Spinflips innerhalb des Zeemanbandes) dem elektronischen Dipolreservoir hinzugefügt bzw. entnommen wird. Die Folge ist eine Kühlung bzw. Heizung des Dipolreservoirs. Elektronen-Dipol-Reservoir und Nukleonen-Zeemanreservoir stehen über Hyperfeinwechselwirkung in thermischem Kontakt. Es kommt dadurch ebenfalls zur Kühlung bzw. Heizung des Nukleonen-Zeemanreservoirs, was gleichbedeutend mit einer positiven bzw. negativen Polarisation der Nukleonen ist. Dieser Temperaturausgleich wird als Thermal Mixing bezeichnet. Die Effektivität des Thermal Mixing entscheidet über den Polarisationserfolg. Um den besten Wärmekontakt zwischen Dipolreservoir und Nukleonen-Zeemanreservoir zu gewährleisten, sollte die Dipolbreite der Bänder in der Größenordnung der Nukleonenlarmorfrequenz liegen. Die Dipolbreite Δ kann dabei mit der Breite D der ESR-Lienen der paramagnetischen Elektronen identifiziert werden. Eine Schematische Darstellung der EST ist in Abbildung 2.5 zu finden. Dies ist nur eine kurze und stark vereinfachte Beschreibung der EST. Eine detaillierte Ausführung findet man in [Abr61] und in [Goe02].



Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der dynamischen Polarisation in der EST-Theorie. a) im thermischen Gleichgewicht, b) positive Polarisation durch Kühlung des Dipol-Dipol-Reservoirs und c) negative Polarisation durch Heizung des Dipol-Dipol-Reservoirs.

10 Hochfrequenz

kapitel 3

Kernmagnetische Resonanz

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz, kurz NMR¹, erläutert werden. Unabhängig voneinander entdeckten E.M. Purcell [Pur46] und F. Bloch [Blo46a], welcher auch hauptsächlich die Theorie dazu lieferte [Blo46b], diesen Effekt im Jahr 1945.

Die Technik ist im Laufe der Jahre in verschiedene wissenschaftliche Bereiche vorgedrungen. Neben der Physik, die mit der NMR-Technik Kern- und Festkörpereigenschaften untersucht, findet man diese Technik auch in der Biologie und in der Chemie als Analyseverfahren. In der Medizin hat die NMR-Technik als bildgebendes Verfahren in Kernspintomographen zu Diagnosezwecken Einzug gehalten.

3.1 Das Prinzip der kernmagnetischen Resonanz

Die schematische Anordnung eines NMR-Experiments ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Bei der Methode der kernmagnetischen Resonaz wird die zu messende Probe in ein starkes äußeres Magnetfeld, in der Größenordnung von einigen Tesla, gebracht. Der Grundgedanke auf dem die NMR-Methode basiert ist, dass sich in diesem Magnetfeld die Dipolmomente der Kerne teilweise ausrichten und durch Einstrahlung von Hochfrequenz wird bei dieser Magnetisierung eine Präzessionsbewegung hervorgerufen. Dazu wird ein mit der Resonanzfrequenz oszillierendem Hochfrequenzfeld \vec{B}_{HF} , das senkrecht auf dem äußeren Feld \vec{B}_0 steht, über eine Spule angelegt. Die Prä-



Abbildung 3.1: Schema des NMR Aufbaus

zessionsbewegung der Magnetisierung induziert eine Spannung in der Spule, welche detektiert wird.

Bei der CW-NMR ist die Aufnahme des Signals vergleichbar mir dem Suchen eines Senders im Radio. Dabei wird das Signal über das Drehen eines Drehkondensators² des Hochfrequenzschwingkreises 'gesucht'. Mit anderen Worten: Der Schwingkreis, wird über die Varicap-Diode abgestimmt.

^{1 &}lt;u>N</u>uclear <u>M</u>agnetic <u>R</u>esonance

² Drehkondansatoren kommen meist in älteren Geräten vor. In den neueren, wie auch hier in Bochum, sind diese durch Kapazitätsdioden, auch Varicap-Dioden genannt, ersetzt.

Eine genauere Beschreibung des Verfahrens und der apparativen Umsetzung findet man in den folgenden Abschnitten und im nächsten Kapitel.

3.1.1 Magnetisierung

In Abschnitt (2.3.1) wurde beschrieben, dass sich ein geringer Teil der magnetischen Momente der Kerne einer Probe parallel zum äußeren Magnetfeld ausrichtet. Diese geringe Kernspinpolarisation P_I ist proportional zur Kernmagnetisierung. Dabei ist die makroskopische Magnetisierung \vec{M} der Atomkerne der Probe die Summe der Einzelmomente $\vec{\mu_i}$ pro Volumen V:

$$\vec{M} = \sum_{i}^{N} \frac{\vec{\mu}_{i}}{V}$$

$$M_{z} = N \frac{\langle \mu_{z} \rangle}{V} = N \cdot \gamma \cdot P_{I} \stackrel{\text{TE}}{=:} M_{0}$$
(3.1)

 M_z ist hier die erwartete z-Komponente der Magnetisierung \vec{M} in Richtung des äußeren Feldes \vec{B}_0 . Dabei ist N die Dichte der Kernspins und P_I die Kernspinpolarisation.

3.2 Die Bloch-Gleichungen

Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes \vec{B}_0 an das Kernspinensemble stellt sich also eine Magnetisierung ein. Nun soll das Verhalten dieser Magnetisierung unter dem Einfluss des B-Feldes und des Hochfrequenzfeldes bei gleichzeitiger Wechselwirkung mit dem Umfeld diskutiert werden. F. Bloch beschreibt die Bewegung der makroskopischen Magnetisierung durch drei gekoppelte Differentialgleichungen [Blo46b]. Der Ausgangspunkt ist dabei die Präzessionsbewegung des magnetischen Momentes im äußeren Feld.

$$\frac{dL}{dt} = \vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \tag{3.2}$$

mit
$$\vec{\mu} = \frac{\mu}{\hbar} \vec{I} = \gamma \vec{I}$$
 und $\vec{L} = \vec{I}$
 $\Rightarrow \quad \dot{\vec{\mu}} = \gamma (\vec{\mu} \times \vec{B})$
(3.3)

Wie man in Gleichung (3.1) erkennen kann, besteht die Magnetisierung im Wesentlichen aus der Summe der magnetischen Momente. Damit ergibt sich aus Gl.(3.3):

$$\dot{\vec{M}} = \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) \tag{3.4}$$

Die Magnetisierung kann, im Gegensatz zu den einzelnen magnetischen Momenten, jede beliebige Richtung einnehmen.

Das zeitlich variierende Hochfrequenzfeld \vec{B}_{HF} , das senkrecht zu B_0 angelegt ist, hat die Form:

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

Dieses Feld kann man in zwei entgegengesetzt rotierende Magnetfelder mit den Frequenzen $+\omega$ und $-\omega$ zerlegen. In der Nähe der Resonanz einer der Frequenzen (hier z.B. $+\omega$) ist der Betrag der anderen Frequenz zu vernachlässigen. Das Feld \vec{B}_1

rotiert also in der xy-Ebene. Das gesamte B-Feld setzt sich damit wie folgt zusammen:

$$\vec{B} = B_1 \cos \omega t \cdot \vec{e}_x - B_1 \sin \omega t \cdot \vec{e}_y + B_0 \cdot \vec{e}_z = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega t \\ -B_1 \sin \omega t \\ B_0 \end{pmatrix}$$
(3.6)

Setzt man dies nun in Gl.(3.4) ein, so erhält man ein System aus drei gekoppelten Differentialgleichungen:

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

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

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

Relaxationseffekte

Betrachtet man die Präzessionsbewegung ohne weitere Wechselwirkung, würde die einmal angeregte Präzession ungehindert weitergehen. Jedoch treten Relaxationseffekte auf, die dazu führen, dass die Präzession langsam abklingt.

Für die Magnetisierung im äußeren Feld gilt im thermischen Gleichgewicht:

$$M_z = M_0 \qquad \text{und} \qquad M_x = M_y = 0 \tag{3.8}$$

Im thermischen Gleichgewicht ist die Magnetisierung konstant. Befindet sich die Magnetisierung nicht im thermischen Gleichgewicht, gehen die Werte mit den Zeitkonstanten T_1 und T_2 exponentiell ins Gleichgewicht über:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$
(3.9a)

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \tag{3.9b}$$

Dabei bezeichnet man die Zeitkonstante T_1 als longitudinale- oder Spin-Gitter-Relaxationszeit. Dies ist die charakteristische Zeit, in der Energie aus dem Kernspinsystem, durch Umbesetzung der Unterniveaus, an das Gitter übertragen wird. T_2 wird transversale- oder Spin-Spin-Relaxationszeit genannt. Sie ist ein Maß für die Zeit, in der die magnetischen Momente in Phase präzedieren, da auf Grund von Inhomogenitäten des Magnetfeldes die Kernmomente mit geringfügig unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen rotieren und mit der Zeit außer Phase geraten. Aus diesem Grund wird T_2 auch als Phasenrelaxation bezeichnet.

Kombiniert man nun die Bewegungsgleichungen (Gl.(3.7)) mit den Relaxationstermen (Gl.(3.9)), so bekommt man die Blochgleichungen für das Laborsystem.

$$\dot{M}_x = \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2}$$
(3.10a)

$$\dot{M}_y = -\gamma (M_x B_0 - M_z B_1 \cos \omega t) - \frac{M_y}{T_2}$$
 (3.10b)

$$\dot{M}_{z} = -\gamma (M_{x}B_{1}\sin\omega t + M_{y}B_{1}\cos\omega t) + \frac{M_{0} - M_{z}}{T_{1}}$$
(3.10c)

Um die Bloch-Gleichungen zu lösen, wechselt man üblicherweise ins mitrotierende Bezugssystem.

3.2.1 Bloch-Gleichungen im mitrotierenden Bezugssystem

Das mitrotierende Bezugssystem wird so gewählt, dass im neuen Koordinatensystem (x',y',z') die x'-Achse ruht, also B_1 fest ist, und das neue Bezugssystem mit der Kreisfrequenz ω der Hochfrequenz um die z- bzw. z'-Achse, also um B_0 , rotiert. Beim Übergang in das rotierende Koordinatensystem ist zu beachten, dass ein zusätzlicher Term, wie er z.B. aus der klassischen Mechanik bei der Coriolis-Kraft her bekannt ist, auftaucht. Im Allgemeinen gilt dabei für einen beliebigen Vektor \vec{A} :

$$\left(\frac{d\vec{A}}{dt}\right)_{fest} = \left(\frac{d\vec{A}}{dt}\right)_{rot} + (\vec{\omega} \times \vec{A}) \tag{3.11}$$

Wobei die Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$ die Rotation des neuen Bezugssystems bezüglich des Laborsystems beschreibt. Es gilt also:

$$\vec{\omega} = \omega \vec{e}_z \quad \Rightarrow \quad \vec{\omega} \times \vec{M}' = \begin{pmatrix} -\omega M'_y \\ \omega M'_x \\ 0 \end{pmatrix}$$
(3.12)

Zusätlich gilt im rotierenden Bezugssystem:

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

Damit liefert eine Betrachtung der Bewegungsgleichung (vorerst ohne Relaxationsterme) im rotierenden System:

$$\dot{\vec{M}} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) \quad \to \quad \left(\frac{d\vec{M}'}{dt}\right)_{rot} = \gamma(\vec{M}' \times \vec{B}) - (\vec{\omega} \times \vec{M}') \\ = \gamma\left(\vec{M}' \times \left[\vec{B}' + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right]\right)$$
(3.14)

$$= \gamma \left(\vec{M}' \times \vec{B}_{eff} \right) \tag{3.15}$$

mit dem effektiven Magnetfeld

$$\vec{B}_{eff} = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - B_\omega \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad B_\omega := -\frac{\omega}{\gamma}$$
(3.16)

In Abbildung 3.2a sind die verschiedenen Beiträge zu \vec{B}_{eff} dargestellt. Durch die Transformation ins rotierende System wurde die Zeitabhängigkeit von B_1 eliminiert und dadurch erhält die Bewegungsgleichung (3.15) die gleiche Form wie Gl.(3.4). Die Folge dessen ist also eine Präzession der Magnetisierung um \vec{B}_{eff} (vgl.Abb. 3.2b). Zu beachten ist, dass sich die z-Komponente der Magnetisierung verändert und die effektivste Veränderung dann entsteht, wenn die Einstrahlung der Hochfrequenz der Larmorfrequenz entspricht. Dann ist \vec{B}_{eff} identisch zu \vec{B}_1 und die Magnetisierung präzediert um \vec{B}_1 .

Um die Transformation zu vervollständigen, werden in Gl.(3.15) noch die Relaxationsterme berücksichtigt. Man erhält dann für die Blochgleichungen im rotierenden



Abbildung 3.2: Abbildung a) zeigt die Zusammensetzung von \vec{B}_{eff} im rotierenden Koordinatensystem. In Abbildung b) ist die Präzession vom \vec{M} um das effektive Magnetfeld im rotierenden System dargestellt.

System:

$$\frac{dM'_x}{dt} = (\omega - \omega_0)M'_y - \frac{M'_x}{T_2}$$
(3.17a)

$$\frac{dM'_y}{dt} = -(\omega - \omega_0)M'_x - \omega_1 M'_z - \frac{M'_y}{T_2}$$
(3.17b)

$$\frac{dM'_z}{dt} = \omega_1 M'_y - \frac{M'_z - M_0}{T_1}$$
(3.17c)

mit $\omega_0 = -\gamma B_0$ und $\omega_1 = -\gamma B_1$. Zusätzlich zur Beschreibung der magnetischen Resonanz lassen sich die Blochgleichungen auf ein beliebiges quantenmechanisches Zweiniveausystem anwenden, da es sich wie ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System verhält [Fey57].

3.3 NMR-Methoden

Es gibt zwei prinzipiell verschiedene Methoden ein NMR-Spektrum zu messen. Bei der einen Technik, der CW³-NMR fährt man mit geringer Leistung der Hochfrequenz langsam durch die Resonanz. Dabei wird die Impedanzänderung der Spule gemessen und je nach Phasenlage ein dispersives oder absoptives Signal aufgenommen. Die andere Technik ist die der gepulsten NMR. Bei der gepulsten NMR wird mit einem kurzen aber leistungsstarken HF-Puls die Magnetisierung aus ihrer Ausgangslage gekippt und man misst dann das Abklingen der Transversalmagnetisierung über die in der Spule induzierte Wechselspannung. Im Folgenden wird nur auf die CW-NMR, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, näher eingegangen.

^{3 &}lt;u>Continuous</u> <u>Wave</u>

3.3.1 CW-NMR-Experiment

Bei der stationären CW Methode wirkt ständig ein Hochfrequenzfeld geringer Stärke auf die Probe ein. Dabei beobachtet man die Magnetisierung M'_y , die 90° außer Phase zum rotierenden Magnetfeld $\vec{B_1}$ ist. Das Signal ist hierbei der absorptive Teil. Bei der Spektroskopie des Teils, der sich in Phase befindet (dispersiver Anteil), beobachtet man die Magnetisierung M'_x . In einem CW-NMR-Experiment wird die Hochfrequenz langsam durch die Resonanz gefahren. Bei diesem sogenannten *slow passage Experiment* ändert man ω^4 so langsam, so dass man das System als statisch annehmen kann. Das System befindet sich also zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht. Es gilt:

$$\frac{dM'_x}{dt} = \frac{dM'_y}{dt} = \frac{dM'_z}{dt} = 0$$
(3.18)

Dabei bedeutet 'langsam', dass die Dauer des Resonanzdurchgangs groß gegenüber der transversalen Relaxationszeit T_2 ist. In diesem Fall löst man die Gleichungen (3.17) für den stationären Fall. Diese reduzieren sich dabei auf drei Gleichungen mit drei Unbekannten. Man erhält:

$$M'_{x} = \frac{-(\omega - \omega_{0})\omega_{1}T_{2}^{2}}{1 + T_{2}^{2}(\omega - \omega_{0})^{2} + \omega_{1}^{2}T_{1}T_{2}}M_{0}$$
(3.19a)

$$M'_{y} = \frac{-\omega_{1}T_{2}}{1 + T_{2}^{2}(\omega - \omega_{0})^{2} + \omega_{1}^{2}T_{1}T_{2}}M_{0}$$
(3.19b)

$$M'_{z} = \frac{1 + (\omega - \omega_{0})^{2} T_{2}^{2}}{1 + T_{2}^{2} (\omega - \omega_{0})^{2} + \omega_{1}^{2} T_{1} T_{2}} M_{0}$$
(3.19c)

Für ein verschwindendes HF-Feld $(B_1 = 0)$ gehen die Lösungen in die Gleichgewichtswerte für ein statisches Feld B_0 über $(M'_z = M_0 \text{ und } M'_x = M'_y = 0)$ Das gleiche gilt, wenn die Frequenz weit weg von der Resonanz liegt, also für den Fall, dass $(\omega - \omega_0)$ groß gegenüber den anderen Termen ist. Nahe der Resonanz wird die z-Komponente der Magnetisierung verringert und teilweise in die x'y'-Ebene verlagert. Dies führt dazu, dass dieser Anteil der Magnetisierung von der ortsfesten Empfängerspule nicht als konstant angesehen wird, sondern sich mit der Frequenz des rotierenden System dreht und in der Spule eine Wechselspannung induziert. Diese kann dann über geeignete Elektronik detektiert werden. In Abbildung 3.3 ist ein absorptives und ein dispersives Signal dargestellt. Vernachlässigt man Sättigungseffekte $(\omega_1^2 \ll \frac{1}{T_1T_2})$ so ist das absorptive Signal proportional zu

$$g(\omega) = \frac{2T_2}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)}$$
(3.20)

Dies ist die Linienformfunktion. Zu beachten ist hier, dass dies nur für unverbreiterte Linien gilt. Sind hier mehrere Spinpakete mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen vorhanden, so muss über diese summiert werden.

Das absorptive Signal ist proportional zum HF-Feld und die Halbwertsbreite des Signals ist antiproportional zu T_2 . Die Peakhöhe wächst linear mit B_1 an, für den

1

⁴ eine andere Möglichkeit der Änderung wäre $\vec{B_0}$



Abbildung 3.3: Darstellung der absorptiven und dispersiven Linienform.

Fall, dass B_1 klein ist. Das Signal erreicht seine Maximalhöhe bei

$$B_1^{opt} = \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 T_1 T_2}}$$

und zeigt mit steigendem Feld schon Verbreiterungen durch die Sättigung von Übergängen. Es ist jedoch notwendig für die Messung von Absolutwerten der Polarisation, dass die Sättigungseffekte vernachlässigt werden können. Das bedeutet, dass

$$B_1 \ll \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 T_1 T_2}}$$

erfüllt sein muss.

Die NMR-Apparatur misst die Magnetisierung \vec{M}_{\perp} senkrecht zum äußeren Feld $\vec{B_0}$. Diese Quermagnetisierung lässt sich durch

$$\vec{M}_{\perp} = M_{\perp} \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad M_{\perp} = \sqrt{M_x'^2 + M_y'^2} = \frac{M_0 \omega_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} \quad (3.21)$$

berechnen. Die Phase der Quermagnetisierung zu $\vec{B_1}$ ergibt sich zu

$$\tan \phi = \frac{M'_y}{M'_x} = \frac{1}{T_2(\omega - \omega_0)}.$$
(3.22)

Um die komplette Resonanzlinie abzudecken, wird die Hochfrequenz ω von einem Wert weit unter der Resonanzfrequenz ω_0 über die Resonanzfrequenz hinweg zu einem Wert weit über der Resonanzfrequenz durchlaufen.

HF-Suszeptibilitäten

Um den Zusammenhang zwischen $\vec{B_1}$ und $\vec{M_{\perp}}$ zu beschreiben, ist es von Vorteil, eine komplexe HF-Suszeptibilität $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$ einzuführen. Dies wird benötigt, um den Leistungsverlust bzw. -gewinn des HF-Kreises zu bestimmen, der beim Spinübergang entstehen. Die Suszeptibilitäten sind als Proportionalitätskonstante zwischen Magnetisierung und angelegtem Magnetfeld definiert.

$$M_z = \chi_0 \frac{1}{\mu_0} B_0 \tag{3.23}$$

Dabei ist $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$ die Permeabilitätskonstante. Mit

$$M_{+} = M_{x} + iM_{y} = (M'_{x} + iM'_{y})e^{i\omega t}$$
(3.24)

und mit Gl.(3.23) ist dann

$$M_{+} = \frac{1}{\mu_0} \chi(\omega) B_1 e^{i\omega t}.$$
(3.25)

Dabei definiert man die HF-Suszeptibilitäten zu

$$\chi'(\omega) = \mu_0 \frac{M'_x}{2B_1}$$
 und $\chi''(\omega) = \mu_0 \frac{M'_y}{2B_1}$ (3.26)

Die Magnetisierung bewirkt eine Änderung der frequenzabhängigen, komplexen Induktivität L_k :

$$L_k(\omega) = L_0(1 + 4\pi\eta\chi(\omega)) \tag{3.27}$$

Dabei ist L_0 die Induktivität der 'leeren' Spule und η der Füllfaktor⁵. Die Impedanz einer reellen Spule ergibt sich zu:

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

= $\underbrace{R + \omega L_0 4\pi\eta\chi''(\omega)}_{Z_R} + \underbrace{i\omega L_0 (1 + 4\pi\eta\chi'(\omega))}_{Z_L}$ (3.28)

Der Realteil der Suszeptibilität χ' (dispersive Anteil) trägt zum induktiven Widerstand Z_L der Spule bei. Der imaginäre Anteil χ'' (absorptiv) wird durch den Energieaustausch bestimmt, der bei den Übergängen zwischen den Zeemanniveaus entsteht und trägt nur zum ohmschen Widerstand Z_R bei. Dies hat eine Änderung der Güte im Schwingkreis zur Folge, die direkt als Spannungsänderung gemessen werden kann. Der mittlere Leistungsverlust in der Spule ist also

$$\overline{P} = \frac{1}{2} I_0^2 (Z_R - R) = \frac{1}{2} I_0^2 \omega L_0 4\pi \eta \chi''(\omega)$$
(3.29)

Dabei ist I_0 der Spulenstrom.

.

⁵ Der Füllfaktor ist ein Korrekturfaktor, der vom Spulenvolumen und dessen Auffüllung durch das Targetmaterial bestimmt wird.

Polarisationsbestimmung

Wie man in Gl.(3.29) sehen kann, ist der Leistungsverlust proportional zu χ'' . Der Imaginärteil der Suszeptibilität ist aber auch proportional zur Magnetisierung. Da dieser entstehende Energieverlust von der Besetzungszahländerung der Zeemanniveaus abhängt und diese der Besetzungszahldifferenz und damit auch der Vektorpolarisation proportional ist, integriert man nun die Spannungsänderung aus dem Imaginärteil der Suszeptibilität und erhält ein Maß für die Vektorpolarisation:

$$P = k \int_{0}^{\infty} \chi''(\omega) \delta\omega$$
(3.30)

Um nun die Polarisation zu bestimmen, fährt man mit der Frequenz ein Band, das mehrere Breiten der Resonanzfrequenz umfasst, um die Resonanzfrequenz ab. Misst man das Signal über eine Diode, so erhält man eine Überlagerung aus absorptivem und dispersivem Signal, das einen Fehler von mehreren Prozent beinhaltet [Hil74]. Um nur das absorptive Signal zu erhalten, misst man über einen phasensensitiven Detektor die Spannung, die in Phase mit der Schwingkreisfrequenz ist. Dabei ist zu beachten, dass das absorptive Signal in Phase mit der Erregerfrequenz des Schwingkreises ist und das dispersive Signal eine um 90°verschobene Spannungsänderung hervorruft.

Der Faktor k (aus Gleichung (3.30)) enthält zum Einen Konstanten aus dem Nukleonensystem sowie Parameter der Elektronik. Diesen Faktor bekommt man aus der TE-Kallibration, indem man die Fläche unter dem TE-Signal bestimmt. Man kann dann, wenn man das Magnetfeld und die Temperatur genau kennt, aus den Gl.(2.26) oder Gl.(2.29) die TE-Polarisation bestimmen. Um nun die dynamische Polarisation zu bekommen nimmt man den Quotienten aus der Fläche unter dem Absorptionssignal der dynamischen Polarisation und der Fläche unter dem Absorptionssignal aus der TE-Kalibrierung und multipliziert dies mit der TE-Polarisation:

$$P_{dyn} = \frac{A_{dyn}}{A_{TE}} P_{TE} \tag{3.31}$$

Man führt noch eine Untergrundbestimmung durch, indem man weit außerhalb der Resonanz die Grundlinie misst und diese dann von dem Resonazsignal abzieht.

3.3.2 Linienform

Die Bloch Theorie sagt als Linienform für das absorptive Signal eine Lorenzkurve vorher. Diese ist bei reellen Experimenten aber nicht zu beobachten⁶. Die Signale weisen oft eine symmetrische und eine unsymmetrische Verbreiterung auf. Eine Folge dessen ist, dass man nicht die natürliche transversale Relaxationszeit T_2 misst, sonder eine verkürzte T_2^* . So sind es z.B. Inhomogenitäten im Magnetfeld und zeitlich nicht konstante Magnetfelder, die zu einer apparativen Verbreiterung führen. Im allgemeinen erhält man daher eine Faltung aus einer Lorenz- und einer Gaußkurve.

3.3.3 Linienform bei Quadrupoleffekten

Ein elektrisches Potential V beeinflusst elektrische Monopole, während ein elektrischer Dipol durch einen Potentialgradienten $E = -\frac{dV}{dz}$ gestört wird. In Materialien mit einem nicht verschwindendem Feldgradieneten kommen Quadrupoleffekte zum Tragen. So sind es Kerne mit einem Spin $\geq 1^7$, die ein Quadrupolmoment besitzen und mit dem vorhandenen Feldgradienten wechselwirken. Die Verschiebung der Energieniveaus ΔE_m ergibt sich in erster störungstheoretischer Näherung zu:

$$\Delta E_m = -\hbar\omega_d + \hbar\omega_q (3\cos^2\theta - 1)(3m^2 - I(I+1)) \tag{3.32}$$

Der erste Term beschreibt die ungestörten Zeemanniveaus und der zweite beschreibt die Verschiebung aufgrund der Wechselwirkung. Dabei ist ω_q die charakteristische Quadrupolfrequenz, die vom elektrischen Feldgradienten am Kernort, vom Betrag des Spins und vom Quadrupolmoment am Kernort abhängt. Mit dem Winkel θ ist der Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld und der Richtung des elektrischen Feldgradienten beschrieben. Für einen festen Winkel ergeben sich zwei Resonanzfrequenzen, die die Übergänge zwischen dem Niveaus mit m = 0 und m = 1 bzw. m = -1 und m = 0 anregen:

$$\omega_{\pm} = \omega_d \mp 3\omega_q (3\cos^2\theta - 1) \tag{3.33}$$



Abbildung 3.4: Aufspaltung der Energieniveaus von einem Spin-1-Teilchen (Deuteron). Links ohne Feldgradienten, in der Mitte und rechts mit Feldgradieneten bei den Winkeln $\theta = 0$ und $\theta = \pi/2$.

⁶ Aussnahmen sind Flüssigkeiten und Gase, deren Signale tatsächlich einer Lorenzkurve entsprechen.

⁷ z.B. Deuteronen mit I = 1

Da der Wertebereich des Kosinus durch $0 \le \cos^2 \theta \le 1$ beschränkt ist, ergeben sich für die Übergangsfrequenzen folgende Intervalle (siehe Abb. 3.4):

$$\omega_d - 6\omega_q \le \omega_+ \le \omega_d + 3\omega_q \tag{3.34a}$$

$$\omega_d + 6\omega_q \ge \omega_- \ge \omega_d - 3\omega_q \tag{3.34b}$$

Dabei gilt für die linke Seite der Ungleichungen $\theta = 0$ und für die rechte $\theta = \frac{\pi}{2}$. Aus der Überlagerung der beiden Übergänge ergibt sich dann die theoretische Linienform, die zwei voneinander getrennte Resonanzmaxima zeigt.

In der Regel liegt das Targetmateriel als amorph gefrorener Festkörper vor. Deshalb ist eine Gleichverteilung der Winkel θ über alle Raumwinkel anzunehmen. Eine Betrachtung der Winkelverteilung der Besetzungszahl N eines Zustandes ergibt:

$$\frac{dN}{d\Omega} = const. \quad \text{mit} \quad d\Omega = \sin(\theta)d\theta$$
$$\Rightarrow \frac{dN}{d\theta} \propto \sin\theta \tag{3.35}$$

Diese Proportionalität zum Sinus bedeutet, dass die Intensität der Linie bei $\theta = \frac{\pi}{2}$ ein Maximum hat und bei $\theta = 0$ verschwindet. Für die Lage der beiden Resonanzmaxima der Resonanzlinie ergibt sich damit gemäß der Gleichungen (3.34):

$$\omega_{+} = \omega_{d} + 3\omega_{q} \quad \text{und} \quad \omega_{-} = \omega_{d} - 3\omega_{q} \tag{3.36}$$

Der theoretische Abstand der beiden Maxima ist somit $6\omega_q$. Das erlaubt eine grobe Abschätzung der Kopplungsstärke der Quadrupolwechselwirkung aus dem NMR-Spektrum. Jedoch ist zu beachten, dass die Signale durch dipolare Effekte gaussförmig verbreitert sind. Die Folge ist ein Zusammenrücken der beiden Peaks und eine systematische Unterschätzung des Wertes für ω_q .

KAPITEL 4

Die CW-NMR Apparatur

In diesem Kapitel wird kurz der prinzipielle Aufbau des polarisierten Targets im Bochumer Labor beschrieben. In diesem Zusammenhang wird danach das NMR-System in Form der CW-NMR-Apparatur ausführlich behandelt.

4.1 Der experimentelle Aufbau

Für die Polarisationsmessungen stehen in Bochum verschiedene Kryostaten bereit. Zum Einen ein ⁴He-Verdampfer Kryostat¹ (siehe Abb. 4.1) mit einem normalleitenden 2,5T-Magneten. Dieser Kryostat ist für eine Temperatur von 1K ausgelegt. Außerdem gibt es einen ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He-Mischkryostat}^{2}$ (oder auch als Dilutionkryostat bezeichnet). Dieser kann Temperaturen im Bereich unter 100mK erreichen. Als Magnet wurde hier ein 7T supraleitender Solenoid integriert, der es möglich macht bei unterschiedlichen Magnetfeldern zu messen. Es gibt einen weiteren ⁴He-Verdampferkryostat³ mit einem supraleitenden Solenoiden, dessen maximale Magnetfeldstärke ebenfalls bei 7T liegt. Auch dieser Kryostat ist für eine Temperatur von 1K ausgelegt.

Die Magnetsysteme haben eine Feldabweichung von $\Delta B/B \approx 10^{-4}$. Eine gute Homogenität ist für die DNP gefordert, so dass eine annäherd konstante Elektronenlarmorfrequenz gewährleistet ist. Aufgrund von Feldinhomogenitäten kommt es durch die unterschiedlichen Larmorfrequenzen zu Anregungen unterschiedlicher Übergänge. Es werden



Abbildung 4.1: Skizze des ⁴He-Verdampferkryostat

- 2 Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [Har02]
- 3 dieser wird in [Hes] beschrieben

¹ Dieser ist in [Har97] ausführlich beschrieben

also nicht alle Übergänge durch die Mikrowellen angeregt. Die Folge ist eine Verschlechterung des DNP Prozesses. Deshalb sollten das Magnetfeld so homogen wie möglich sein.

Desweiteren stehen zur Verringerung des Dampfdruckes des kühlenden Heliums zwei Pumpstände zur Verfügung. Der Pumpstand für die beiden Verdampferkryostate hat eine Pumpleistung von $4000 \frac{m^3}{h}$. Der Pumpstand am Dilutionkryostat hat eine Pumpleistung von $1000 \frac{m^3}{h}$.

Die für die dynamische Polarisation benötigten Mikrowellen werden über IMPATT⁴-Dioden erzeugt. Dafür stehen zur Messung bei 2,5T eine 70GHz-, bei 3,5T eine 98GHz- und bei 5T eine 140GHz-Diode⁵ zur Verfügung.

Zur Bestimmung der Nukleonenpolarisation steht ein NMR-System zur Verfügung, das im Folgenden erklärt wird.

4.2 NMR-System

Bei dieser CW-NMR Apparatur sind Sende- und Empfängerschwingkreis identisch (Purcell-Methode). Prinzipiell ist auch eine Trennung der Schwingkreise möglich (Bloch-Methode). Wie schon in Abschnitt 3.1 erwähnt, wird der Schwingkreis über eine Varicap-Diode abgestimmt. Bei diesem Schwingkreis sind Induktivität und Kondensator durch ein Transferkabel getrennt. Die Länge des verwendeten Kabels muss entweder ein vielfaches der halben Wellenlänge haben oder wesentlich kürzer als $\lambda/4$ sein, um die Einflüsse durch das Kabel zu minimieren.

In Abbildung 4.2 sind die wesentlichen Komponenten der NMR-Apparatur schematisch dargestellt.

Ein besonders wichtiger Bestandteil zum betreiben der NMR ist der Serienschwingkreis aus Kondensator (Varicap-Diode) und Spule. Über diesen werden das NMR-System abgestimmt und die Signale detektiert. Die NMR-Apparatur besteht hauptsächlich aus einem Hochfrequenz (HF-Teil) und einem Niederfrequenzteil (NF-Teil). Der Hochfrequenzteil ist Hauptbestandteil dieser Arbeit.

Der HF- und der NF-Teil liegen in separaten Boxen vor. Der HF-Teil befindet sich in einer Aluminiumbox und die NF-Box ist aus Messing gefertigt. Die beiden Boxen werden über Koaxialverbindungen vom Typ SMA miteinander verbunden. Ebenso werden der Hochfrequenzgenerator und die Varicap-Diode via Koaxialverbindung mit dem HF-Teil verbunden. Das Hochfrequenzsignal wird über ein Leistungsteiler vom Typ TSC-2-1+ aufgeteilt. Der eine Teil, das Referenzsignal, wird über ein Abschwächer (A1) und einem Verstärker (V1) durch ein Phasenkabel in einen Mischer (M) (dieser ist Bestandteil des phasensensitiven Detektors) weitergeleitet, in dem das Referenz Signal mit dem Schwingkreissignal gemischt wird. Das kombinierte Signal im phasensensitiven Detektor (BRM⁶) wird durch einen weiteren Verstärker (V4) im NF-Teil verstärkt. Bei dem Phasenkabel handelt es sich um ein Koaxialkabel, das über SMA-Stecker an der HF-Box angebracht ist. Dabei ist das Phasenkabel so gewählt, dass zwischen Anregungssignal und Schwingkreissignal keine Phasenverschiebung auftritt.

Der andere Teil des Hochfrequenzsignals wird über die Varicap-Diode in den Kryo-

⁴ IMPact ionization Avalanche and Transit Time

⁵ In Bochum wird nur bis 5Tgemessen, da die für höhere Magnetfeldstärken nötigen Mikrowellenquellen nicht vorhanden sind.

 $^{6 \}quad \underline{B}alanced \ \underline{R}ing \ \underline{M}odulator$



Abbildung 4.2: Blockdiagramm der NMR-Appararur

staten und somit in die Spule geleitet. Das NMR-Signal wird über die Varicap-Diode abgegriffen und durch einen außerhalb der HF-Box angebrachten Abschwächer (A2) in die Box geführt. Der Abschwächer befindet sich nicht innerhalb der Box, da man diesen je nach Schwingkreis und gewünschter Verstärkung wählt. Das Signal wird dann durch einen Verstärker (V2) vom Typ AMP-76, der eine Verstärkung von mindestens⁷ 26dB hat, verstärkt. Nach einem weiteren Abschwächer (A3) folgt ein Verstärker (V3) vom Typ AMP-75+, der eine Verstärkung von mindestens 19dB hat. Das nun verstärkte Signal läuft nun durch einen Richtkoppler vom Typ TDC-10-1 in den Diodendetektor. Das gekoppelte Signal wird, wie bereits erwähnt, in den Mischer geleitet. Die Spannungsversorgung der Verstärker in der HF-Box wird über ein Koaxialkabel mit einem QLA-Stecker realisiert. Im NF-Teil folgen dem BRM- bzw dem Diodendetektor jeweils ein Niederfrequenzverstärker (V4 bzw V5). Der Schaltplan des NF-Teils bzw. der Niederfrequenzverstärker ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Im Anschluss an den NF-Teil wird eine DC-Kompensationskarte, die später noch beschrieben wird, geschaltet. Hinter der DC-Kompensationskarte befinden sich noch für die Signale aus dem Diodendetektor bzw. den phasensensitiven Detektor je ein ADC^8 . Die Signale werden auf einem PC dargestelt, welcher auch zur Steuerung des Signalgenerators und der DC-Kompensationskarte dient.

Über den Diodendetektor werden sowohl absorptives als auch dispersives Signal detektiert. Die Detektierung der gesamten Amplitude des Signals führt aber nach [Hil74] zu einem Fehler im Prozentbereich, je nach Höhe der Impedanzänderung durch

⁷ Das ist hauptsächlich abhängig von der angelegten Spannung am Verstärker

^{8 &}lt;u>Analog to Digital Converter</u>



Abbildung 4.3: Schaltplan des Niderfrequenzverstärkers (NF-Teil)

das polarisierte Targetmaterial. Um nur das absorptive Signal, also den Imaginärteil (siehe Abschnit 3.3), zu beobachten, darf nur das Signal, das in Phase mit der Erregerfrequenz ist, detektiert werden. Dies ermöglicht der phasensensitive Detektor. Hat das Signal am Referenzeingang eine Spannung der Form $U_R = U_0 \cos(\omega t)$ und am Signaleingang liegt eine Spannung der Form $U_S = U_0 \cos(\omega t + \phi)$ an, so erhält man am Ausgang die Spannung $U_R \cdot U_S = U_A \propto \cos \phi$. Um nun das absorptive Signal zu detektieren, muss man durch Variation der Länge des Phasenkabels den Phasenwinkel ϕ auf Null bringen, da die Ausgangsspannung proportional zum Cosinus des Phasenwinkels zwischen den Eingangssignalen ist. Bevor man den BRM-Kreis einstellt, muss zuerst der Schwingkreis abgestimmt werden. Das Prinzip der Abstimmung wird im folgenden Abschnitt kurz erläutert.

Abstimmung der NMR

- 1. Zum Beginn wird der Schwingkreis über den Diodendetektor abgestimmt. Dazu wird zuerst ein geeignetes Transferkabel gewählt $(l = n \cdot \lambda/2 \text{ oder } l < \lambda/4)$. Danach wir die Spannung an der Varicap-Diode so gewählt, dass sich der Serienschwingkreis in Resonanz befindet.
- 2. Als nächstes wird der BRM-Kreis abgestimmt. Dabei wird ein geeignetes Phasenkabel gewählt, so dass $\phi = 0$ ist.
- 3. Danach wird mit Hilfe der DC-Kompensationskarte der DC-Offset von ungefähr-3V kompensiert.
- 4. Die Parabelkompensation ermöglicht eine Änderung der Signalform von parabelförmig zu einer Geraden.
- 5. Als letztes kann das Resonanzsignal durch die DC-Kompenastionskarte um die Faktoren 1, 10 oder 100 verstärkt werden.

Zum Abstimmen der NMR wird Punkt 4, die Parbelkompensation, nicht benötigt. Im Abschnitt 4.2.1 werden DC-Kompensationskarte und Parabelkompensation näher erläutert und dann wird das Prinzip der Abstimmung und Kompensation grafisch dargestellt.

4.2.1 DC-Kompensationskarte und Parabelkompensation

In Abb. 4.4 ist der Schaltplan der DC-Kompensationskarte dargestellt. Die Aufgabe dieser Karte ist zum Einen die Kompensation des Offsets des BRM-Signals und zum Anderen die Verstärkung des Signals um einen Faktor 1, 10 oder 100. Die Verstärkungsfaktoren werden über den PC eingestellt. Zu Beginn der Aufnahme wird die DC-Kompensation durch einen Triggerimpuls korrigiert. Um nun das Signal zu erhalten, wird der Ausgang des phasensensitiven Detektors auf den Eingang der DC-Kompensationskarte gelegt.

Das BRM-Signal hat einen Offset von etwa -3V und die darin liegende Parabel hat eine Höhe von einigen Millivolt. Die DC-Kompensationskarte zieht nun den Gleichspannungsanteil des Signals ab. Um die Parabel zu kompensieren wird über die Varicap-Diode der Schwingkreis für jeden Kanal (Frequenz) auf sein Minimum getrimmt. Dazu wird die angelegte Spannung an der Varicap-Diode zwischen 0 und 10V variiert. Die Parabel wird kompensiert, so dass eine gerade Grundlinie mit leichter Steigung entsteht. In dieser Geraden ist das NMR-Signal enthalten, so dass



Abbildung 4.4: Schaltplan der DC-Kompensationskarte

man dann nur noch die Gerade abziehen muss, um das reine Signal zu erhalten. Um das endgültige Kernresonanzsignal zu erhalten, wird das Ausgangssignal über mehrere Sweeps akkumuliert.

Das Prinzip der Abstimmung und Kompensation

Das Prinzip der Abstimmung und Kompensation ist in den Abbildungen 4.5 und 4.6 dargestellt. Abbildung 4.5(a) zeigt das unkompensierte Signal aus dem Diodendetektor. In Abbildung 4.5(b) ist das Signal des phasensensitiven Detektors vor der DC-Kompensationskarte dargestellt. Abbildung 4.5(c) zeigt das Signal nach der Offset-Korrektur. Die Darstellungen 4.5(a), (b) und (c) zeigen die Signale nach den Punkten 1, 2 und 3 aus dem Abschnitt 4.2 unter Abstimmung der NMR. Abbildung 4.5(d) zeigt die DC-Verstärkung unter Punkt 5, jedoch ohne Parabelkompensation. Die Abbildung 4.6(a) zeigt das unverstärkte Signal aus Abb. 4.5(c) nach der Parabelkompensation und Abbildung 4.6(b) zeigt es nach der Verstärkung durch die DC-Kompensationskarte.



dendetek- (b) Resonanzparabel nach

0-

Spanning [V]

(a) Resonanzparabel des Diodendetektors. Das Signal hat einen Offset von -4V.





des Offsets

(d) Resonanzsignal nach DC Verstärkung

Abbildung 4.5: Prinzip der Abstimmung und DC-Kompensation

100



(a) Unverstärktes Resonanzsignal nach Parabelkompensation

(b) Signal nach parabelkompensation und Verstärkung



4.2.2 Komponenten des HF-Teils

In Abbildung 4.7 ist das Schaltbild des HF-Teils dargestellt. Nachfolgend werden kurz die Komponenten des HF-Teils aufgeführt. Im Referenzteil werden folgende Teile verwendet:

- PAT-10+ (A1): Ein Abschwächer mit einer Bandbreite bis zu 7000 MHz. Die Abschwächung beträgt 10 dB.
- AMP-75+ (V1): Ein rauscharmer (2,4 dB) Verstärker mit einem Frequenzbereich von 5-500 MHz. Die nominelle Eingangsspannung beträgt 15V. Bei dieser Eingangsspannung beträgt die Verstärkung 20 dB.

Im Signalteil werden folgende Bauteile verwendet:

- AMP-76 (V2): Ein rauscharmer (3,1 dB) Verstärker mit einem Frequenzbereich von 5-500 MHz. Die Eingangspannung beträgt 15V. Bei dieser Spannung liegt die Verstärkung bei 28 dB.
- **PAT-4**+ (A3): Die Bandbreite des Abschwächers beträgt ebenfalls 0-7000 MHz. Seine Abschwächung beträgt 4 dB.
- **AMP-75**+ (V4): siehe V1

Die restlichen, im HF-Teil verbauten, Komponenten sind die Folgenden:

- **TSC-2-1**+ (Leistungsteiler): Dieser wird verwendet und das HF-Signal auf den Referenzarm und auf den NMR-Arm aufzuteilen. Seine Frequenzspanne beträgt 1-400 MHz. Durch die Aufteilung wird die Leistung für jeden Arm etwa um den Faktor zwei reduziert.
- **TDC-10-1** (Richtkoppler): Die Frequenzspanne des Richtkopplers beträgt 1-400 MHz.
- **TFM-3**+ (M): Der Mischer hat eine Frequenzspanne von 0,04-400 MHz. Seine Verluste betragen 4,7 dB.



Abbildung 4.7: Schaltplan der CW-NMR-Box (HF-Teil)

kapitel 5

Testmessung

In diesem Kapitel wird die Testmessung der beschriebenen NMR-Apparatur behandelt. Als Test wurden natürliche Polarisationssignale einer Probe aufgenommen.

5.1 Rahmenbedingungen

Die Messung der natürlichen Polarisationssignale wurde am neuen ⁴He-Verdampferkryostaten bei einer Temperatur von T = 1K und einem Magnetfeld von B = 5Tdurchgeführt. Bei der verwendeten Probe handelt es sich um Brenztraubensäure, die mit dem Tritylradikal AH 111 501 dotiert ist¹. Die Konzentration der paramagnetischen Zentren in der Probe beträgt $9,5 \cdot 10^{18} \frac{e^-}{g}$. Gemessenen wurde die nätürliche Polarisation der ¹³C Kerne. Dazu wurde vom Signalgenerator das Hochfrequenzsignal mit der Frequenz $\nu_{HF} = 53.52MHz$, das ist die Larmorfrequenz des ¹³C Atoms bei der gegebenen Magnetfeldstärke, auf den entsprechenden Eingang der NMR-Box gegeben. Die Modulation des Hochfrequenzsignals ist 200kHz und die Amplitude beträgt 0dBm ($\triangleq 225mV$).

5.2 Darstellung der Signale

Bei der Darstellung der Signale ist zu beachten, dass laut Definition die natürliche Polarisation positiv ist, so dass sich aus den Signalen, die in negativer Richtung wachsen und dementsprechend eine 'negative' Fläche aufweisen, trotzdem eine positive Polarisation ergibt. In den Diagrammen, die ein einzelnes TE-Signal darstellen, ist die Amplitude in Abhängigkeit der Frequenz aufgetragen. Da es sich bei den Betrachteten Signalen um natürliche Polarisation handelt sind die Messwerte sehr klein, so dass die gemessenen Flächeneinheiten im Bereich von 10^{-3} Flächeneinheiten liegen und deshalb nur eine geringe Polarisation ergeben.

Beginn der Messung

Zuerst wurde das NMR-System, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, abgestimmt. Bei den ersten detektierten Signalen war keine oder nur eine geringe (teilweise negative) Polarisation zu messen. In Abb. 5.1 ist ein typisches Signal, das keine Polarisation zeigt, vom Anfang der Messung dargestellt. Erkennbar ist, dass die Amplitude des Rauschens etwa zwischen 0,005 und 0,007mV liegt.

¹ In [Gre07] sind Probenmaterial und Radikal ausführlich beschrieben



Abbildung 5.1: P = 0% 'Signal'

Verlauf der Polarisation

Es wurde der Aufbau der TE-Polarisation über mehrere Stunden beobachtet. Das Ergebnis ist in Abb. 5.2 dargestellt. Dargestellt sind die Flächeneinheiten gegenüber der Zeit. An die Datenpunkte wurde eine Kurve angepasst, die den Aufbau der



Abbildung 5.2: Aufbau der TE-Polarisation anhand der Flächeneinheiten

Polarisation (bzw. den Aufbau der Fläche unter den einzelnen TE-Signalen) beschreibt.

$$A = A_0 \cdot (1 - e^{-\frac{t-c}{\tau_{auf}}})$$
(5.1)

In dieser Funktion treten die maximale Fläche A_0 , die Aufbauzeit τ_{auf} und ein Parameter c auf, der die zu Beginn der Messung vorhandene Fläche bzw. Polarisation berücksichtigt. Aus dem vorhandenen Datensatz ergibt sich die maximale Fläche $A_0 = 678\mu\text{FE}^2$ und eine Aufbauzeit von $\tau_{auf} \approx 10000s \approx 167min$. Zu beachten ist jedoch, dass die gemessenen Flächeneinheiten eigentlich negativ sind und hier nur zur Auswertung und zum Zeigen des Polarisationsaufbaus mit -1 multipliziert wurden und deshalb positiv sind. Dies muss für A_0 berücksichtigt werden. Daher ist $A_0 = -678\mu\text{FE}$. Die ermittelten Flächeneinheiten entsprechen einer natürlichen Polarisation der ¹³C-Kerne von $P_{TE} = 0,129\%^3$. Aus dem Quotienten aus natürlicher Flächen und der sogenannte Enhancement-Faktor E bestimmt.

$$E = \frac{P_{TE}}{A_0} = -\frac{0.129}{0.000678} \approx -190 \tag{5.2}$$

Dieser setzt die Flächeneinheiten mit der Polarisation in Relation. Die Werte für die Polarisation ergeben sich dann aus dem Produkt der gemessenen Flächeneinheiten mit dem Enhancement-Faktor.

TE-Signale

In den Abbildungen 5.3 und 5.4 ist jeweils ein TE-Signal aus dem Datensatz dargestellt. Die einzelnen Signale heben sich deutlich vom Rauschen ab. Zu beachten ist jedoch, dass das Rauschen außerhalb des Signals stärker scheint als im Signal. In Abb. 5.3 ist ein gleichmäßiges Rasuschen zu erkennen. Bei dem TE-Signal in Abbildung 5.4 scheint das Rauschen bei höheren Frequenzen noch stärker zu sein. Der Umstand, dass das Rauschen bei verschiedenen Signalen unterschiedlich stark ist, tritt des öfteren auf, ist aber unabhängig von der Polarisation der Probe.

Wie in Abschnitt 4.2.1 erwähnt befindet sich das Signal eigentlich auf einer Parabel, welche zu einer Geraden Kompensiert wird. Das Signal ohne Kompensation ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Dabei ist das Resonanzsignal, trotz seiner geringen Intensität, auch in der Parabel zu erkennen. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.6 das unkompensierte 'Signal' von Abb. 5.1 dargestellt. Dort ist keine 'Ausbuchtung', die das Polarisationsignal darstellt, in der Parabel zu erkennen, wie es bei der Parabel des TE-Signals in Abbildung 5.5 der Fall ist. Auch in den Darstellungen der Parabeln ist das Rauschen klar zu erkennen. Dieses Rauschen liegt möglicherweise an einer unzureichenden Abschirmung des HF-Teils. Durch ein anderes Gehäusematerial (wie z.B. Kupfer anstelle des Aluminiums) für die Box könnte das Rauschen reduziert werden. Außerdem bietet sich ein Zusammenlegen des HF- und NF-Teils in eine Box mit guter HF-Abschirmung um die Wege bzw. Leitungen zwischen den einzelnen Bauteilen zu reduzieren.

 $^{2 \}quad FE = Flächeneinheiten$

³ Bei einer Feldstärke von B=5T und einer Temperatur von T=1K



Abbildung 5.3: TE-Signal(P = 0,113%)



Abbildung 5.4: TE-Signal (P = 0.102%)



Abbildung 5.5: Signal ohne Parabelkompensation zu Abb. 5.3



Abbildung 5.6: Unkompensiertes Signal zu Abb. 5.1

KAPITEL 6

Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Polarisation in Targetmaterialien ist die Methode der kernmagnetischen Resonanz ein wichtiges Mittel.

In diesem Zusammenhang wurde das Funktionsprinzip des continuous wave NMR-Experiments erläutert. Dabei wurde neben der Theorie auch die Komponenten der Bochumer NMR-Apparatur vorgestellt. Obwohl die CW-NMR-Methode schon seit Beginn der Forschung am polarisierten Target verwendet wird, so ist sie dennoch ein probates Mittel zur Polarisatiosbestimmung, da durch die Einstrahlung der Hochfrequenz geringer Leistung die bereits vorhandene Polarisation nicht zerstört wird. Neben dem Aufbau der NMR-Apparatur wurde auch die Funktionsweise einzelner Komponenten erläutert. Ein besonderes Augenmerk beim Aufbau der NMR-Apparatur lag in der Zusammensetzung des Hochfrequenzverstärkers (HF-Teil). Bei der Funktionsweise wurde besonders die Veränderung des Resonanzsignals durch die DC- und Parabelkompensation hervorgehoben.

Die Funktion der Bochumer NMR-Apparatur wurde mittels einer Testmessung einer mit dem Radikal AH 111 501 dotierten Probe (Brenztraubensäure) erfolgreich bestätigt. Ein Aufbau der natürlichen Polarisation ist nachgewiesen worden und es konnten einzelne TE-Signale, trotz teilweise starkem Rauschen, dargestellt werden.

Um das Rauschen zu minimieren, sollten die Komponenten des HF- und des NF-Teils zusammen in einem gut abgeschirmten Gehäuse untergebracht werden. Es würde sich dabei eine Box aus massivem Kupfer anbieten, da dies eine gute HF-Abschirmung garantieren würde.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Orientierungsmöglichkeiten für einen Drehimpuls mit $j = 2 \dots \dots$	5
2.2	Veranschaulichung des magnetischen Momentes des kreisende Elektrons	6
2.3	Verlauf der TE-Polarisation in Abhängigkeit von der Temperatur	11
2.4	Darstellung der vier Zustände von Elektron und Nukleon im äußeren	
	Feld	13
2.5	Schematische Darstellung der dynamischen Polarisation in der EST-	
	Theorie	15
3.1	Schema des NMR Aufbaus	17
3.2	Übergang ins rotierende Koordinatensystem	21
3.3	Darstellung der absorptiven und dispersiven Linienform	23
3.4	Aufspaltung der Energienive aus von einem Spin-1-Teilchen	26
4.1	Skizze des ⁴ He-Verdampferkryostat	29
4.2	Blockdiagramm der NMR-Appararur	31
4.3	Schaltplan des Niderfrequenzverstärkers (NF-Teil)	32
4.4	Schaltplan der DC-Kompensationskarte	34
4.5	Prinzip der Abstimmung und DC-Kompensation	35
4.6	Prinzip der Parabelkompensation	36
4.7	Schaltplan der CW-NMR-Box (HF-Teil)	37
5.1	P = 0% 'Signal'	40
5.2	Aufbaukurve der TE-Polarisation	40
5.3	$TE-Signal(P = 0,113\%) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	42
5.4	TE-Signal $(P = 0.102\%)$	42
5.5	Signal ohne Parabelkompensation zu Abb. 5.3	43
5.6	Unkompensiertes Signal zu Abb. 5.1	43

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über g-Faktor und Magneton	8
2.2	Übersichtstabelle über Spin, g -Faktor, magnetisches Moment und	
	Larmorfrequenz einiger Teilchen und Isotope	9

Literaturverzeichnis

- [Abr61] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, 1961
- [AbG78] A. Abragam und M. Goldmann, Principles of Dynamic nuclear polarization. Rep. Prog. Phys. 41 (1978) 395
- [Blo46a] F. Bloch, W.W. Hansen und M. Packard, Nuclear Induction. Phys. Rev. 69 (1946) 127
- [Blo46b] F.Bloch, Nuclear Induction. Phys. Rev 70 (1946) 460
- [Dem00] W. Demtröder, Experimentalphysik 3 Atome, Moleküle und Festkörper. Springer, 2000
- [Fey57] R. Feynman, F.L. Vernon und R.W. Hellwarth, Geometrical representation of the Schrödinger equation for solving maser problems. J. Appl. Phys. 28 (1957) 49
- [Goe02] St. Goertz, Spintemperatur und magnetische Resonanz verdünnter elektronischer Systeme - Ein Weg zur Optimierung polarisierter Festkörper-Targetmaterialen. Habilitation, Bochum 2002
- [GMR02] St. Goertz, W. Meyer und G. Reicherz, Polarized H, D and ³He Targets for Particle Physics Experiments. Prog. in Part. and Nucl. Phys. 49 (2002) 403-489
 - [Gre07] F. Greffrath, Dynamische Nukleonenpolarisation in deuterierter Brenztraubensäure. Diplomarbeit, Bochum 2007
 - [Har83] R.K. Harris, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Longmann Essex, 1983
 - [Har97] J.Harmsen, Ein ⁴He-Verdampfer-Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets. Diplomarbeit, Bochum 1997
 - [Har02] J. Harmsen, Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Buthanol- d_{10} als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente. Dissertation, Bochum 2002
 - [Hec04] J. Heckmann, *Elektronenspinresonanz polarisierbarer Festkörper-Targetmaterialien bei* 2,5*T*. Dissertaion, Bochum 2004
 - [Hes05] Ch. He
 ß, Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets, Diplomarbeit, Bochum 2005

[Hes] Ch. Heß, Dissertation (in Vorbereitung), Bochum

- [Hil74] J.J. Hill und D.A. Hill, Simple Correction for Q-Meter Measurement for Proton Target Polarization. Nuclear Instruments and Methods 116 (1974) 269-274
- [Hon67] A. Honig, Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 1009
- [Ned03] M. zur Nedden, Struktur der Materie II (L) Kern und Teilchenphysik. Skript zur Vorlesung WS 03/04 an der HU-Berlin
- [Pov97] B. Povh, K. Rith, Ch. Scholz und F. Zetsche, Teilchen und Kerne, Springer 1997
- [Pur46] E.M. Purcell, H. Torrey und R.V. Pound, Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. Phys. Rev. 69 (1946) 37
- [Rei94] G. Reicherz, Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets. Dissertation, Bonn 1949
- [Sch06] M. Schiemann, Polarisationsmessungen an mit Trityl-Radikalen dotiertem D-Butanol. Diplomarbeit, Bochum 2006
- [ScW92] G. Schatz und A. Weidinger, Nukleare Festkörperphysik. Teubner Studienbücher 1992
 - [Sli90] C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance. Springer 1990

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen Meschen bedanken, die mich während dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben.

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

Ein besonderer Dank gilt Dr. Gerhard Reicherz, der mich betreut hat und auch immer für Rückfragen, nicht nur im Bezug auf die NMR, zur Verfügung stand.

Danken möchte ich auch Dr. Jörg Heckmann und Christian Heß für Anregungen und Korrekturen bei der Gestaltung dieser Arbeit.

Außerdem möchte Dr. Eric Radtke und Björn Adebahr danken für die verschiedensten Gespräche, seien sie fachlicher oder nichtfachlicher Natur gewesen.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern, meiner Schwester und meinem Schwager, die mich auf all meinen Wegen unterstützt haben. Ohne Euch wäre es nie soweit gekommen. - Vielen Dank!