

**Polarisationsuntersuchungen
an β^- -bestrahltem
Wasserstoffdeuterid bei 1°K**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

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

von
Eric Radtke

Bochum, 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Das Polarisierte Target	5
2.1	Natürliche Polarisation	5
2.2	Polarisationsmechanismen	7
2.3	Die Komponenten des Polarisierten Targets	9
2.4	Der Kryostateinsatz	11
3	Die Wasserstoffisotope	13
3.1	Molekularer Wasserstoff	13
3.2	Festkörpereigenschaften	17
3.2.1	Kristallstruktur	18
3.2.2	Konversion	24
4	Magnetische Kernresonanz und Relaxation	33
4.1	Grundlagen	33
4.2	Spinrelaxation in H ₂ und D ₂	36
4.3	Spinrelaxation in HD	39
4.3.1	Die NMR-Signale der Wasserstoffisotope	42
5	Polarisation	50
5.1	Protonen-Polarisation nach der <i>Brute-Force</i> -Methode	50
5.2	Polarisationsübertrag per Adiabatic Fast Passage	52
5.3	Dynamische Polarisation	54
6	Langzeitbestrahlungen mit der β-Quelle	56
6.1	Die β -Quelle	57
6.2	Butanol	59
6.2.1	Bolometrische ESR	63
6.3	Wasserstoffdeuterid	64
7	Zusammenfassung und Ausblick	72
A	Bolometrische ESR bei 2.5T und 1K	74
A.1	Tempo-Butanol	75
A.2	Ungebundenes Proton in HD	79

A.3 HD mit Teflon	82
B Wärmeleitfähigkeit von HD bei tiefen Temperaturen	83
Abbildungsverzeichnis	84
Literaturverzeichnis	86

Kapitel 1

Einleitung

Die Physik als Lehre von den Körpern befasst sich mit der Struktur der Materie und den Phänomenen, die auf den Wechselwirkungen ihrer Konstituenten basieren. Mit den betrachteten Längenskalen variieren sowohl die beobachtbaren Grundbausteine der betrachteten Strukturen wie auch deren Wechselwirkungen.

Arrangiert die Gravitation Galaxien zu Haufen und Superhaufen, so bestimmen primär elektromagnetische Prozesse die Vorgänge in der belebten und unbelebten Natur, den Bereich der unmittelbaren Wahrnehmung des Menschen. Auf den kleinsten Skalen finden sich Quarks und Leptonen, die im Standardmodell zu drei Familien gruppiert sind. Sie gelten als punktförmig, als fundamentale Bausteine der Materie.

Aufgrund des für die starke Wechselwirkung charakteristischen Confinements können Quarks nicht separat existieren. Versucht man sie aus einem bestehenden Verband zu entfernen, so setzt unverzüglich die Hadronisierung mit Quarks und Antiquarks aus dem Vakuum ein.

Die wichtigsten Vertreter der Hadronen sind die Nukleonen, also Proton und Neutron, aus denen die Kernmaterie besteht. Ihre Anregungsspektren lassen sich derart interpretieren, dass sie aus drei Quarks bestehen, **uud** bzw. **udd**, mit Quarkmassen von jeweils etwa $300 \text{ MeV}/c^2$. Dabei handelt es sich jedoch nicht um ‘nackte’ Quarks, sondern um sog. Konstituentenquarks, d.h. den drei nackten Valenzquarks werden jeweils noch Gluonen, die Austauscheteilchen der starken Wechselwirkung und Seequarks, Quark–Antiquark–Paare, in welche die Gluonen kurzzeitig aufspalten können, zugerechnet.

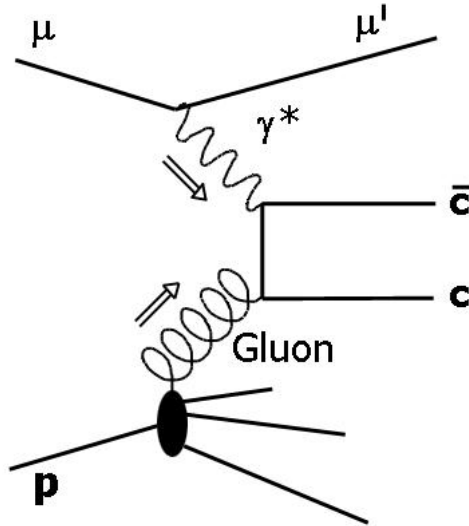
Andererseits findet bei tiefinelastischer Streuung von Leptonen die Wechselwirkung an punktförmigen Streuzentren innerhalb des Nukleons statt. Diese werden mit den Valenz- und Seequarks, aber auch mit Gluonen identifiziert. So wird etwa die Hälfte des Nukleonimpulses von diesen Quarks, die andere von Gluonen getragen ([PRSZ97]).

Da es sich bei den Quarks wie auch den Nukleonen um Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen handelt, wurde zunächst angenommen, dass die Spins der Konstituenten auf einfache Weise zum Nukleonspin koppeln. Dass dem nicht so ist, entdeckte die Europäische Myon Kollaboration (EMC) Mitte der 80er Jahre ([EMC89]), womit der Begriff der Spinkrise aufkam. Vielmehr beträgt der Beitrag aller Quarks zum Gesamtspin des Nukleons nur etwa 20%. Es folgte eine Reihe von Experimenten, die dieses Ergebnis bestätigen ([DR00]). Dabei handelt es

sich um verschiedene Experimente am SLAC, um SMC am CERN sowie um HERMES am DESY.

Gemeinsam ist solchen Experimenten, die spinabhängige Observablen bestimmen wollen, die Verwendung von spinpolarisiertem Strahl und Target. Während bei den SLAC-Experimenten und bei den SMC-Messungen Festkörpertargets (NH_3 , ND_3 und ^6LiD bzw. NH_3 und deuteriertes Butanol) Verwendung fanden, nutzt HERMES ein internes Gastarget (H, D oder ^3He).

Auch um die Rolle der Gluonen in dem Spinpuzzle aufzuklären, wurde das COMPASS-Experiment ins Leben gerufen. In einer semiinklusiven Messung werden hier polarisierte Myonen auf polarisierte Nukleonen geschossen ([CC96]). Aus der spinabhängigen Reaktion der Photon-Gluon-Fusion kann auf den gluonischen Beitrag zum Nukleonspin geschlossen werden. Das virtuelle Photon koppelt, wie es die nachstehende Abbildung zeigt, an ein Gluon. Dabei entsteht ein $c\bar{c}$ -Paar, das hadronisiert ('open charm production'). Es entstehen hauptsächlich D^0 - und $\bar{D}^0$ -Mesonen, deren Zerfall rekonstruiert wird.



Bei polarisierten Streuexperimenten werden Zählratenasymmetrien A_Z gemessen. Diese sind über

$$A_Z := \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \propto P_S \cdot P_T \cdot \kappa \cdot A_{ph}$$

mit der physikalischen Asymmetrie A_{ph} verknüpft. Es ist $N_{\pm}$ die Zählrate bei Targetpolarisation P_T parallel/antiparallel zur Strahlpolarisation P_S und κ der Dilutionfaktor, also der Anteil polarisierbarer Nukleonen (p oder n) an der Gesamtnukleonenzahl des Targets. Damit ergibt sich für die physikalische Asymmetrie

$$A_{ph} \propto \frac{1}{P_S \cdot P_T \cdot \kappa} \cdot A_Z.$$

Der Fehler ΔA_{ph} bei der Bestimmung der physikalischen Asymmetrie wird dominiert durch den statistischen Fehler in der Zählratenasymmetrie

$$\Delta A_{ph} \propto \frac{1}{P_S \cdot P_T \cdot \kappa} \cdot \Delta A_Z.$$

Da die Messzeit t proportional der Anzahl der Ereignisse ($N_+ + N_-$) ist, gilt für ΔA_{ph}

$$\Delta A_{ph} \propto \frac{1}{P_T \cdot \kappa} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

oder bei vorgegebenem Fehler ΔA_{ph} für die Messzeit t

$$t \propto \left(\frac{1}{P_T \cdot \kappa} \right)^2,$$

was die Wichtigkeit hoher Targetpolarisation und eines hohen Dilutionfaktors für die Präzision eines Streuexperimentes belegt.

Obwohl es im Bereich der Festkörpertargets eine Reihe etablierter Targetmaterialien gibt, etwa NH_3 oder Butanol ([Mey88]), die sich neben hoher Polarisierbarkeit und einem hohen Dilutionfaktor auch noch durch Strahlresistenz auszeichnen, geht auch hier die Forschung weiter.

Diese Arbeit befasst sich mit der Möglichkeit eines dynamisch polarisierten Wasserstoffdeuterid-Festkörpertargets (HD). Da H_2 und D_2 aufgrund ihrer kurzen Spinrelaxationszeiten und der Konversionsprozesse als Polarisierte Targets ausscheiden, stellt HD ein ideales Material dar, da im Prinzip alle Nukleonen polarisierbar sind. So beträgt der Dilutionfaktor κ 2/3, wenn man es als Protonenmaterial nutzt. Butanol etwa hat nur ein κ von 10/74. Die geringe Dichte des HD stellt zwar einen Nachteil gegenüber anderen Festkörpertargets dar, weil dadurch die Reaktionsraten verringert sind (geringe Luminosität), andererseits können deswegen jedoch Reaktionsprodukte leicht das Target verlassen, ohne dass Sekundärreaktionen auftreten.

Aus diesem Grunde wäre HD ein sehr geeignetes Target etwa für COMPASS, denn die D-Mesonen könnten gut entweichen und detektiert werden. Im oben abgebildeten Graphen kann das Proton auch durch ein Neutron ersetzt werden, da das virtuelle Photon an ein Gluon und nicht an ein Quark koppelt. Beide Reaktionen sind äquivalent. Das bedeutete für ein HD-Target, dass sämtliche Targetnukleonen beteiligt wären, also einen Dilutionfaktor 1!

Die bisherige HD-Targetforschung befasste sich hauptsächlich mit dem ‘brute-force’-Verfahren, also Polarisation bei extrem hohen Magnetfeldern und niedrigen Temperaturen ([Ho⁺95]). Dieses Verfahren macht enorme technische Anstrengungen nötig. Neben einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischkryostaten, der eine Temperatur von unter 15mK bereitstellt, sind noch Transport- und Wechselkryostate erforderlich. Die Polarisation des Materials benötigt mehrere Wochen und ist etwa bei einem Magnetfeldausfall am Strahlexperiment unwiederbringlich verloren.

Ein dynamisch polarisiertes Target kann jederzeit am Experimentierplatz auf- oder nachpolarisiert werden. Daher wurde in Bochum der Weg der dynamischen HD-Polarisation beschritten. Dieser erfordert die Implantierung paramagnetischer Elektronen. Da chemische Radikale nicht in das tiefsiedende HD einmischbar sind, kommt dafür nur der Beschuss mit ionisierender Strahlung in Frage. Zu diesem Zwecke wurde eine $^{90}\text{Sr}-\beta^-$ -Quelle angeschafft.

Die vorliegende Arbeit beginnt mit einem kurzen Abriss des Prinzips der dynamischen Nukleonenpolarisation und der experimentellen Erfordernisse. Im Anschluss werden grundlegende Eigenschaften der Wasserstoffe, insbesondere in der festen Phase, zusammengefasst. Hier sei auf den Review-Artikel von I.Silvera ([Sil80]) verwiesen, der einen guten Einstieg in das Thema mit vielen Quellenangaben liefert.

Die Wasserstoffe nehmen eine Sonderstellung unter den (Molekül-) Festkörpern ein. Da die intermolekulare Bindung schwach ist gegen die intramolekulare und der Molekülabstand groß gegen den Kernabstand, handelt es sich um annähernd ungestörte Moleküle, die an ihrem Gitterplatz selbst bei 0K¹ frei rotieren können. Zusammen mit dem Phänomen unterschiedlicher Kernspinkopplung ergibt sich ein großer Facettenreichtum an Eigenschaften, die die Physik seit den 50er Jahren aus fundamentalen Prinzipien abzuleiten trachtet. Wichtig für die Targetforschung sind vor allem die Konversionsprozesse in H₂ und D₂, da diese als Verunreinigungen die Spinrelaxation im HD regulieren. Diese Fragen werden in Kap.4 behandelt. Es folgt ein Überblick über die bisherigen Ergebnisse, die bei Bestrahlungen mit der β^- -Quelle in HD und im Referenzmaterial Butanol erzielt wurden.

¹Selbstverständlich ist der absolute Nullpunkt experimentell nicht zugänglich. Aus sprachlichen Gründen wird bisweilen dennoch die Formulierung ‘0K’ verwendet.

Kapitel 2

Das Polarisierte Target

2.1 Natürliche Polarisation

Der Begriff Polarisation meint in diesem Bereich der Physik die Überbesetzung eines magnetischen Niveaus gegenüber den anderen. Diese äußert sich makroskopisch in einer Magnetisierung M_0 der Probe.

Jedes Teilchen mit Spin $\vec{s}$ nimmt in einem homogenen statischen Magnetfeld B_0 einen von $2s + 1$ magnetischen Unterzuständen mit der Energie

$$E_m = -g_i \mu_i m B_0 \quad (2.1)$$

ein (Zeeman-Aufspaltung). Es ist

g_i = g-Faktor

μ_i = Bohrsches bzw. Kernmagneton

B_0 = magnetische Induktion des Feldes

m = z-Komponente des Spins, wobei die Richtung von B_0 die z -Achse vorgibt.

Ein Ensemble gleichartiger Teilchen, die aufgrund ihrer Lokalisierbarkeit wohlunterscheidbar sind, verhält sich gemäß der Maxwell-Boltzmann-Statistik. Für die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Zustand m anzutreffen, gilt

$$p_m \propto \exp \frac{-E_m}{k_B T} \quad (2.2)$$

p_m = Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des Zustandes m

k_B = Boltzmann-Konstante

T = Temperatur der Probe

Man definiert als Vektorpolarisation die Größe

$$P := \frac{\langle m \rangle}{s} \quad (2.3)$$

und erhält für Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen

$$P_{\frac{1}{2}} = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}} = \tanh \frac{\mu B_0}{k_B T} \quad (2.4)$$

sowie für Spin 1-Teilchen

$$P_1 = \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} = \frac{4 \tanh \frac{\mu B_0}{2k_B T}}{3 + \tanh^2 \frac{\mu B_0}{2k_B T}} \quad (2.5)$$

mit N_m = Anzahl der Teilchen mit Spineinstellung m .

Für Spins größer $\frac{1}{2}$ ist es auch sinnvoll, die Tensorpolarisation einzuführen:

$$T := \frac{\langle 3m^2 - s(s+1) \rangle}{s(2s+1)}. \quad (2.6)$$

Für Spin 1-Teilchen lautet sie explizit:

$$T = \frac{N_1 + N_{-1} - 2N_0}{N_1 + N_0 + N_{-1}} = \frac{4 \tanh^2 \frac{\mu B_0}{2k_B T}}{3 + \tanh^2 \frac{\mu B_0}{2k_B T}} \quad (2.7)$$

Die Gleichungen (2.4), (2.5) und (2.7) beschreiben die Polarisation im thermischen Gleichgewicht. Man spricht von der *natürlichen* oder TE^1 -Polarisation.

Um eine merkliche TE-Polarisation zu erzielen, sind extreme Bedingungen erforderlich. Z.B. beträgt die Protonenpolarisation bei $15T$ und $20mK$ 64.4%. Abgesehen davon, dass die Bereitstellung solcher Bedingungen einen enormen technischen Aufwand darstellt, sind in der Regel die nukleonischen Relaxationszeiten bei diesen Feldern und Temperaturen so groß, dass das Abwarten des Gleichgewichtszustandes für Polarisationsmessungen oder Strahlexperimente unpraktikabel wäre.

Aufgrund ihres etwa 660 mal höheren magnetischen Momentes sind nach (2.4) jedoch Elektronen bereits bei moderaten $2.5T$ und $1000mK$ zu 93.3% polarisiert. Diese Tatsache macht man sich bei der *Dynamischen Nukleonenpolarisation* zu Nutze.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist das Vorhandensein ‘freier’ Elektronen in der Probe, also von Elektronen, deren Spins nicht paarweise zu Null koppeln. Man kann diese *paramagnetischen Zentren* entweder durch ionisierende Strahlung erzeugen oder als geeignete Chemikalie beimengen. Typische Konzentrationen dieser quasifreien Elektronen liegen im Bereich $10^{19} \frac{\text{Spins}}{\text{cm}^3}$.

Durch Einstrahlung von Mikrowellen nahe der Elektronenlarmorfrequenz ist es nun möglich, Polarisation vom elektronischen System auf das nukleonische zu übertragen.

¹Thermal Equilibrium

2.2 Polarisationsmechanismen

Im einfachsten und günstigsten Fall erfolgt der Polarisationsübertrag nach dem *Solid State Effect* (SSE). Man betrachte ein freies Elektron und ein benachbartes Proton. Es ergibt sich das Niveauschema aus Abb. 2.1, links. Vertikal ist die Elektronenspineinstellung m_s und horizontal die Protonenspineinstellung m_I aufgetragen. Die magnetische dipolare Kopplung ermöglicht die, ansonsten wegen der Drehimpulserhaltung verbotenen, Übergänge 2 und 3 mit der Wahrscheinlichkeit W_2 bzw. W_3 . Dazu ist Einstrahlung von Mikrowellen der Elektronenlarmorfrequenz ν_e plus bzw. minus der Protonenlarmorfrequenz ν_p erforderlich. Damit werden die verbotenen Übergänge W_2 oder W_3 aus Abb. 2.1, links, gepumpt, und es resultiert negative bzw. positive Protonenpolarisation.

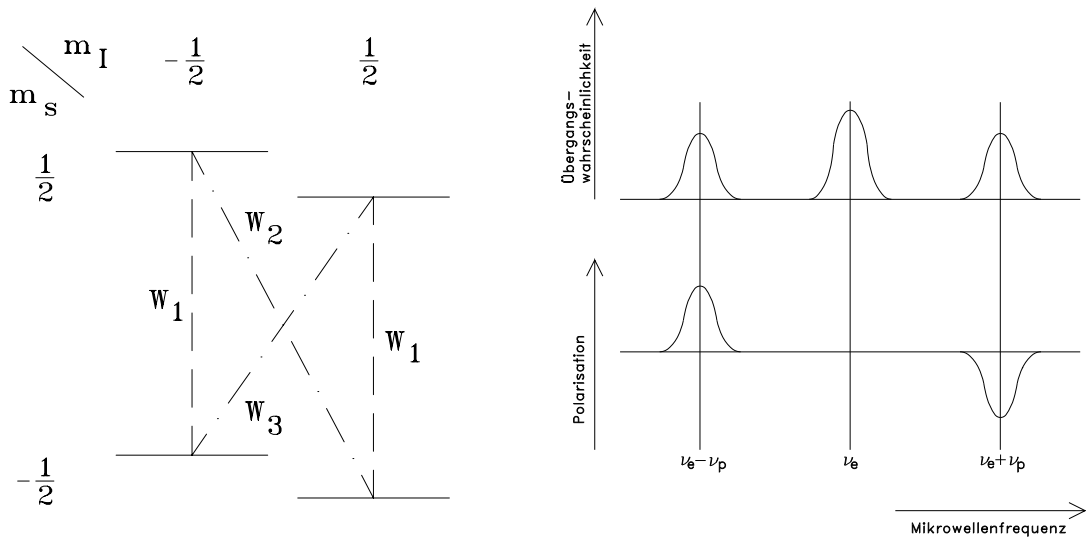


Abbildung 2.1: links: Niveauschema zum Solid State Effect.

rechts: Übergangswahrscheinlichkeiten und resultierende Polarisation (qualitativ).

Beim SSE ist die erreichbare Endpolarisation

$$P = \frac{P_e}{1 + f}, \quad (2.8)$$

wo P_e die Elektronenpolarisation als Funktion von Feld und Temperatur ist. Der Faktor $f = \frac{n}{N} \cdot \frac{T_1^e}{T_1^p}$ limitiert die Effizienz des Polarisationsübertrages. N gibt die Dichte der paramagnetischen Zentren und n die der polarisierbaren Protonen an. T_1^e ist die Relaxationszeit der Elektronen und T_1^p die der Protonen. Damit ein Elektron nach einem Spinflip erneut für die Polarisation zur Verfügung stehen kann, muss T_1^e möglichst gering sein. Im Allgemeinen liegt T_1^e in der Größenordnung von 1ms .

Ist, wie in Abb.2.1, rechts, die Breite der Übergänge klein gegen deren Abstand, liegt die Situation des SSE vor. Kommt es zum Überlapp von W_2 und W_3 , können mit derselben Frequenz beide Übergänge gepumpt werden, was in einer geringeren Endpolarisation resultiert. Dies wird durch den *Differential Solid State Effect* (DSSE) beschrieben.

In vielen Targetmaterialien lässt sich der Polarisationsprozess nicht als simple Abfolge elementarer Umklappprozesse verstehen, sondern nur als kollektives Phänomen. Man verfolgt einen thermodynamischen Ansatz, wobei den elektronischen und nukleonischen Spinreservoirs Temperaturen zugeordnet werden. Diese können verschieden von der Gittertemperatur und auch negativ sein. Mikrowelleneinstrahlung der passenden Frequenz sorgt einerseits für eine Kühlung des sog. elektronischen Spin-Spin-Reservoirs und andererseits für einen Kontakt dieses Reservoirs an das nukleonische Zeeman-Reservoir. Kühlung des Nukleon-Zeeman-Reservoirs ist gleichbedeutend mit Nukleonpolarisation. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [Goe02]. Der Frequenzabstand zwischen maximaler negativer und maximaler positiver Polarisation ist deutlich geringer als beim SSE. Einen Überblick der Polarisationsmechanismen gibt z.B. [Bor71].

2.3 Die Komponenten des Polarisierten Targets

Der Betrieb eines Polarisierten Targets setzt eine umfangreiche technische Ausstattung voraus. Kernstück der Bochumer Anlage, mit der die hier vorgestellten Messungen durchgeführt worden sind, ist der ^4He -Badkryostat *SOPHIE* ²[Har97] (s.Abb.2.4). Nach dem Prinzip der Dampfdruckerniedrigung über einem Flüssigheliumreservoir, in dem sich die Probe befindet, können mit dem angeschlossenen Pumpstand der Saugleistung $3000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ Temperaturen bis hinab zu etwa 900mK erzeugt werden.

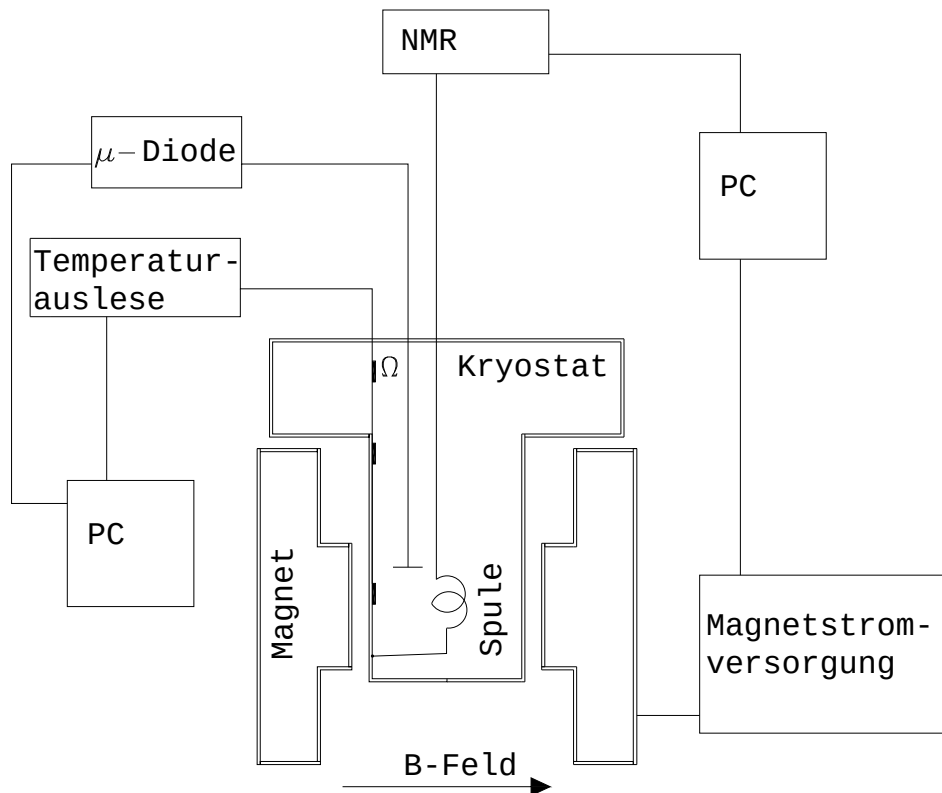


Abbildung 2.2: Die Komponenten des Polarisierten Targets

Zur Messung von Temperaturen werden Kohleschichtwiderstände der Firma Allan Bradley mit Warmwert 100Ω (im Folgenden AB100) verwendet. Diese besitzen einen negativen Temperaturkoeffizienten und sind im entscheidenden Temperaturbereich stark sensitiv auf Temperaturänderungen (s.Kap.6).

Die Probenkammer des Kryostaten, die auch als *Cavity* dient ist zwischen den Polschuhen eines normalleitenden 2.5T-Magneten positioniert.

Zur Erzeugung der Mikrowellen dient eine *IMPATT* ³-Diode mit einer Mittenfrequenz von 70GHz und einem Hub von 600MHz. Abb.2.3 verdeutlicht die Frequenzabhängigkeit der eingekoppelten Diodenleistung. Auffällig ist insbesondere das Leistungstief bei

²Spin Orientation Physics Investigation Equipment

³Impact Ionisation Avalanche and Transit Time

70.05GHz. Um diese Frequenzabhängigkeit zu umgehen, sind die bolometrischen ESR-Messungen bei fester Frequenz durch Variation des Magnetfeldes durchgeführt worden (s.Kap.6).

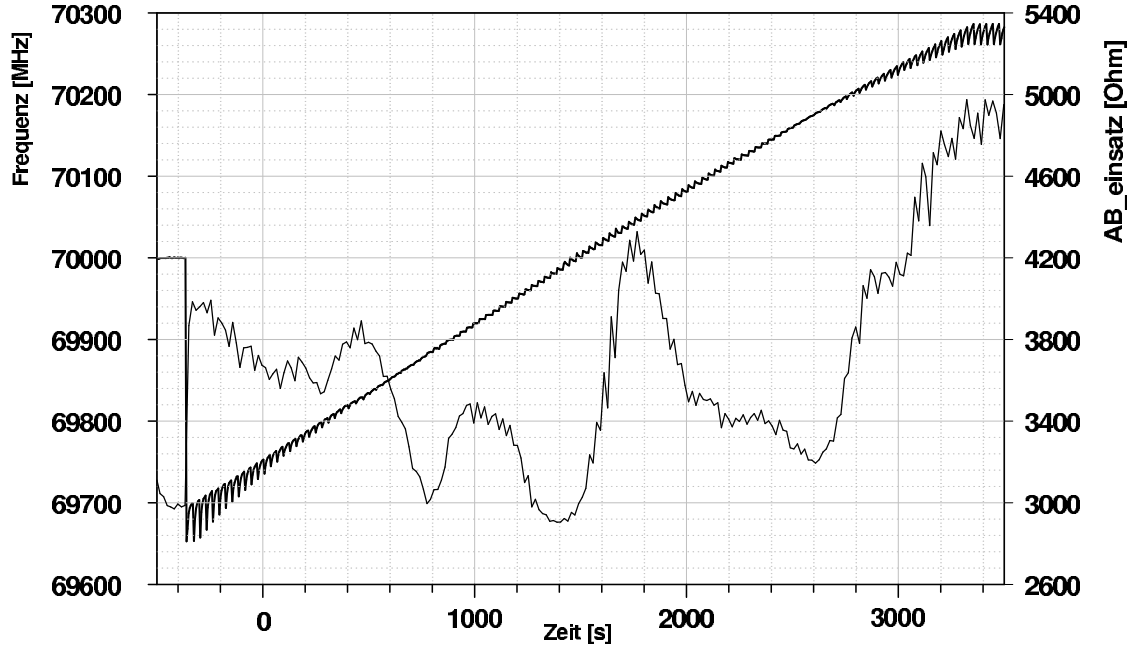


Abbildung 2.3: *Frequenzabhängigkeit der Diode. Die linke Achse bezieht sich auf die Treppefunktion, welche die Variation der Mikrowellenfrequenz anzeigt, die rechte skaliert die Belastung des Kohleschichtwiderstandes. Je höher die eingestrahlte Leistung, desto geringer der Widerstand.*

Zur exakten Messung der Polarisation befindet sich die Probe eingebettet in der Spule eines Serienschwingkreises (bzw. befindet sich die Spule bei den gefrorenen Gasen, die hier behandelt werden, innerhalb der Probe). Der Schwingkreis ist Teil einer NMR^4 -Apparatur. Die Fläche des gemessenen NMR-Signals ist direkt proportional zur Polarisation der Probe. Zur Eichung dient das TE-Signal bei bekannter Temperatur und bekanntem Feld. Damit gilt

$$P = \frac{\text{Fläche}}{\text{Fläche}_{TE}} P_{TE}. \quad (2.9)$$

Zur Messung der Polarisation wird ein Continuous Wave System verwendet und nicht wie sonst üblich ein gepulstes Verfahren. Eine ausführliche Beschreibung der NMR gibt [Rei94].

⁴Nuklear Magnetische Resonanz

2.4 Der Kryostateinsatz

Im Unterschied zu allen etablierten Targetmaterialien kann HD nicht bei Raumtemperatur oder unter flüssigem Stickstoff präpariert und dann in den Kryostaten geladen werden. Zur Verfestigung der Wasserstoffe musste deshalb ein spezieller Kryostateinsatz entwickelt werden (Abb.2.4). Damit das Gas nicht bereits auf dem Weg in die Targetzelle gefriert und den Zulauf verstopft, ist die Zulaufkapillare vakuumisoliert und mit zwei Heizwendeln versehen. (Ähnlich ist auch der Mikrowellenleiter aufgebaut, damit das Gas nicht in diesen hineinzieht und dort ausfriert.) Somit ist die Targetzelle, da sie sich auf der Temperatur flüssigen Heliums befindet, der einzige Ort, an dem das Gas während der Beladung verfestigen kann.

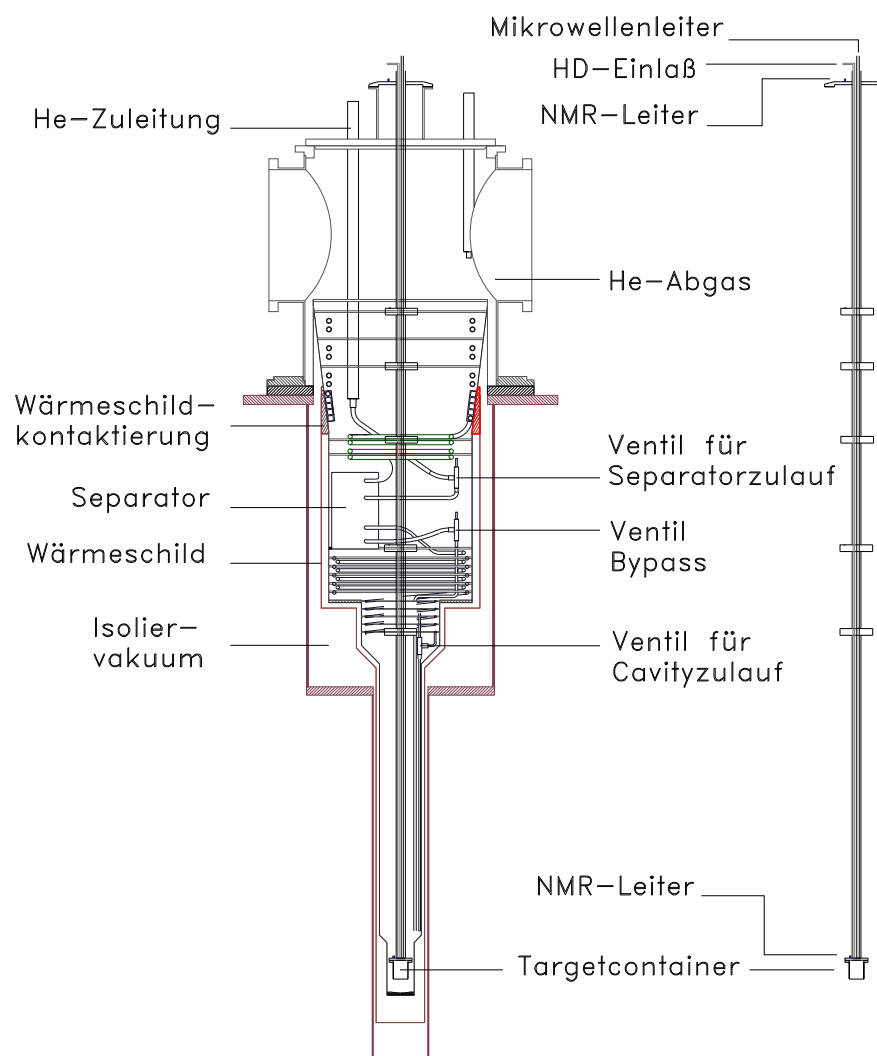


Abbildung 2.4: *Kryostat und Einsatz.*

Bei den Messungen wurde meistens auf den Gebrauch der Heizwendeln verzichtet, da sich die 'Eintauchmethode' als praktikabler erweist. Hier wird zunächst der Kryostat soweit heruntergekühlt, dass sich eine ausreichende Menge flüssigen Heliums darin befindet. Anschließend wird das Ventil vom Gasvorratsvolumen zum Einsatz geöffnet und dieser behutsam in den Kryostaten eingesetzt. Nach dem Prinzip der Kryopumpe zieht dabei der Wasserstoff in die Targetzelle, welche natürlich zuerst Heliumtemperatur erreicht, und verfestigt dort.

Die Targetzelle ist mit einer Indiumdichtung versehen. Nach Einlegen des Dichtdrahtes wird sie, ähnlich einem Flaschenverschluss, an den Kryostateinsatz aufgeschraubt. Dadurch wird die Arbeitsdauer bei der Bestückung des Einsatzes mit der radioaktiven Quelle minimiert. Es ist hilfreich, den Indiumdraht vorher mit Vakuumfett zu versehen, damit er beim Anschrauben nicht reißt.

Innerhalb der Targetzelle befindet sich die NMR-Spule, zusätzlich mündet der Mikrowellenleiter hinein. Selbiger ist außerhalb des Kryostaten durch ein Teflonscheibchen gegen Atmosphäre gedichtet. Diese Dichtung stellt gleichzeitig ein Überdruckventil dar, falls der Wasserstoff unkontrolliert auftaut und nicht in den Vorratsbehälter zurückströmen kann. Ursprünglich ist der Einsatz vollständig aus Edelstahl gefertigt worden. Stark asymmetrische NMR-Signale zeigen jedoch, dass die verwendeten Stähle und insbesondere die Schweißnähte nicht komplett amagnetisch sind und Magnetfeldverzerrungen hervorrufen. Deshalb sind die unteren 20cm aus Messing gefertigt.

Kapitel 3

Die Wasserstoffisotope

3.1 Molekularer Wasserstoff

Wasserstoff ist ein zweiatomiges Molekül mit einem Gleichgewichtsabstand der Atome von 7.5nm, der für alle Isotope gleich ist. Aus den drei Isotopen H, D und T, lassen sich sechs unterschiedliche Wasserstoffmoleküle kombinieren, deren chemische Eigenschaften sehr ähnlich sind.

Da Tritium β -instabil ist, mit einer Halbwertszeit von nur 12.3a, tritt es in der Natur extrem selten auf. Der Anteil beträgt etwa 10^{-18} und entstammt Reaktionen der kosmischen Strahlung mit atmosphärischem Stickstoff. Mit einem Bruchteil von $1.6 \cdot 10^{-4}$ kommt Deuterium deutlich häufiger vor. Lässt man die tritiumhaltigen Verbindungen außer Acht, bleiben die drei isotopen Wasserstoffe Protium H_2 , Deuterium D_2 und Wasserstoffdeuterid HD. Mit zunehmender Masse steigt die Dissoziationsenergie E_D des Moleküls nur leicht an:

$$E_D \quad \begin{array}{cccc} H_2 & HD & D_2 & (T_2) \\ 4.486eV & 4.522eV & 4.564eV & (4.599eV) \end{array} ; [\text{Sil80}]$$

Insbesondere bei tiefen Temperaturen sind die thermodynamischen Eigenschaften von Protium und Deuterium wie Entropie, Wärmekapazität oder freie Energie stark durch die Einstellung der Kernspins zueinander bestimmt [JL34]. Dies ist ein Quantenphänomen. Die bloße magnetische Dipolwechselwirkung liegt in der Größenordnung $10^{-6} k_B K$, was lediglich etwa 10^{-10} der Bindungsenergie bedeutet.

Bei H_2 lässt die Antisymmetrie der Molekülwellenfunktion unter Austausch der beiden Fermionen Proton 1 und Proton 2 für parallele Spinstellung, also Gesamtkernspin $I = 1$, nur ungerade Moleküldrehimpulsquantenzahlen J zu. In diesem Fall spricht man von *ortho-Wasserstoff* (o). Entsprechend gehören zur antiparallelen Spineinstellung $I = 0$ die geraden Drehimpulse J ; dies ist der *para-Wasserstoff* (p- H_2).¹ Beide Formen können durch Konversion ineinander übergehen und das Verhältnis ist temperaturabhängig. Das Mischungsverhältnis von 3 : 1 bei Raumtemperatur, welches den Entartungsgrad widerspiegelt, heißt *normal-Wasserstoff* (n- H_2).

¹Beim Tritium verhält es sich genauso.

Die Rotationszustände sind Boltzmannverteilt, gemäß

$$p_J \propto \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2\Theta} \frac{J(J+1)}{k_B T}\right), \quad \text{mit} \quad \frac{\hbar^2}{2\Theta} \approx 86 k_B K = 7.41 \text{ meV}, \quad (3.1)$$

wo Θ das molekulare Trägheitsmoment ist. Höhere Zustände sind erst ab Temperaturen von mehreren 100°C angeregt. Bei Temperaturen des Polarisierten Targets befinden sich alle Moleküle im Grundzustand $J = I = 0$, sind also komplett amagnetisch.

Im Falle des Deuteriums muss die Molekülwellenfunktion bei Austausch der Deuteronen, Bosonen mit Spin 1, symmetrisch sein. Auch hier ergibt sich die Restriktion, dass zu $I = 1$ nur ungerade Rotationszustände möglich sind, was nun jedoch als para-Modifikation (p-D₂) bezeichnet wird. Für $I = 0$ oder 2 sind nur gerade Werte von J erlaubt (*ortho*-D₂).

Im Temperaturbereich unterhalb 10K liegt das Gleichgewicht bei einem Verhältnis von 5 ($I=2, J=0$) zu 1 ($I=0, J=0$) gemäß der Spinmultiplizität; der Zustand ($I=1, J=1$) ist vollständig entvölkert.

Das Wasserstoffdeuterid besteht als Isotopengemisch aus wohlunterscheidbaren Teilchen. Die Austauschsymmetrien kommen nicht zur Anwendung und dem Protonen- und Deuteronenspin sind alle möglichen Einstellungen zueinander, unabhängig vom Moleküldrehimpuls, erlaubt². Bei Temperaturen des Polarisierten Targets sind auch hier keine Rotationen angeregt. Nach Gl.(3.1) beträgt die Energielücke zur Anregung von $J = 1$ $\frac{\hbar^2}{2\Theta_{HD}} = 5.56 \text{ meV}$ mit $\Theta_{HD} = \frac{4}{3}\Theta_{H_2}$.

Intramolekulare Wechselwirkungen

[Ke⁺40] haben in ihrer Arbeit die intramolekularen Wechselwirkungen im Wasserstoff beleuchtet und quantifiziert. Gl. (3.2) gibt den Hamiltonoperator eines D₂-Moleküls im starken homogenen äußeren Feld H :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \underbrace{-\mu_d(I_z^1 + I_z^2)H}_{\text{I}} \quad \underbrace{-\mu_r J_z H}_{\text{II}} \quad \underbrace{-\mu_d H'(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2) \cdot \mathbf{J}}_{\text{III}} \\ & + \underbrace{\frac{\mu_d^2}{r^3} \left[\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 - \frac{3(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right]}_{\text{IV}} \\ & + \underbrace{\frac{e^2 q Q}{2J(2J-1)i(2i-1)} \sum_{i=\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2} \left[3(\mathbf{i} \cdot \mathbf{J})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{i} \cdot \mathbf{J}) - i(i+1)J(J+1) \right]}_{\text{V}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Im Einzelnen bedeuten die Terme:

I die Wechselwirkung der beiden einzelnen Nukleonenspins mit dem Magnetfeld,

II die Wechselwirkung des rotations-magnetischen Momentes μ_r des gesamten Moleküls mit dem Feld,

²Die energetisch günstigste ist natürlich die Kopplung zu $I=\frac{1}{2}$.

- III die zusätzliche Wechselwirkung, welche die Nukleonen aufgrund des Feldes erfahren, das die Molekülrotation an den Nukleonenorten erzeugt. Also die Spin-Rotations-Wechselwirkung, welche durch die Konstante H' beschrieben wird,
- IV die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Nukleonen, mit der charakteristischen r^{-3} -Abhängigkeit, welche auch ohne äußeres Feld stets vorhanden ist,
- V die Quadrupolwechselwirkung der Deuteronen mit dem Feldgradienten $eq = \frac{d^2V}{dz^2}$, mit V = elektrostatisches Potential am Nukleonenort. Die Summation läuft dabei über die beiden Deuteronen.
- q berücksichtigt die räumliche Ladungsverteilung im Molekül. Es ist

$$q = \left\langle \sum_k \frac{3\cos^2\theta_k - 1}{R_k^3} \right\rangle .$$

Die Summation läuft über alle Ladungen des Moleküls mit Ausnahme des betrachteten Deuterons. Elektronenbeiträge werden negativ gezählt. R_k ist der Abstand der k -ten Ladung zum Deuteron und Θ_k der entsprechende Winkel zwischen Abstandsvektor und Quantisierungs(-z-)achse. Der Erwartungswert wird über den Zustand mit $m_J=1$ gebildet.

$Q = \langle 3z^2 - r^2 \rangle$ ist das Quadrupolmoment des Deuterons. Der Erwartungswert wird für den Zustand mit der größten z-Komponente gebildet.

μ_r ist das magnetische Moment des Moleküls. Ersetzt man μ_d , das magnetische Deuteronenmoment, durch $2\mu_p$ (μ_p = Protonenmoment), erhält man den Hamiltonoperator des Protiums. Da das Proton kein Quadrupolmoment besitzt, fällt der Term **V** weg.

Für das Protium ergeben sich dann aus Gl.(3.2) die Energieeigenwerte

$$\begin{aligned} E^{H_2}(m_I, m_J) &= -2\mu_p m_I H_0 - \mu_r m_J H_0 - 2\mu_p H' m_I m_J \\ &+ \frac{2}{5} \mu_p H'' (3m_I^2 - I(I+1))(3m_J^2 - J(J+1)), \end{aligned}$$

$H'' = \langle \frac{\mu_p}{r^3} \rangle$ ($= 3.4\text{mT}$), mit r = Protonenabstand, ist die charakteristische Größe der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. H' beträgt 27.2mT .

Für Deuterium lauten die Energieeigenwerte

$$\begin{aligned} E^{D_2}(m_I, m_J) &= -\mu_d m_I H - \mu_r m_J H - \mu_d H' m_I m_J \\ &+ \frac{\mu_d}{5} (H'' + H''')(3m_I^2 - I(I+1))(3m_J^2 - J(J+1)), \end{aligned}$$

wobei $H''' = -\frac{5}{4\mu_d} e^2 q Q$ ist.

Es ist $H' = 1.36\text{mT}$, der halbe Wert des o-H₂-Moleküles, was auch klassisch plausibel ist. Bei gleichem Drehimpuls ($J=1$) und doppeltem Trägheitsmoment muss die Winkelgeschwindigkeit halb so groß sein und damit auch das durch die Molekülrotation erzeugte

Feld. $H'' = \langle \frac{\mu_d}{r^3} \rangle$ beträgt 1.05mT.

Für das HD-Molekül lauten Hamiltonoperator und Energieeigenwerte

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -2\mu_p m_p H - \mu_d m_d H - \mu_r m_J H - 2\mu_p H'_p (\mathbf{I}_p \cdot \mathbf{J}) - \mu_d H'_d (\mathbf{I}_d \cdot \mathbf{J}) \\ &+ \frac{2\mu_p \mu_d}{r^3} \left[\mathbf{I}_p \cdot \mathbf{I}_d - \frac{3(\mathbf{I}_p \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I}_d \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right] \\ &+ \frac{e^2 q Q}{2J(2J-1)I_d(2I_d-1)} [3(\mathbf{I}_d \cdot \mathbf{J})^2 + \frac{3}{2}(I_d \cdot J) - I_d(I_d+1)J(J+1)] \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} E^{HD}(m_p, m_d, m_J) &= -2\mu_p m_p H - \mu_d m_d H - \mu_r m_J H - 2\mu_p H'_p m_p \\ &- \mu_d H'_d m_J + \frac{4}{5}\mu_p H'' [3m_J^2 - J(J+1)] \\ &- \frac{1}{5}\mu_d H''' [3m_d^2 - I_d(I_d+1)][3m_J^2 - J(J+1)] \end{aligned}$$

mit $H'_p = 2.05\text{mT}$ und $H'_d = 2.01\text{mT}$ als Konstanten der Spin-Orbit-Wechselwirkung, also den zusätzlichen Feldern aufgrund der Molekülrotation am Ort des Protons bzw. des Deuterons. $\mathbf{I}_p$ und $\mathbf{I}_d$ sind die Spinoperatoren für Proton und Deuteron. Die einzelnen Summanden sind denen des D_2 -Hamiltonoperators äquivalent.

Alle angegebenen Werte für H' wurden gemessen an $(J=1)$ -Molekülen. Im Grundzustand $J=0$, also bei Kugelsymmetrie, mitteln sich die Beiträge der Molekülrotation und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zum Feld am Kernort heraus. So vereinfacht sich die Energie für $(J=0)$ -HD zu:

$$E(m_p, m_d) = -2\mu_p m_p H - \mu_d m_d H.$$

Protonen- und Deuteronenspin sind also vollständig unabhängig voneinander und von der Molekülrotation. Die Messungen der zitierten Arbeit ([Ke⁺40]) wurden mit Gasen bei 77K durchgeführt. Es zeigt sich, dass viele Eigenschaften der Wasserstoffe auch im Festkörper erhalten bleiben.

3.2 Festkörpereigenschaften

Gefrorener Wasserstoff bildet einen *Van der Waals*-Kristall, vergleichbar den Edelgasen. Es handelt sich um einen weichen, farblosen Festkörper, der schlecht Wärme und keinen Strom leitet. Das einzelne Molekül behält seine Identität und seine Quantenzahlen bei. Das schwache bindende Potential zwischen den Molekülen beeinflusst diese kaum. Die Gitterkonstante ist um einen Faktor 10 größer als der Atomabstand im Molekül, sodass die Vorstellung von einem am Gitterplatz fixierten, aber frei rotierenden Hantelmolekül berechtigt ist³. Da das molekulare Trägheitsmoment Θ aufgrund der geringen Massen klein ist, ist die Molekülrotationskonstante $\frac{h}{2\Theta}$ (s.Gl.(3.1)) entsprechend groß.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen lässt sich in einen isotropen und einen anisotropen Anteil zerlegen. Während der anisotrope Teil nur ($J = 1$)-Moleküle betrifft und deren Ausrichtung beeinflussen kann, ist der isotrope Teil für die Bindung des Festkörpers verantwortlich. Eine sinnvolle semiempirische Form für diesen isotropen Anteil stellt das Lennard-Jones-Potential dar:

$$U(R) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6\right] \quad (3.3)$$

Der R^{-6} -Term enthält die bindenden Kräfte der elektrischen Dipolmomente, welche sich die Moleküle laufend kurzzeitig gegenseitig induzieren. (Obschon ihre Ladungsverteilung im zeitlichen Mittel sphärisch ist. Auch höhere Momente treten auf, sind aber nicht maßgeblich.) Der starke repulsive Kern mit der R^{-12} -Abhängigkeit geht auf das Pauliprinzip zurück. Wenn die Molekülorbitale zu überlappen drohen, stoßen sie einander ab. Die Konstanten $\sigma = 2.96\text{\AA}$ und $\epsilon = 5.0 \cdot 10^{-23} J$ können durch Messungen in der Gasphase bestimmt werden.

Bei den Wasserstoffen handelt es sich um Quantenfestkörper, d.h., selbst bei 0K sind die Moleküle nicht scharf lokalisiert an ihrem Gitterplatz. Vielmehr führen sie wegen der schwachen Bindung Schwingungen aus, die wegen der geringen Molekülmasse besonders stark ausfallen. Dieses ist letztlich eine Konsequenz der Unschärferelation $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$, denn mit dem geringen Impuls bei 0K ist eine hohe Ortsunschärfe verbunden. Im Protium beträgt die Breite der Verschmierungsverteilung 18% der Gleichgewichtsdistanz. Die kinetische Energie dieser Nullpunktsbewegung liegt in derselben Größenordnung wie die Gitterenergie. Das Volumen, welches ein Molekül aufgrund seiner Nullpunktsbewegung im Kristall beansprucht, ist so groß, dass es zu starker Überlappung käme. Um dieses zu vermeiden, reagiert der Kristall durch Ausdehnung, d.h., die Gitterkonstante ist höher als es eigentlich dem anziehenden Potential entspricht und die Bindungsenergie reduziert sich vom theoretisch zu erwartenden Wert $2.590 \frac{kJ}{mol}$ auf den tatsächlichen Wert von $0.751 \frac{kJ}{mol}$. Daraus resultiert eine für Quantenfestkörper charakteristische hohe Kompressibilität. Protium vergrößert seine Dichte bei etwa 10^9Pa um 100%, ein Druck bei dem andere Festkörper im %-Bereich reagieren. Aufgrund der schwachen Bindung liegt der Schmelzpunkt bei nur 14K, für die anderen Isotope mit steigender Masse etwa je 2K höher.

³Der Tieftemperaturphasenübergang, bei dem auch die freie Rotation der ($J = 1$)-Moleküle beeinträchtigt ist, wird im nächsten Abschnitt behandelt.

3.2.1 Kristallstruktur

Abhängig von der Art des Einfrierens, der Temperatur und der Messmethode ist Wasserstoff sowohl im hcp⁴– als auch im fcc⁵–Gitter angeordnet gefunden worden. Bereits sehr früh identifiziert [KSM30] reines p-H₂ bei 4.2K per Röntgenstreuung als hcp–Kristall.

Zeitgleich finden [SMR30] einen anomalen Anstieg der spezifischen Wärmekapazität, die hiernach benannte λ –Anomalie, in H₂ bei Temperaturen um 3K, was auf einen Phasenübergang hindeutet. [RP53] berichten von einer abrupten Änderung im NMR–Signal von n–H₂ bei ~ 1.5 K, von einem einfachen Protonensignal hin zu einem Doppelpeak. Ebenfalls beim Herunterkühlen von n–H₂ beobachten [CG65] einen Wechsel im Infrarotspektrum, der sich als Wechsel von einer hcp–Phase hin zu einer Struktur mit Inversionssymmetrie bezüglich der Gitterplätze, vermutlich fcc, interpretieren lässt. Bei nachfolgender Erwärmung der Probe ist der umgekehrte Effekt zu beobachten. Jedoch erst bei Temperaturen, die etwa 0.2K höher liegen, sodass also ein Hysteresephänomen vorliegt, s.Abb.3.1.

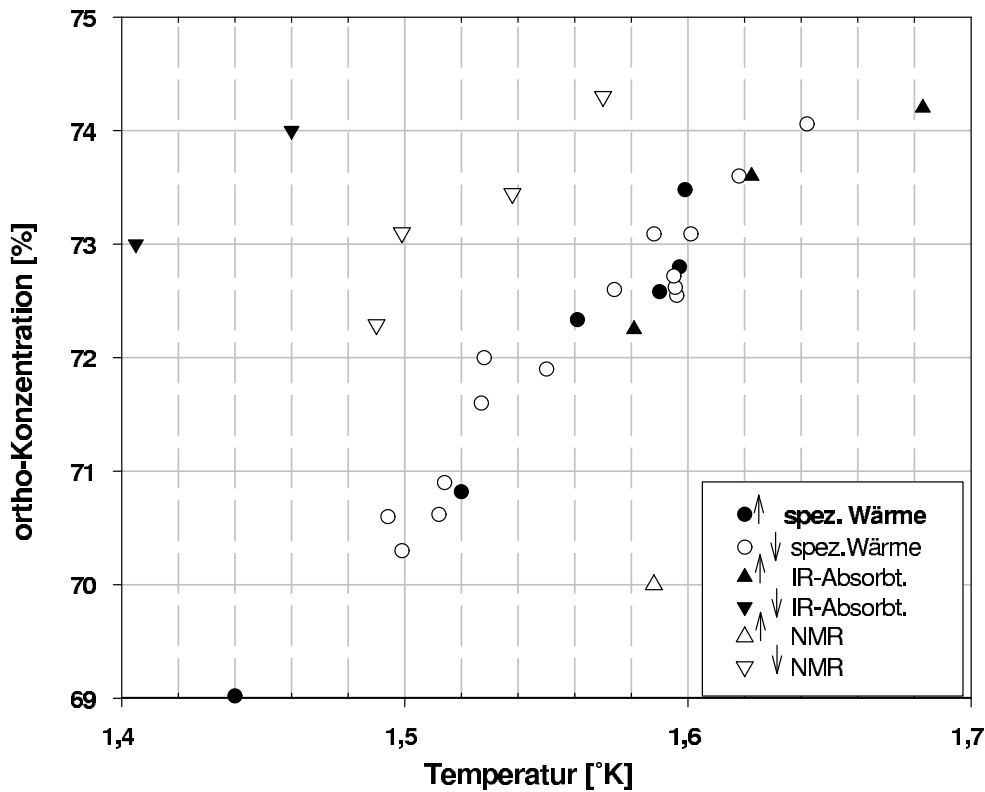


Abbildung 3.1: Mit unterschiedlichen Messmethoden lassen sich bei verschiedenen Temperaturen und ortho–Konzentrationen sprunghafte Änderungen im Protium beobachten, die auf einen Phasenübergang hindeuten. Die Pfeile (↑↓) zeigen an, ob die Temperatur während der Messung erhöht oder erniedrigt wurde. Nach [CG65].

Auch erweist sich die Temperatur T_λ für diesen Übergang als stark abhängig von der Konzentration c_0 der ortho–Moleküle. Unterhalb $c_0 = 0.63$ tritt er nicht mehr auf. T_λ be-

⁴hexagonal close packed

⁵face centered cubic

trägt kurz vor dem Verschwinden des Effektes 1.3K und steigt auf 3K für reines o-H₂.

Andererseits konnten [BK66] bei Elektronenstreuung neben n-H₂, HD und n-D₂ sogar reines p-H₂ als fcc-Struktur beobachten, bei Temperaturen von 2.8K bis 7K. Dabei kondensieren Kristalle mit Dimensionen zwischen 100Å und 1000Å direkt aus der Gasphase auf eine Folie. Geschieht dies bei hoher Folientemperatur im Bereich der Sublimationstemperatur, bilden sich hcp-Strukturen aus.

Wiederholtes Durchlaufen der Übergangstemperatur führt zu einer Stabilisierung der fcc-Phase, sodass diese auch bei etwas höheren Temperaturen als dem ursprünglichen T_λ (räumlich) zumindest partiell erhalten bleibt.

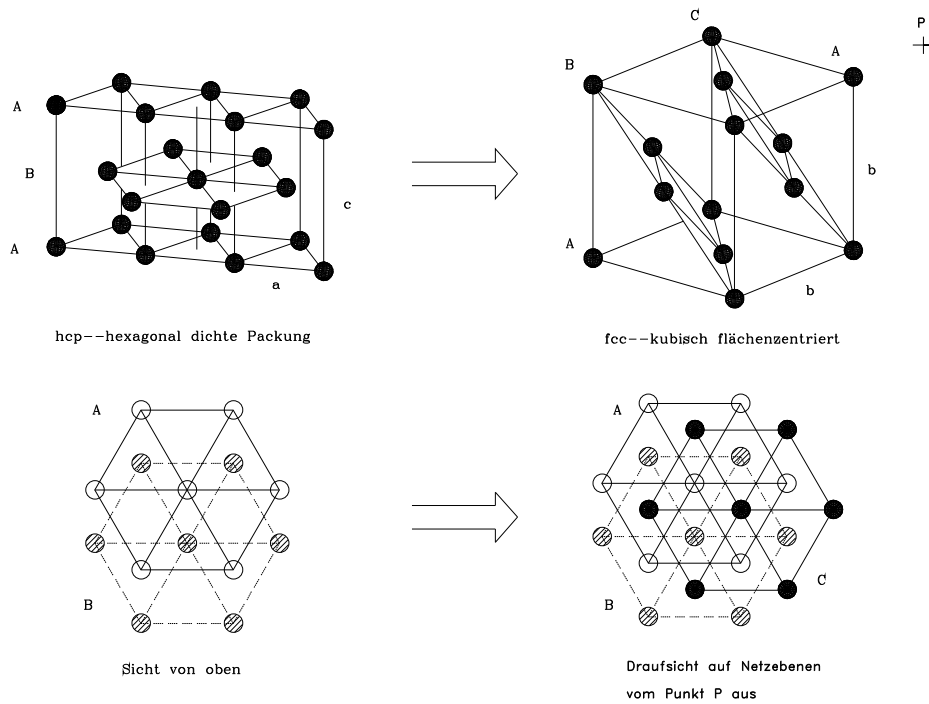


Abbildung 3.2: Die Wasserstoffe können in zwei verschiedenen Strukturen auftreten; als hcp- oder als fcc-Gitter.

[BKL60] meinten gar, in ihren Röntgenstrukturanalysen das tetragonal-raumzentrierte als das Gitter der Wasserstoffe erkannt zu haben. Folgendes Bild hat sich letztlich verdichtet: die energetisch günstigste Struktur bei tiefen Temperaturen ist die kubisch-flächenzentrierte, bei höheren die hexagonale. Für den Übergang beim Herunterkühlen ist jedoch das überwiegende Vorhandensein von (J=1)-Molekülen erforderlich. Denn diese unterliegen bezüglich ihrer Ausrichtung einem Übergang von Unordnung zu Ordnung, vermittelt ihrer Quadrupolwechselwirkung. Der quadrupolare Energieterm zwischen zwei Molekülen mit Quadrupolmoment Q ist gegeben durch

$$\frac{3}{4}e^2Q^2 \left\{ \frac{1 + 2(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)^2}{r^5} - \frac{(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})^2 + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r})^2 + 4(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)}{r^7} + 35 \frac{(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})^2(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r})^2}{r^9} \right\}, \quad (3.4)$$

wobei $\mathbf{r}$ die Zentren der Quadrupole verbindet und $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ Einheitsvektoren sind, die die Ausrichtung der Quadrupole beschreiben.

Die Minimierung der quadrupolaren Energien im Kristallfeld führt also zu einer geordneten Ausrichtung der ($J=1$)-Moleküle, was wiederum der Auslöser des Strukturüberganges ist.

	<i>fcc</i>		<i>hcp</i>	
	a	b	a	c
n-H ₂	3.775	5.338	3.776	6.162
HD	3.664	5.182	3.642	5.951
n-D ₂	3.601	5.092	3.601	5.884

Tabelle 3.1: Die Gitterkonstanten der Wasserstoffisotope in Å. **a** ist der Abstand zu den, in beiden Fällen, zwölf nächsten Nachbarn, **b** die Kantenlänge der fcc-Kuben und **c** der Abstand der Hexagonalebenen im hcp-Gitter.

Die Ähnlichkeit der beiden Gitter zeigt Abb.3.2. Während das hcp-Gitter aus zwei alternierenden Netzen A,B,A,B,... von Dreiecken mit Molekülen an den Eckpunkten besteht, reihen sich im fcc-Gitter drei Netze längs der $\langle 1, 1, 1 \rangle$ -Richtung auf: A,B,C,A,B,C,... . Die Dynamik des Strukturüberganges ist weitgehend unverstanden. Zwar wird die hexagonale **c**-Achse zur kubischen $\langle 1, 1, 1 \rangle$ -Richtung. Ein simples Gleiten der Hexagonalebenen relativ zueinander ist jedoch unwahrscheinlich. Die Potentialbarriere pro Molekül sollte mindestens in der Größe der Schmelztemperatur, also bei 15 - 20K liegen. Die Energie, die durch die Orientierung frei wird, beträgt jedoch nur etwa 3 - 4K. Man vermutet, dass Gitterfehlordnungen der Form ABCABABC und ABCABCBACBAC (fcc), bzw. ABABCACA und ABABCBCB (hcp) eine entscheidende Rolle spielen.

Die Dimensionen der Zellen nach [BK66] gibt Tabelle 3.1. Dabei ist die Masseabhängigkeit eine Konsequenz der Nullpunktsbewegung. Mit steigender Isotopenmasse sinkt die Nullpunktsenergie und damit auch die Ausdehnung des Gitters. Der theoretische Wert für **a** ohne Nullpunktsbewegung ist für alle Isotope gleich und fällt mit 3.24 Å deutlich geringer aus als die gemessenen Längen. In der quadrupolar geordneten Phase setzt sich das fcc-Gitter aus vier Untergittern zusammen, wie es Abb. 3.3 zeigt. In jedem Subgitter sind die Molekülachsen an einer anderen Raumdiagonalen des Würfels ausgerichtet. Dreht man um eine Achse senkrecht zur Hexagonalebene um 120°, gehen die Subgitter ineinander über (Raumgruppe Pa 3). Die Einheitszelle wird durch einen Kubus der Kantenlänge $a/2$ gebildet, wobei in vier Eckpunkten je ein Vertreter der Subgitter liegt, derart, dass die gegenüber liegende Ecke frei bleibt. Durch diese Anordnung werden die Abstände zwischen den Kernen benachbarter Moleküle maximiert.

[Fel65] zeigt, dass diese Struktur tatsächlich einen Zustand sehr geringer und vermutlich minimaler innerer Energie darstellt. In einer selbstkonsistenten Rechnung belegen [JR67], dass diese gefundene Ausrichtung⁶ ihrerseits tatsächlich ein Kristallfeld hervorruft, wel-

⁶Historisches Vorbild ist die α -Phase des N₂, von dem schon bekannt war, dass es so angeordnet ist.

ches die nötigen Symmetrien aufweist, um diese Ausrichtung zu erzwingen. Vorausgesetzt wird die elektrische Quadrupolwechselwirkung als ausrichtende Kraft.

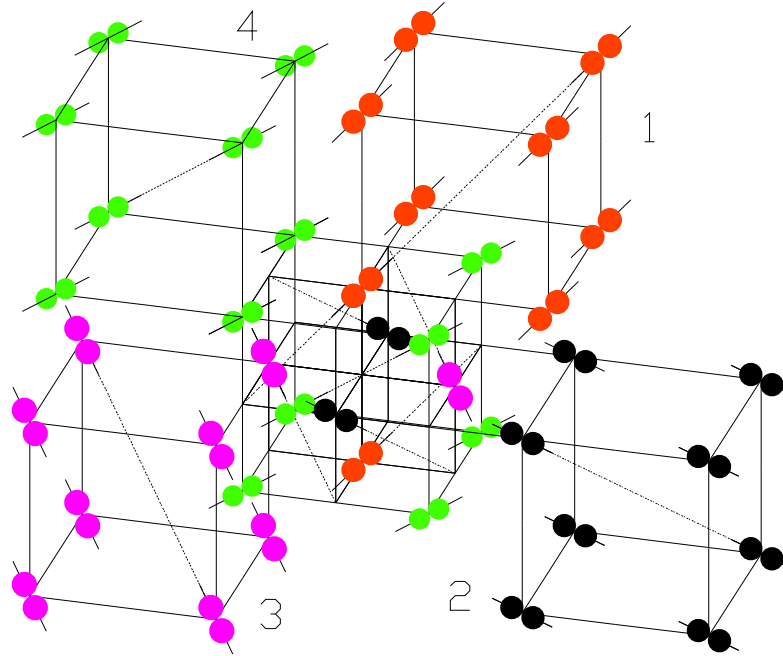


Abbildung 3.3: In der geordneten Phase setzt sich ein $o\text{-H}_2$ - (oder $p\text{-D}_2$ -) Kristall aus den vier Unterittern zusammen. Die Raumdiagonalen stellen die Symmetrieachsen, längs derer die Molekülachsen, oder genauer gesagt die Quantisierungsachsen des Moleküldrehimpulses, sich ausrichten. Dafür stehen ihnen die angedeuteten Sphären zur Verfügung. Das Gesamtmolekül mit Elektronenhülle ist annähernd kugelsymmetrisch.

Bei $T=0\text{K}$ befindet sich ein einzelnes Molekül mit einer Wahrscheinlichkeit $P=1$ im Zustand ϵ_1 . Hier ist die Molekülachse gemäß der Kugelflächenfunktion $|Y_{10}|^2$ bezüglich der Symmetrieachse des betreffenden Unteritters ausgerichtet. In Abb.3.3 wird dieses durch die Kugeln angedeutet. Außerdem gibt es noch die energetisch höher liegenden entarteten Zustände ϵ_2 , ϵ_3 , welche die gleiche Form wie der ϵ_1 -Zustand haben, aber senkrecht dazu nicht näher spezifizierbar ausgerichtet sind. Steigt die Temperatur, sinkt die Wahrscheinlichkeit für ϵ_1 bei einer kritischen Temperatur T_c auf $2/3$ und springt dann auf $1/3$. Dieses ist der Übergang von der geordneten Ausrichtung zur ungeordneten, ein Übergang 1. Ordnung. Oberhalb T_c sind die Wahrscheinlichkeiten aller Zustände gleich $1/3$ und es gibt keine Absenkung der Energie aufgrund molekularer Ausrichtung mehr, s. Abb.3.4. Für $o\text{-H}_2$ errechnen [JR67] einen Wert von $T_c = 4.48\text{K}$ (mit $Q = 0.110 \cdot 10^{-16} \text{e cm}^2$). Ein wesentlicher Grund für die deutliche Diskrepanz zu den gemessenen Werten des λ -Überganges ist, dass diese Rechnung den Übergang in der Struktur ($\text{fcc} \Rightarrow \text{hcp}$) nicht miteinbezieht.

Den Nachweis der Subgitterstruktur erbringen [HST71] in Raman-Streuexperimenten an Libronen. Dabei handelt es sich um sich ausbreitende Störungen der Drehimpulsausrichtung, die Spinwellen vergleichbar sind.

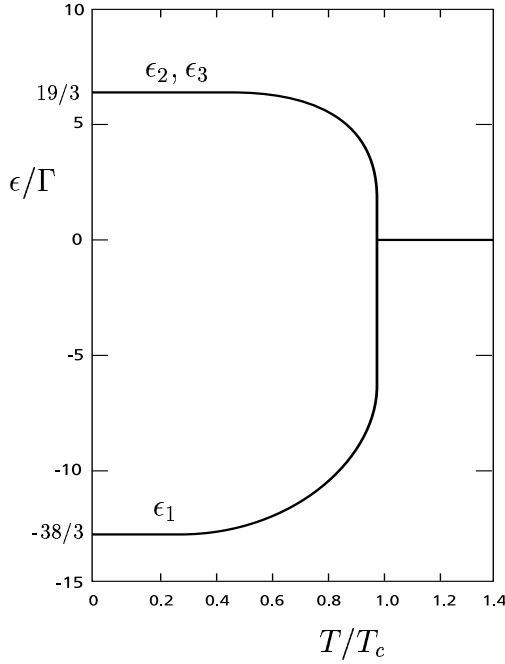


Abbildung 3.4: Die Energieterme der Moleküle aufgrund ihrer Ausrichtung werden angegeben als Vielfache der Kopplungskonstanten der quadrupolaren Wechselwirkung Γ .

$\Gamma := \frac{6}{25}e^2Q^2/R^5$ ist für $R = \mathbf{a}$, dem Gleichgewichtsabstand der nächsten Nachbarn, die Kopplungskonstante des starren Gitters und beträgt $0.654k_BK$. Damit liegt das besetzte Niveau ϵ_1 $12,43k_BK$ unterhalb der beiden entarteten Niveaus ϵ_2 und ϵ_3 .

Die kritische Temperatur T_c wird definiert durch

$$k_B T_c = 19\Gamma / 4 \ln 2 \quad (3.5)$$

und damit durch die Wahl von Γ bestimmt. Das verwendete Γ benutzt für $\mathbf{a}$ den Wert $3.75\text{\AA}$ und nicht den üblicherweise akzeptierten zwischen $3.77\text{\AA}$ und $3.78\text{\AA}$, was sich bei der R^{-5} -Abhängigkeit bereits als 3%ige Abweichung äußert. Außerdem berücksichtigt er nur die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn. Bezieht man alle Moleküle im Radius $300\text{\AA}$ mit ein, so leiten [JR67] ein effektives Γ von $0.730k_BK$ ab.

[Har70] betrachtet die Auswirkungen auf die anisotrope Quadrupolwechselwirkung, wenn man das starre Gitter verlässt und Nullpunktbewegung sowie Ausbreitung von und Wechselwirkung der Rotation mit Phononen zulässt. Er findet drei Mechanismen, die alle die Form der Quadrupolwechselwirkung unbeeinträchtigt lassen, jedoch zu einer Renormierung von Γ führen und sich zu einer Reduzierung um 16% addieren. Im Einzelnen handelt es sich um die dielektrische Abschirmung der Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen durch die Umgebung (4%). Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Moleküle im Quantenkristall stark anharmonische Nullpunktsschwingungen ausführen. Dazu verwendet der Autor eine modifizierte Form des Lennard–Jones–Potentials $U(R)$ (Gl.3.3) und führt ein effektives Potential U^{eff} in Relativkoordinaten ein. Dadurch wird verhindert, dass ein Molekül in den *hard core* des Lennard–Jones–Potentials eindringen kann.

$$U^{eff}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = \frac{\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi^2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|) \varphi^2(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|) f^2(r_{12}) U(r_{12})}{\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi^2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|) \varphi^2(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|)} \quad (3.6)$$

Es ist $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ die Ortskoordinate von Molekül 1,2 und $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$ die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage, sowie

$$\begin{aligned}\varphi(r) &= (A/\pi)^{3/4} \exp(-\tfrac{1}{2}Ar^2) \text{ und} \\ f(r) &= \exp\{-K[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]\}.\end{aligned}$$

Minimierung der Grundzustandsenergie liefert die Parameter $AR_0^2 = 46.5$ und $K = 0.2406$. Eine geeignete Mittelung der richtungsabhängigen Wechselwirkungen über die Grundzustandswellenfunktion des Kristalls

$$\psi = \prod_i \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i^0|) \prod_{j < k} f(r_{jk}), \quad (3.7)$$

die nun angesetzt werden kann, ergibt eine Reduzierung von Γ um weitere 7%. Die bisher genannten Phänomene sind statischer Natur.

Schließlich führt auch die Wechselwirkung der Phononen mit der Molekülrotation (*Phonon-Libron-Streuung*), also dynamische Prozesse, zu 6% Verminderung, so dass insgesamt bei Behandlung von Orientierungseigenschaften in *fcc*-H₂ mit hoher ortho-Konzentration⁷ eine effektive Kopplungskonstante

$$\Gamma^{eff} = 0.84 \Gamma$$

zu verwenden ist. Derselbe Wert gilt für p-D₂.

Die zitierten Rechnungen sind für reines o-H₂ (p-D₂) durchgeführt worden. Verdünnung mit ($J = 0$)-Molekülen verkompliziert die Situation. Dann sind Mischformen und unvollständige Phasenübergänge möglich, *fcc*- und *hcp*-Strukturen können nebeneinander vorliegen. Das zeigt sich auch an den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen NMR-Signalen an n-H₂, s.Kap.4.

Man muss sich darüber im Klaren sein, dass o-H₂ oder auch p-H₂ bei einem Grad Kelvin metastabile Gebilde sind, da sie sich fernab von ihrem thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden. Die Annäherung an diesen läuft langsam, auf einer Skala von Wochen, ab. Dieser Prozess wird *Konversion* genannt. Diese schreitet selbständig voran, kann aber auch katalytisch beschleunigt werden. Aber auch die umgekehrte Richtung ist möglich. So lässt sich mit etwas technischer Finesse jedes beliebige Mischungsverhältnis präparieren. Über Mechanismen und Konsequenzen der Konversion soll der folgende Abschnitt informieren.

⁷Bei isolierten ($J=1$)-Paaren in einer ($J=0$)-Umgebung führen die Wechselwirkungen im Gegenteil zu einer Erhöhung von Γ um etwa 5%.

3.2.2 Konversion

Ortho–para–Konversion in H_2

Konversion eines o- H_2 -Moleküles bedeutet den Übergang des Moleküldrehimpulses um $\Delta J = 1$ bei gleichzeitigem Wechsel des nukleonischen Spinzustandes vom Triplett zum Singulett. Für ein isoliertes Molekül ist solch ein Übergang nicht möglich, es bedarf einer Störung in Form eines magnetischen Feldgradienten.

Klassisch gesprochen ist ein Feld erforderlich, das sich über die Ausdehnung des Moleküls ändert, damit ein Drehmoment an den magnetischen Protonenmomenten wirkt, um diese von der parallelen in die antiparallele Stellung zu überführen. Oder, quantenmechanisch gesprochen, bietet nur ein Gradientenfeld Matrixelemente, welche den Singulett- und den Triplettzustand mischen und Übergänge erlauben.

Solche Gradientenfelder müssen von der Umgebung bereitgestellt werden. Es kann sich um paramagnetische Ionen, freie Radikale oder O_2 handeln. Auch sind katalytische Reaktionen an Gefäßwänden möglich. In reinem Protium stehen ausschließlich benachbarte ortho-Moleküle zur Verfügung, sowohl deren Molekülrotation als auch ihre Kernspins verursachen ein Magnetfeld. Damit resultiert als Ratengleichung für den Abfall der ortho-Konzentration c_o eine Beziehung zweiter Ordnung

$$\frac{dc_o}{dt} = -K c_o^2 \quad (3.8)$$

mit der Lösung

$$c_o(t) = (1/c_o(0) + K t)^{-1}, \quad (3.9)$$

wobei die Konversionskonstante K experimentell wie theoretisch bestimmt worden ist und als temperaturunabhängig gilt. So misst [Ahl63] 1.82 %/h und [Sch74] 1.9 %/h zwischen 1.57K und 12K. [MN56] machen zwei Einflüsse geltend, die Spin–Spin–Wechselwirkung $\mathcal{H}_{ss}$ und die Spin–Rotations–Wechselwirkung $\mathcal{H}_{rs}$, denen die Spins eines zu konvertierenden Moleküles durch ein Nachbar(–ortho–)molekül ausgesetzt sind. Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung – beim Übergang von $J = 0$ nach $J = 1$ werden $172k_B K$ frei (s.Gl.(3.1)), die in Form von Phononen vom Gitter aufgenommen werden müssen – errechnen [MN56] die Übergangsmatrixelemente und die Wahrscheinlichkeiten für die Konversion. Die Emission zweier Phononen erweist sich als zehnmal wahrscheinlicher als die dreier und damit als dominierender Term. Kompliziertere Prozesse, etwa vorausgehende Absorption eines Phonons mit Emission zweier, gelten als unwahrscheinlich und Emission nur eines Phonons wird durch die *Debye*-Temperatur Θ_D von 91K ausgeschlossen⁸.

Mit $K=1.94$ %/h erzielen [MN56] exzellente Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, allerdings ist diese wohl ein wenig zufällig. Die Autoren summieren die Übergangswahrscheinlichkeiten aufgrund der umgebenden Nachbarn auf, anstatt kollektive Einflüsse zu betrachten, sodass mögliche Interferenzterme unberücksichtigt bleiben. Auch gilt der

⁸Durch die Debye-Temperatur wird die Grenzfrequenz charakterisiert, die im Kristall noch ausbreitungsfähig ist. Der Wert wurde inzwischen auf $\sim 120K$ korrigiert.

angegebene Wert von K nur, wenn alle zwölf nächsten Nachbarn ortho-Moleküle sind, also für reines o-H₂. Für geringere Konzentrationen ist das Ergebnis mit c_0^2 zu untersetzen, vorausgesetzt, die ortho-Moleküle sind gleichverteilt. Demgegenüber zeigen die Langzeitmessungen von 900h von [Sch74], dass K mindestens bis hinab zu $c_0 = 0.05$ konstant ist⁹.

[BH73] wiederholen die Rechnung mit $\Theta_D = 120\text{ K}$. Ihr Ergebnis von 1.67 %/h gilt auch für die geordnete Phase. Dabei stellen sie eine Abhängigkeit der Konversion von I_m , dem magnetischen Unterzustand, in dem die Protonen sich befinden, fest. Außerdem erweist sich die Spin-Spin-Wechselwirkung $\mathcal{H}_{ss}$ als Hauptverursacher der Konversion.

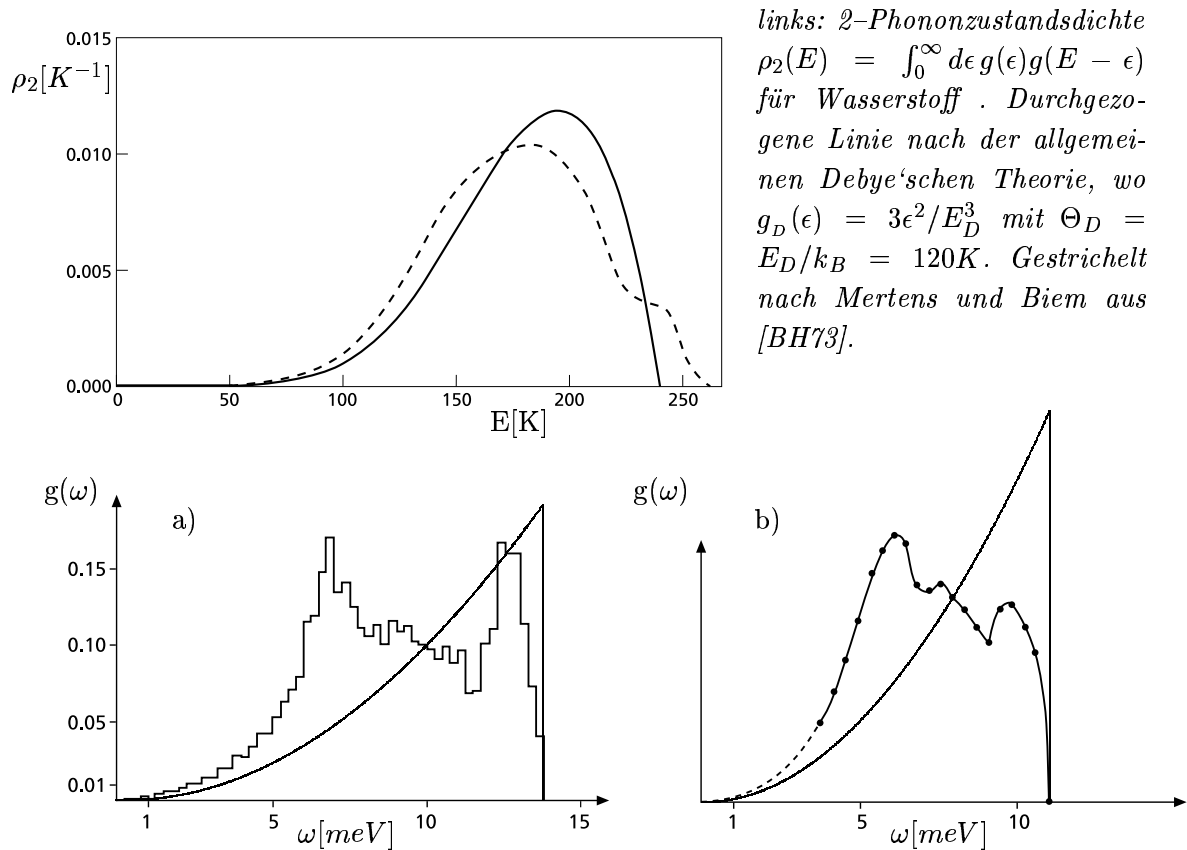


Abbildung 3.5: Phononenspektren aus [BM69]. a) theoretisch für reines p-H₂ bei 0 K, b) gemessen an 68% o-H₂ bei 4.3 K. Die Parabeln deuten die Verteilung nach der Debye-Theorie an.

Beide Arbeiten ([MN56] und [BH73]) verwenden für das Phononenspektrum die Debye'sche Näherung, welche in einem Quantenkristall nur begrenzte Gültigkeit besitzt, wie in Abb.3.5 ersichtlich ist. [BH73] stellen jedoch heraus, dass die Abweichungen für die 2-Phononzustandsdichte nicht mehr so frappierend sind. Da bei der Konversion die Phononen hauptsächlich paarweise emittiert werden, erscheint die Verwendung der Debye'schen Näherung hier gerechtfertigt.

⁹Ausser bei den tiefsten Temperaturen (1.57K), bei denen er misst. Hier steigt die Konversionsrate mit abnehmender Konzentration sogar an. Verantwortlich dafür ist eine Clusterung aufgrund von Diffusionsprozessen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Wert der Konversionskonstanten K durch Beobachtung der Änderung des NMR-Signales bestätigt werden, s.Abb.3.6. Insbesondere die dritte Messung, die wegen der doppelten Messzeit (etwa 27h) gegenüber den anderen eine bessere Statistik aufweist, stimmt mit $1.865\%/h$ sehr gut mit den veröffentlichten Werten überein.

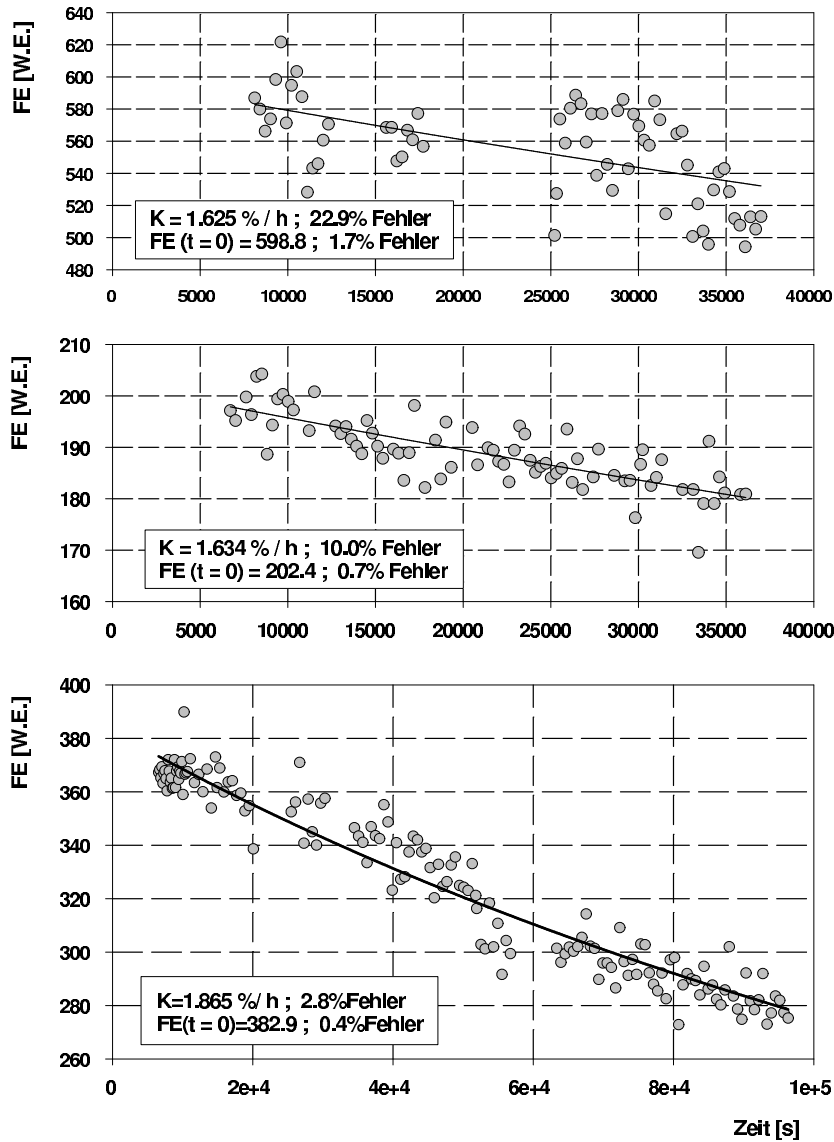


Abbildung 3.6: Messung der Konversionskonstanten K . Aufgetragen ist jeweils die zeitliche Entwicklung der Fläche unter dem NMR-Signal, welche der Anzahl der zur Verfügung stehenden Protonenspins proportional ist. Da während den Messungen Temperaturschwankungen etwa zwischen $1.0K$ und $1.3K$ auftreten, sind die Flächen bezüglich der Temperatur normiert. Bei den Lücken in der oberen Kurve konnte den fehlenden Signalen keine eindeutige Temperatur zugeordnet werden.

Konversion in Anwesenheit von O₂

Ein Sauerstoffmolekül im Grundzustand trägt den Spin 1 und das zugehörige magnetische Moment von zwei Bohrschen Magnetonen. Damit ist es 4182 mal größer als das rotationsmagnetische Moment von o-H₂ und ein starker Einfluss schon von nur geringen Mengen Sauerstoff ist zu erwarten. [MN56] untersuchen diesen Einfluss unter den Voraussetzungen, dass die O₂-Moleküle im Kristall die Positionen von H₂-Molekülen einnehmen und keine Gitterfehler verursachen, dass der Spin des Sauerstoffes sich auf der Zeitskala des Konversionsprozesses in Ruhe befindet¹⁰ und dass keine nennenswerte Selbstdiffusion stattfindet. Verwendet man die Wechselwirkung $\mathcal{H}_{rs}$ und ersetzt darin die magnetischen Momente, ergibt sich als Wahrscheinlichkeit für die 2-Phononemission und damit als sauerstoffverursachte Konversionskonstante K_{Oxy} :

$$K_{Oxy} \equiv W_{Oxy}(2) = 250(R_0/R)^{12} h^{-1} \quad (3.10)$$

Damit übersteigt K_{Oxy} im Gleichgewichtsabstand R_0 die einfache Konversion K in o-H₂ um einen Faktor ~ 13000 . Aufgrund der starken R^{-12} -Abhängigkeit reduziert sich der Einfluss von K_{Oxy} bereits bei $2.7R_0$ auf die Konstante K der nicht katalysierten Konversion. Das bedeutet, dass sich in der Umgebung eines O₂-Moleküles zunächst sehr rasch eine Kugelwolke von *para*-Molekülen bildet, welche sich später nur noch langsam ausbreitet. So konvertiert ein O₂-Molekül in n-H₂ in der ersten Stunde 20 Moleküle in seiner Umgebung, während in der folgenden nur noch vier hinzukommen. Nach weiteren zwei Stunden folgen noch einmal vier.

Der Einfluss der Sauerstoffmoleküle nimmt also mit der Zeit immer mehr ab. Nachdem alle ortho-Moleküle in der näheren Umgebung umgewandelt sind, dominiert die intrinsische Konversion des Wasserstoffes. So beträgt der Anteil des Sauerstoffes bei einem Gehalt von 10^{-4} in n-H₂ in der ersten Stunde noch die Hälfte der Konversion, fällt jedoch bereits in den nächsten vier Stunden auf 1/4 ab. Denkt man sich für eine Konzentration von 10^{-4} das Sauerstoffmolekül als Zentrum einer Kugel mit 10^4 H₂-Molekülen, dann ergibt sich für ein spezifisches Volumen von $22.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ ein Radius von $43.55 \text{ \AA}$ oder 11.5 Gleichgewichtsabständen R_0 . Nach Gl.(3.10) ist hier die Konversionskonstante auf $4.5 \cdot 10^{-9} \%/h$ abgefallen. Der mittlere Abstand zum Sauerstoff beträgt 3/4 des Radius und auch hier ist K_{Oxy} mit $1.5 \cdot 10^{-7} \%/h$ bedeutungslos. [MN56] betrachten ihre Sauerstoffergebnisse durch eine japanische Gruppe als experimentell bestätigt. Demgegenüber sieht Schmidt [Sch74] es als unmöglich an, Sauerstoff überhaupt in spürbarer Konzentration in Wasserstoff einzufrieren. Zum einen konnten [OD62] bis zu ihrer Nachweisgrenze von 0.2ppm kein O₂ in flüssigem H₂ auflösen, zum anderen hat Schmidt selber bei seinen NMR-Messungen keinen Einfluss auf die Konversion gesehen, selbst bei 20% O₂ in der Gasphase. Er schreibt es der Entmischung beim Einfrieren, aufgrund der weit auseinander liegenden Schmelzpunkte, zu.

Prinzipiell ist die Gegenwart von paramagnetischen Zentren für die *DNP* im Bezug auf die Konversion ähnlich zu bewerten wie die Anwesenheit von Sauerstoff. Nur ist das mag-

¹⁰Die Spinrelaxationszeit für den Sauerstoff wird auf 10^{-7} s bis 10^{-6} s veranschlagt, während $\hbar/E_{rot}$ nur etwa 10^{-13} s für den Rotationsübergang verlangt.

netische Moment eines 'freien' Elektrons halb so groß wie das des O_2 -Moleküles. Da dieses bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten in vierter Potenz auftritt, ist also Gl.(3.10) mit einem Faktor $1/16$ zu versehen. Damit resultiert für die elektronenbedingte Konversionskonstante

$$K_{e-} = 15.625(R_0/R)^{12} h^{-1}. \quad (3.11)$$

Das klassische Argument, s.[Sol73], gegen ein dynamisches H_2 -Target, welches besagt, dass die paramagnetischen Elektronen sich selber vom Polarisationsprozess isolieren, indem sie eine amagnetische Wolke von para-Molekülen um sich herum erzeugen, ist jedoch kritisch zu betrachten. Aufgrund des Dipolfeldes des Elektrons erleiden die Protonen der näheren Umgebung eine Verschiebung der Polarisationsfrequenz. Unterstellt man die Gültigkeit des Solid-State-Effektes, wie in HD, dann sind diese Protonen per se nicht an der Polarisation beteiligt, unabhängig vom Drehimpulszustand des Moleküles. Es ist das mittlere Feld eines Elektrons in z -Richtung im Abstand r zum Elektron

$$\langle B_z \rangle = \sqrt{\frac{1}{5}} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar \gamma_e}{r^3}, \quad (3.12)$$

$$\text{mit } \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}, \quad \hbar \gamma_e = 1.857 \cdot 10^{-4} \frac{eV}{T}$$

Der Arbeit von J. C. Solem [Sol73] entnimmt man als halbe Linienbreite der Polarisationskurve von Protonen in HD den Wert von etwa 0.35mT oder 4.9MHz als tolerierbare Abweichung von der Polarisationsfrequenz. Das entspricht bei einem Polarisationsfeld von 2.5 T einer Feldverschiebung von 0.175 mT. Nach Gleichung(3.12) ist das Feld nach $4.45R_0$ weit genug abgeklungen. Hier hat K_{e-} einen Wert von $2.6 \cdot 10^{-7} \%$ /h, ist also verschwindend klein gegen die intrinsische Konversion. Der kritische Radius umfasst gut 500 Moleküle, was bei einer Dotierung von 10^{-4} Verluste im %-Bereich bedeutet.

Gegen ein H_2 -Target sprechen allerdings vor allem die sehr kurzen Relaxationszeiten (s.Kap.4), selbst im Subkelvinbereich.

Para-ortho-Konversion in D_2

Analog zum Wasserstoff findet auch in Deuterium Konversion vom Drehimpulszustand $J = 0$ nach $J = 1$ statt. Allerdings gibt es einige Modifikationen. Zunächst existiert neben $\mathcal{H}_{ss}$ und $\mathcal{H}_{sr}$ noch eine weitere Wechselwirkung $\mathcal{H}_{qq}$, denn der elektrische Feldgradient eines benachbarten para-Moleküles greift an den Quadrupolmomenten der Deuteronen an. Außerdem können über die Spin-Spin-Wechselwirkung auch ortho-Moleküle an der Konversion teilhaben, nämlich jene 5/6, deren Kernspins zu $I = 2$ koppeln. Deshalb wird in der Ratengleichung zunächst eine zweite Konstante K' erforderlich:

$$\frac{dc_0}{dt} = -Kc_0^2 - K'c_0(1 - c_0) = -K'c_0 + (K' - K)c_0^2 \quad (3.13)$$

Wie die Rechnung zeigt ([Mot57],[Mot62]) liegen die Werte für K und K' mit $0.127\%/h$ bzw. $0.178\%/h$ so eng beieinander, dass die Näherung $K \approx K' \approx 0.15\%/h$ durchgeführt werden kann. Damit gilt für die Deuterium–Konversion ein einfaches Exponentialgesetz.

$$\frac{dc_0}{dt} = -Kc_0 \quad (3.14)$$

Im Gegensatz zu Wasserstoff ist hier auch die Emission nur eines Phonons möglich und damit der dominante Prozess. Der Grund ist die kleinere Energielücke von nur $86k_BK$ zwischen den Rotationszuständen bei ähnlicher *Debye*–Temperatur. Trotzdem und obwohl noch die zusätzliche Wechselwirkung $\mathcal{H}_{qq}$ existiert und außerdem bereits konvertierte Moleküle noch weitere Konversion verursachen, ist K in Deuterium eine Größenordnung kleiner als in Wasserstoff. Hier schlägt das Verhältnis der magnetischen Momente von Deuteron und Proton von $1/3$ zu Buche, das in die Dipol–Wechselwirkung quadratisch eingeht und in die Übergangswahrscheinlichkeit in vierter Potenz.

Verunreinigungen von o–H₂ und p–D₂ in einer HD–Matrix

Da Wasserstoffdeuterid kaum vollständig von den anderen Wasserstoffisotopen zu trennen ist, ist es wichtig, auch das Konversionsverhalten im Gemisch zu kennen. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete kommerzielle HD enthält etwa 2% H₂ und 1% D₂. Die Gruppe um A. Honig [Ho⁺95], welche sich mit der Entwicklung eines statischen HD–Targets befasst, setzt gezielt ihrem hochreinen tieftemperaturdestillierten HD Spuren von H₂ zu, um das Relaxationsverhalten zu kontrollieren.

Auch in einer HD–Umgebung unterliegen ($J=1$)–Moleküle der Konversion. Solange ihr Anteil so gering ist, dass jeder Nachbar ein HD–Molekül ist, tragen nur Spin–Spin–Wechselwirkungen zwischen den Nukleonen der Fremdmoleküle und denen der HD–Moleküle zur Konversion bei. Da das HD im Grundzustand $J=0$ vorliegt, gibt es weder Spin–Rotations– noch elektrische Quadrupol–Wechselwirkungen. Folgende Prozesse sind dominant:

Im Falle des H₂ kann ein benachbartes HD–Molekül in den ($J=1$)–Rotationszustand ($\Delta E = 128k_BK$) angeregt werden, bei gleichzeitiger Emission eines Phonons, das die Energiedifferenz trägt. Außerdem ist die Emission von zwei Phononen möglich, während die Rotationszustände der umliegenden HD–Moleküle unverändert bleiben. Da $\Theta_D(\text{HD})$ mit etwa $100K$ deutlich kleiner ist als die Rotationsenergie eines o–H₂–Moleküles, ist die Ein–Phonon–Emission ausgeschlossen.

Im Falle des D₂ ist gerade das der vorherrschende Mechanismus. Die freiwerdende Rotationsenergie wird in Form nur eines Phonons an den Kristall abgegeben.

Als Konversionskonstanten ergeben sich nach [UM67] $0.893\%/h$ für H₂ und $0.482\%/h$ für D₂. Da nur HD–Moleküle die Konversion verursachen, ist, wie im Fall des Deuteriums, die Abnahme der jeweiligen ($J=1$)–Konzentration c_0 proportional zu c_0 . Also gilt auch hier Gl.(3.14) mit der passenden Konstanten K . Die bekannten Messwerte liegen mit $0.67\%/h$ bzw. $0.23\%/h$ noch etwas niedriger [Did03].

Technische Maßnahmen

Wie oben dargelegt läuft die intrinsische Konversion in festem, aber auch in flüssigem Wasserstoff eher behäbig ab. Die Einstellung des Gleichgewichtes, das bei 4.2K bei einigen Promille o-H₂ liegt, dauert Wochen.

Es ist allerdings möglich, diesen Prozess katalytisch ablaufen zu lassen und damit beinahe reinen para-Wasserstoff (oder o-D₂) zu präparieren. Auch gibt es Methoden, die (J=1)-Spezies anzureichern, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll. Diese beruhen auf der Tatsache, dass bestimmte Oberflächen bei geeigneter Temperatur bevorzugt (J=1)-Moleküle anlagern.

Geeignete Katalysatoren für die Konversion, unter deren Einfluss sich das Gleichgewicht innerhalb weniger Minuten einstellt, sind paramagnetische Salze mit großer Oberfläche [Sil80]. [BH29] beschreiben, wie auch unter Verwendung von Aktivkohle gearbeitet werden kann. Diese wird zuerst in einem Glasgefäß unter Vakuum ausgeglüht, um Verunreinigungen zu entfernen. Nach Erkalten kann das Gefäß in ein Bad flüssigen Wasserstoffes (T = 14K) getaucht werden und der zu konvertierende Wasserstoff kann zur Adsorption durch die Kohle eingelassen werden. In 15 bis 20min hat sich das neue Gleichgewicht von 99.7% p-H₂ eingestellt und das Gas kann abgepumpt werden. Anscheinend kann auch bei etwas höheren Temperaturen Gas dieser Zusammensetzung entnommen werden, bevor es nach der Desorption eine neue Gleichgewichtszusammensetzung annimmt.

Unsere Versuche, auf ähnliche Art die H₂ und D₂ Verunreinigungen im HD zu konvertieren waren jedoch erfolglos. Statt in ein Wasserstoffbad wurde der mit HD und etwa 30g Aktivkohle befüllte Glaskolben in eine Heliumkanne abgesenkt. Möglicherweise ist das Gas schon oberhalb der Kohle festgefroren, sodass keine ausreichende Benetzung vorgelegen hat. In jedem Fall hatte es bei der nachfolgenden Überfüllung in den Kryostaten, wofür es durch Anlupfen des Glaskolbens aufgetaut werden muss, Kontakt mit metallischen Oberflächen (Schläuche). Dieser Vorgang dauert mehrere Minuten, in denen sich das Gleichgewicht zugunsten der Raumtemperaturverteilung verschoben haben kann. Laut [BH29] ist es aber möglich, das gewonnene p-H₂ wochenlang in sauberen durchgeglühten Glasbehältern ohne merkliche Rückkonversion aufzubewahren.

Auch eine solche Rückkonversion lässt sich katalytisch erzwingen. Als geeignete Katalysatoren erweisen sich insbesondere Platinmohr und Palladiummohr bei Temperaturen zwischen 700°C und 800°C. Im Unterschied zur Tieftemperaturkonversion, wo das ganze Molekül durch Van der Waals-Kräfte an die Oberfläche gebunden und dort durch die magnetischen Kräfte des Katalysators umgewandelt wird, wird das Molekül nun dissoziiert und atomar angelagert. Bei der folgenden Desorption finden sich die Atome in dem ortho-para-Verhältnis zu Molekülen zusammen, das der aktuellen Katalysatortemperatur entspricht. Bei Raumtemperatur läuft der Prozess am besten unter Druck ab (Gasflasche) oder mit Sauerstoffbeigabe. Für 10 mmHg O₂-Partialdruck geben [FFH34] als Geschwindigkeitskonstante für die para-ortho-Konversion in H₂ 9.16 l/mol min an und für die ortho-para-Konversion in D₂ 0.57 l/mol min, was einer Halbwertszeit von 2200min entspricht. Weiterhin leiten sie die Effizienz Z_{01} ab, mit der es zu einer Umwandlung (J=0) nach (J=1) aufgrund eines Stoßes mit einem Sauerstoffmolekül kommt:

$$Z_{01} = \frac{8\pi^2 \Theta_{H_2} \mu_p^2 \mu_{O_2}^2}{9h^2 k_B T a^6} \cdot e^{-E_{01}/kT},$$

wobei E_{01} die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen ist und a der minimale Abstand bei der Kollision.

Diffusion

Thermisch aktivierte Diffusion, also der spontane Wechsel des Gitterplatzes, findet in H_2 merklich statt bei Temperaturen über etwa 10K, in D_2 wegen der höheren Molekülmasse erst über 13K. Betrachtet man ein individuelles Molekül, so bewegt es sich sprunghaft nach dem Prinzip des *Random Walk* von Gitterpunkt zu Gitterpunkt. Beschrieben wird die Diffusion durch eine charakteristische Zeit τ , welche die Verweildauer auf dem Gitterplatz angibt und eine Diffusionskonstante D mit

$$\tau = \tau_0 e^{+E/k_B T} \quad \text{und} \quad D = D_0 e^{-E/k_B T},$$

wobei E die Aktivierungsenergie ist und in H_2 $(200 \pm 10)k_B K$ beträgt. τ_0 hängt schwach von der ortho-Konzentration ab. Mit einem Mittelwert von $7.9 \cdot 10^{-14} s$ ist $D_0 = R^2/6\tau_0 = 3 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{s}$. Damit ergibt sich als Aufenthaltsdauer zwischen zwei Sprüngen bei 10K ein τ von nur $3.8 \cdot 10^{-5} s$!

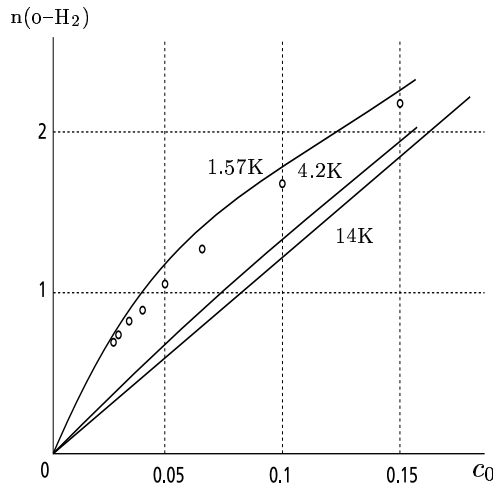


Abbildung 3.7: Die Abb. nach [Sch74] zeigt die Anzahl der nächsten Nachbarn eines ortho-Moleküles, die selber ortho-Moleküle sind, für verschiedene Temperaturen experimentell und gerechnet. Die Werte bei 1.57K weisen eine deutliche Abweichung von der Gleichverteilung auf, die sowohl bei thermischer Diffusion als auch ohne jede Diffusion zu erwarten ist. Ein Beleg für die resonante Diffusion bei kleinem c_0 .

Bei 1K ist dieser Wert auf $10^{74} s(!)$ angewachsen, sodass praktisch überhaupt keine Diffusion mehr stattfindet. Dem scheint der experimentelle Befund zu widersprechen, demnach bei sehr geringem c_0 eine Clusterung der ortho-Moleküle eintritt [Sil80]. Denn es unterscheidet sich das NMR-Signal in einer para-Umgebung isolierter ortho-Moleküle von dem von Paaren von ortho-Molekülen. Mit einer Zeitkonstanten von einigen Stunden wächst

das Paarsignal auf Kosten des Einzelsignales. Es findet jedoch keine Wanderung von Molekülen statt, sondern ein Austausch von Drehimpulsen, eine *resonante Konversion*, wobei ein ortho-Molekül seinen Drehimpuls an ein benachbartes para-Molekül weitergibt. Da es aufgrund der Quadrupolwechselwirkung energetisch günstiger für ein o-H₂ ist, ein weiteres o-H₂ zum nächsten Nachbarn zu haben, denn zum übernächsten, findet netto die Clustering statt. Diese führt unter anderem zu einem Anstieg der Konversionsrate, bei kleinen c_0 . Für Spuren von H₂ in HD ist solch ein Effekt natürlich wegen der unterschiedlichen Rotationsenergien auszuschließen.

Kapitel 4

Magnetische Kernresonanz und Relaxation

4.1 Grundlagen

Grundlegend für Kernspinresonanzmessungen ist, dass Kerne mit Spin $\mathbf{I}$ in ein statisches Magnetfeld $\mathbf{B}_0 = B_0 \cdot \hat{e}_z$ eingebracht werden. Die Entartung der magnetischen Niveaus wird aufgehoben und jeder Kern nimmt einen der $2I+1$ Unterzustände ein. Im thermischen Gleichgewicht erfolgt die Besetzung gemäß der Boltzmann-Verteilung, s. Gl.(2.2). Die daraus resultierende Polarisierung ist mit einem magnetischen Moment $\mathbf{M}$ verknüpft, das der Summe der einzelnen Kernmomente normiert auf das Volumen entspricht.

$$\mathbf{M} = \sum_i^N \frac{\mu_i}{V}$$

Mit der Spindichte n und dem gyromagnetischen Verhältnis $\gamma := \mu/\hbar I$ ergibt sich in der Hochtemperaturnäherung die z-Komponente von $\mathbf{M}$, die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht:

$$M_0 = \frac{n\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0 .$$

Ersetzt man B_0 durch μ_0 , die Vakuumpermeabilität, erhält man die magnetische Kernsuszeptibilität χ_K .

$$\chi_K = \frac{n\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} \mu_0$$

In dieser Situation ist es nun möglich, ein hochfrequentes Wechselfeld senkrecht zu B_0 , also in der x-y-Ebene, anzulegen. Liegt die Frequenz des Feldes bei der Kernlarmorfrequenz ω_L , wobei ω_L durch den Abstand $\hbar \cdot \omega_L$ zweier Energieniveaus gegeben ist, so ist

resonante Absorption durch das System möglich, weil das obere Niveau schwächer besetzt ist als das untere. Das Wechselfeld versucht nun, den Besetzungsunterschied zu nivellieren, während das System die überschüssige Energie durch Relaxationsprozesse abzugeben und die Boltzmannverteilung aufrechtzuerhalten trachtet.

Ein Hochfrequenzfeld $\mathbf{B}_{HF} = 2 \mathbf{B}_1 \cos \omega t$ lässt sich in zwei entgegengesetzt mit den Frequenzen $+\omega$ und $-\omega$ rotierende Magnetfelder zerlegen. Liegt $+\omega$ in der Nähe der Resonanz, dann ist $-\omega$ fernab der Resonanz und zu vernachlässigen. Damit hat das gesamte Feld die Komponenten

$$B_x = B_1 \cos \omega t, \quad B_y = B_1 \sin \omega t, \quad B_z = B_0.$$

Die Magnetisierung $\mathbf{M}$ folgt im Feld der Bewegungsgleichung

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}), \quad (4.1)$$

deren Lösung eine Präzession um $\mathbf{B}$ mit der Frequenz $\omega_L = -\gamma B$ ist.

Im thermischen Gleichgewicht lauten die Komponenten der Magnetisierung im äußeren Feld $\mathbf{B}_0$:

$$M_z = M_0 \quad M_x = M_y = 0.$$

Nach dem Bloch'schen Ansatz gehen diese Komponenten, wenn sie aus dem Gleichgewicht gebracht wurden, mit den Zeitkonstanten T_1 , T_2 zurück zum Ausgangswert:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad \frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (4.2)$$

Es ist T_1 die *longitudinale* oder *Spin-Gitter-Relaxationszeit*, die beschreibt, wie schnell magnetische Energie als thermische Energie abgeführt werden kann und T_2 die *transversale* oder *Spin-Spin-Relaxationszeit*. Sie charakterisiert, wie schnell die einzelnen Momente, wenn sie zu Beginn in eine Richtung zeigen, außer Phase geraten. Dafür ist häufig die Spin-Spin-Wechselwirkung verantwortlich.

Die Kombination der freien Bewegungsgleichung (4.1) mit den Relaxationstermen (4.2) führt auf die *Bloch'schen* Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Mit der allgemeinen Beziehung

$$\left(\frac{d\mathbf{F}}{dt} \right)_{rot} = \left(\frac{d\mathbf{F}}{dt} \right)_{fest} - (\vec{\omega} \times \mathbf{F}),$$

die einen Vektor $\mathbf{F}$ von einem ortsfesten Koordinatensystem in ein rotierendes überführt, lässt sich auch $\mathbf{M}$ (Gl.(4.1)) in ein System transferieren, das mit ω um die z-Achse rotiert:

$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_{rot} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_{eff}) \quad \text{mit} \quad \mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (4.4)$$

Diese Situation ist in der Abb.4.1 dargestellt. $\mathbf{B}_0$ ist wegen der Rotation um den Term $\frac{\vec{\omega}}{\gamma}$ reduziert und als Lösung von Gl.(4.4) prädiziert $\mathbf{M}$ um das effektive Magnetfeld $\mathbf{B}_{eff}$. Dabei variiert die z-Komponente von $\mathbf{M}$. Im Grenzfall $\omega = \omega_L$, also Einstrahlung der Kernlarmorfrequenz, ist $B_{eff} = B_1$. Die Magnetisierung ändert nun dauernd das Vorzeichen zwischen M_z^{max} und M_z^{min} und liegt zwischendurch auch komplett in der x'-y'-Ebene.

Gl.(4.4) verbunden mit den Relaxationstermen (4.2) führt auf die Bloch-Gleichungen im rotierenden System. Hier seien nur die Lösungen für den langsamen Resonanzdurchgang gegeben. D.h., man durchfährt B_0 oder ω so langsam, dass das System jederzeit im Gleichgewicht ist, und es gilt

$$\frac{d\tilde{M}_x}{dt} = \frac{d\tilde{M}_y}{dt} = \frac{d\tilde{M}_z}{dt} = 0 .$$

Die Tilde deutet an, dass es sich um das rotierende System handelt. Mit $\omega_L^0 = -\gamma B_0$ und $\omega_L^1 = -\gamma B_1$ sowie $\Gamma = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$ sind die Lösungen (siehe z.B.[SW92])

$$\tilde{M}_x = \gamma B_1 M_0 \frac{\omega - \omega_L^0}{(\omega - \omega_L^0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (4.5)$$

$$\tilde{M}_y = \frac{\gamma B_1 M_0}{T_2} \frac{1}{(\omega - \omega_L^0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (4.6)$$

$$\tilde{M}_z = \frac{M_0}{T_2^2} \frac{1 + (\omega - \omega_L^0)^2 T_2^2}{(\omega - \omega_L^0)^2 + \Gamma^2/4} .$$

Für $B_1 = 0$ verschwindet auch die Quermagnetisierung $\tilde{M}_x$, $\tilde{M}_y$. Dasselbe ist der Fall fernab der Resonanz, also für $|(\omega - \omega_L^0)| \ll 1$. In der Nähe der Resonanz jedoch wird die Magnetisierung teilweise in die x'-y'-Ebene gekippt. Dieses lässt sich detektieren, entweder induktiv mit einer gesonderten Empfängerspule oder absorptiv mit der Senderspule, die auch B_1 einstrahlt. Die Spulen werden als Teil eines Schwingkreises ausgelegt. An ihnen vorbei rotiert $\mathbf{M}$ mit der Frequenz ω und induziert eine Wechselspannung. Mit einem phasensensitiven Verstärker kann entweder $\tilde{M}_x$ oder $\tilde{M}_y$ gemessen werden. $\tilde{M}_y$ liefert – im Idealfall, also ohne apparative oder materialimante Verbreiterung – als Absorptionssignal eine Lorentzkurve der Breite Γ . $\tilde{M}_x$ gibt das dispersive Signal. Über die *Kramers-Kronig*-Relationen (4.7) sind beide miteinander verbunden. Für ein schwaches Hochfrequenzfeld, also ein kleines B_1 , ist die Linienbreite $\Delta\omega$ einfach durch T_2 gegeben:

$$\Delta\omega = \Gamma = \frac{2}{T_2} .$$

Die Kramers-Kronig-Relationen sind für den Real- und den Imaginärteil der Suszeptibilität $\chi_K = \chi' + i\chi''$ formuliert [PP48], welche bis auf den Faktor μ_0/B_0 mit $\tilde{M}_x$ und $\tilde{M}_y$ identisch sind. $\nu = \omega/2\pi$ ist die eingestrahlte Frequenz.

$$\chi'(\nu) - \chi'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu' \chi''(\nu') d\nu'}{\nu'^2 - \nu^2}; \quad \chi''(\nu) = -\frac{2\nu}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi'(\nu') - \chi'(\infty) d\nu'}{\nu'^2 - \nu^2} \quad (4.7)$$

Da χ' und χ'' fast überall null sind, außer in einem engen Fenster von maximal 200kHz um die Resonanz, die bei einigen MHz oder höher liegt, sind die Näherungen $\nu'/(\nu' + \nu) \approx 1/2$ und $\nu/(\nu' + \nu) \approx 1/2$ gerechtfertigt und (4.7) wird zu

$$\chi'(\nu) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi''(\nu') d\nu'}{\nu' - \nu}; \quad \chi''(\nu) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi'(\nu') d\nu'}{\nu' - \nu}.$$

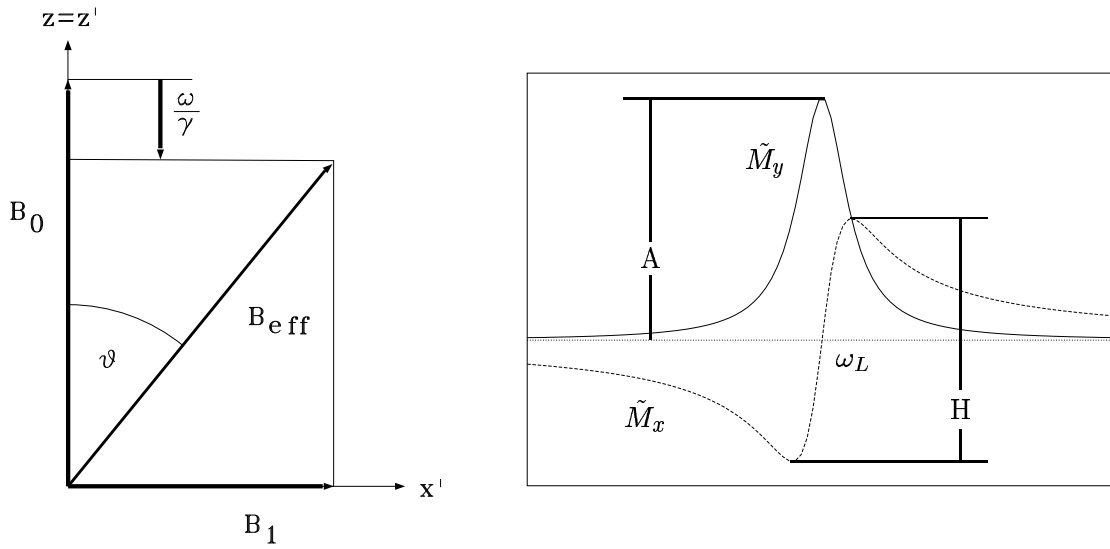


Abbildung 4.1: links: Effektives Magnetfeld nach der Transformation in das mit ω rotierende Koordinatensystem.

rechts: Idealisiertes absorptives und dispersives Signal bei der Mittenfrequenz ω_L . Die Amplitude A der Absorptionskurve entspricht genau dem Hub H der Dispersionskurve.

4.2 Spinrelaxation in H_2 und D_2

Ionenkristallen stehen üblicherweise drei Prozesse für die durch T_1 charakterisierte nukleonische Relaxation zur Verfügung. Es ist dies der direkte Prozess, die Aussendung eines Phonons beim Wechsel des magnetischen Niveaus, mit der T^{-1} -Abhängigkeit von T_1 . Dann besteht die Möglichkeit der Raman-Streuung, wo ein einlaufendes Phonon inelastisch gestreut wird und die magnetische Energie mitnimmt ($T_1 \propto T^{-7}$) sowie den prinzipiell viel unwahrscheinlicheren Orbach-Prozess, der unter Beteiligung eines dritten Zustandes abläuft. Dieser erfordert Phononen einer Frequenz Δ , um einen höheren Zustand anzuregen, von dem aus dann der Kernspin erst in den magnetischen Grundzustand übergeht

unter Aussendung eines Phonons der Frequenz $\Delta + \omega_L$. Hier gilt $T_1 \sim \exp(\Delta/k_B T)$. Bei den Quantenkristallen der Wasserstoffe spielen jedoch Prozesse eine entscheidende Rolle, die eng mit dem molekularen Quadrupolmoment des o- H_2 zusammenhängen.

Zu unterscheiden sind dabei drei Bereiche. Zunächst der Bereich ab etwa 10K bis zum Schmelzpunkt, wo die Selbstdiffusion einen merklichen Einfluß ausübt, dann Temperaturen gerade oberhalb des λ -Punktes T_λ , sowie unterhalb desselben in der fcc-Phase.

Mit den ersten beiden Bereichen befassen sich z.B. [MM57]. Für Temperaturen klar oberhalb des Phasenüberganges, wo aber die Selbstdiffusion noch keine Rolle spielt, berechnen die Autoren T_1 in Analogie zur Kernspinrelaxation in den Antiferromagneten. Dort hat der Kernspin aufgrund der magnetischen Wechselwirkung mit dem Hüllenelektron die Möglichkeit, 'umzuklappen'. Diese Wechselwirkung wird moduliert durch die Austauschwechselwirkung, die auftritt, wenn das Elektron endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern hat. Im Wasserstoff wird die intramolekulare Wechselwirkung zwischen den beiden Protonen und die **I**–**J**–Kopplung, welche durch den Hamiltonoperator (3.2) gegeben sind, moduliert durch die intermolekularen Quadrupolkräfte. Da also die Molekülausrichtung (J_z) durch das Feld der umliegenden Moleküle bestimmt ist und oberhalb T_λ einem permanenten Wechsel unterliegt, ändert sich über den Umweg der **I**–**J**–Kopplung laufend das Magnetfeld am Kernort, sodass Relaxation möglich ist. Da an diesem Mechanismus nur ortho-Moleküle beteiligt sind, ergibt sich eine konzentrationsabhängige Relaxationszeit:

$$T_1[s] = 0.361\sqrt{c_0}. \quad (4.8)$$

Für n- H_2 folgt T_1 zu 0.357s. Tatsächlich variiert T_1 lokal, da die ortho-Moleküle zufällig verteilt sind und c_0 auf kleinen Skalen Schwankungen unterliegt. Dieses wird jedoch durch die schnelle Spin–Spin–Relaxation, T_2 liegt bei 10^{-5} s bis 10^{-4} s, kaschiert. Sie sorgt für eine gleichmäßige Polarisation im gesamten Kristall. Erst unterhalb $c_0 = 0.3$ folgt die Aufbaukurve nicht mehr einem einfachen Exponentialgesetz mit einer einzigen Zeitkonstanten T_1 , weil die Spin–Spin–Relaxation nicht mehr für den Ausgleich zwischen einzelnen ortho-Clustern sorgen kann.

Oberhalb von 10K lässt sich eine Linienverengung im NMR-Spektrum beobachten, was bedeutet, dass T_2 ansteigt [MM57]. Dieses wird auf das Einsetzen der Selbstdiffusion zurückgeführt. Für T_1 muss nun unterschieden werden, bei welchen Feldern gemessen wird. Liegt die Resonanzfrequenz ω weit oberhalb der inversen Korrelationszeit τ^{-1} der Selbstdiffusion, d.h. das Molekül ist für die Zeitspanne eines Umklappprozesses fest auf seinem Platz verankert, dann ist nur der oben beschriebene Mechanismus relevant. Kommt ω jedoch in den Bereich von τ^{-1} , wird die Selbstdiffusion wichtig. Das Molekül 'sieht' während des Sprunges die umgebenden Felder als Wechselfelder und die Kernspins können relaxieren. In beiden Fällen und im gesamten relevanten Temperaturbereich überschreitet T_1 eine halbe Sekunde nicht.

[Hom68] schlägt einen Relaxationskanal für den Bereich unterhalb T_λ vor. Es ist dieses die Streuung von *Libronen* an den Nukleonenspins. Dabei handelt es sich um Quasiteilchen mit denen sich die Ausbreitung der molekülmagnetischen Anregung beschreiben lässt. Wie in Kap.3 gesagt, befinden sich in der fcc-Phase alle Moleküle im Grundzustand ϵ_1 . Es sind allerdings Anregungen des 19Γ entfernten Zustandes ϵ_2, ϵ_3 möglich. Da Γ , die quadrupolare Kopplungskonstante, mit zunehmendem para-Anteil kleiner wird, können Libronen für kleinere c_0 leichter angeregt werden und entgegen der Intuition fällt damit T_1 .

Hommas Ergebnisse für o-H₂ liegen bei $T_1 \approx 10s \dots 100s$ am Phasenübergang, den sein Ansatz bei 4.2K voraussagt und bei mehr als 10^4s bei 1K.

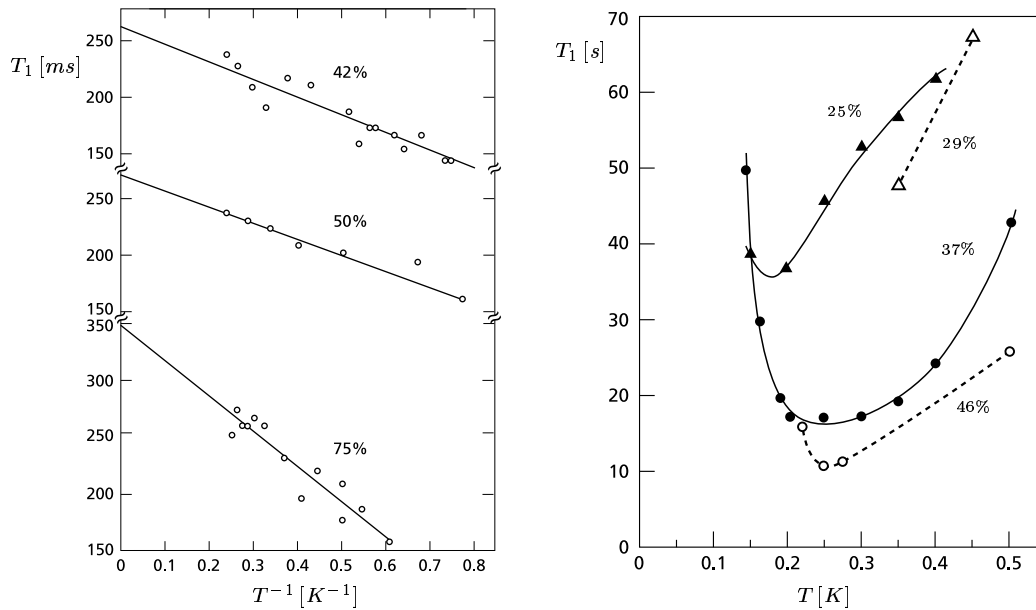


Abbildung 4.2: *Relaxationszeiten in H₂ für verschiedene ortho-Konzentrationen. Links im Temperaturbereich 1.25K bis 5K nach [Har66], rechts für 100mK bis 500mK nach [HD78]. Für hohe c_0 ist hier die Messung wegen der Konversion und langer Relaxationszeiten problematisch.*

In festem D₂ verläuft die Spin-Gitter-Relaxation prinzipiell ähnlich, s.[We⁺70]. Oberhalb T_λ über intramolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung und **I**-**J**-Kopplung, moduliert durch die intermolekulare quadrupolare Wechselwirkung und unterhalb T_λ vermutlich über Libron-Streuung. Es bleibt jedoch außerdem zu berücksichtigen, dass nun auch 5/6 der ($J=0$)-Moleküle Spin tragen. Diese relaxieren nur per Raman-Streuung oder über den direkten Prozess. Allerdings ist die *Cross-Relaxation* T_X , die den Austausch magnetischer Energie zwischen den beiden Spinsystemen ermöglicht schnell, so dass es eine einheitliche Relaxationszeit gibt. Nur in der Flüssigkeit funktioniert der Austausch nicht und es liegen zwei stark differierende T_1 vor. Unterhalb T_λ ermittelt [Hom69] als wichtigsten Einfluß für die Relaxation in para-Deuterium die Kopplung des Deuteronquadrupolmomentes an den Feldgradienten. Außerdem soll auch hier die Libronenstreuung wirksam sein.

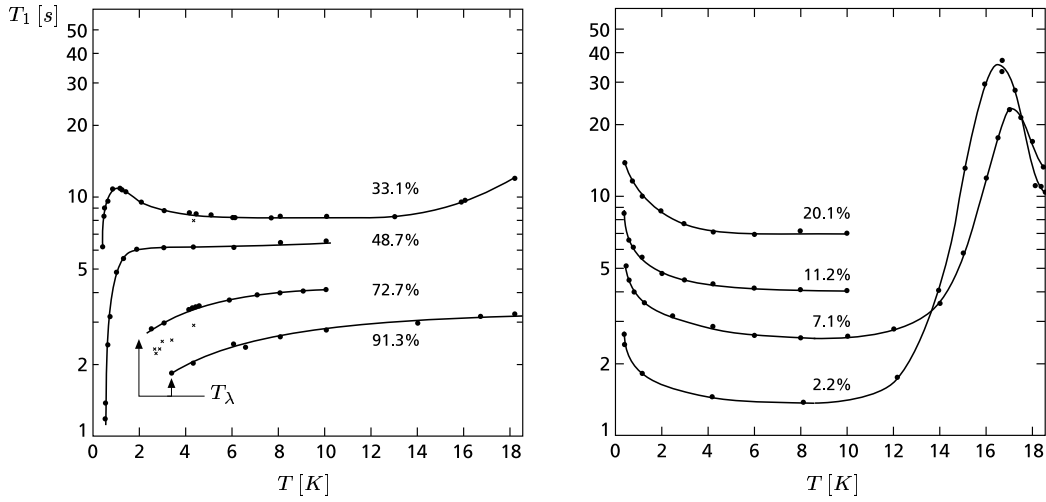


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten in D_2 nach [We⁺70]. Die Prozentzahlen geben den para-Gehalt wieder.

4.3 Spinrelaxation in HD

In HD läuft die Relaxation unterhalb der Selbstdiffusionsgrenze von etwa 8K effektiv nur über Verunreinigungen ab. Aufgrund der Darstellungsprozesse für HD und der Problematik der Isotopentrennung handelt es sich bei diesen Verunreinigungen um H_2 und D_2 . Zur Protonspinrelaxation gibt es die Untersuchungen von [Blo57], von [HG66], die zweifach destilliertes HD mit n- H_2 versetzen und insbesondere von [RFH67], welche die o- H_2 -Konzentration durch das sog. *ageing* ihrer HD Proben einstellen. D.h., durch wochenlanges Aufbewahren in flüssigem Helium, um die ortho-para-Konversion wirken zu lassen, s.Abb.4.5. Die theoretische Analyse versucht [Sun67,68], die aufgrund der wenigen zur Verfügung stehenden Daten jedoch unvollständig ist. Mit der Deuteronenrelaxation befasst sich [Ho⁺95].

[RFH67] haben die umfassendste Studie durchgeführt. Die Temperatur umspannt den Bereich von 1.3K bis zum Verdampfungspunkt bei 21.9K. Gemessen wurde bei 10MHz und bei 40MHz mit c_0 zwischen $7 \cdot 10^{-4}$ und $6 \cdot 10^{-7}$. Dabei ergibt sich unter 8K eine starke Temperaturabhängigkeit, $T_1 \propto T^{-6.5}$, die unterhalb von 4K in eine T^{-2} -Abhängigkeit übergeht. Nicht immer lässt sich T_1 , insbesondere zu Beginn der Aufbaukurve, als einfache Exponentialfunktion anpassen. Dann ist T_1 als die Zeit definiert, die zum Erreichen von $1/e$ des Gleichgewichtswertes vergeht. Die Messwerte sind mit etwa 20% Fehler behaftet. Durch die Art der Probenpräparation konnte nebenbei die Konversionskonstante von H_2 in einer HD-Umgebung zu $(0.68 \pm 0.05)\%/h$ bestimmt werden.

Nach Bloom gilt allgemein für die longitudinale Protonspinrelaxationszeit $T_1(\text{HD})$

$$\frac{1}{T_1(\text{HD})} = \frac{1}{T_1^i(\text{HD})} + f \left\{ T_x + T_1(o-H_2) \left[1 - \frac{T_x}{T_1^i(\text{HD})} \right] \right\}^{-1}, \quad f = \frac{8}{3} c_0, \quad (4.9)$$

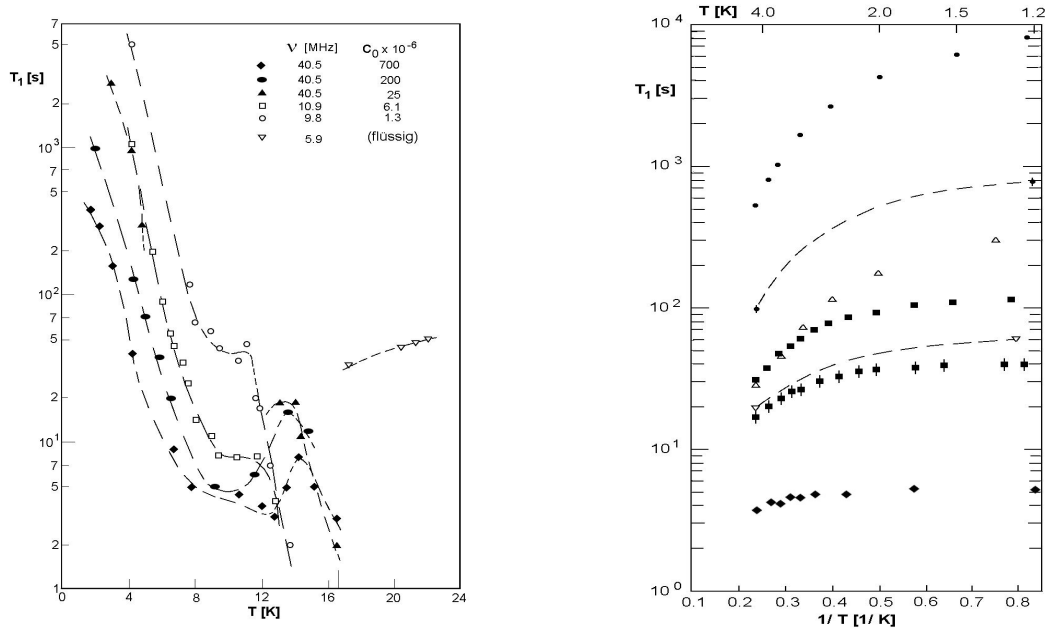


Abbildung 4.4: links: Temperaturabhängige Protonenspinrelaxation in HD nach [RFH67]; rechts nach [HG66]. Nach der Korrektur durch [RFH67] aufgrund der T_1 -Werte der Probe mit dem niedrigsten H_2 -Zusatz beläuft sich der n - H_2 -Anteil auf: $\bullet$ 0.0015%, $\blacklozenge$ 0.0095%, $\blacksquare$ 0.0195%, ∇ 0.023%, $\triangle$ 0.023% + 0.6% Neon, $\blacksquare$ 0.024%, $\blacklozenge$ 0.0545%.

wo $T_1(o-H_2)$ die Relaxationszeit der o - H_2 -Beimengung c_0 ist und T_x die Spin-Spin-Relaxation der Protonen der beiden Spezies angibt. Diese ist schnell, da die Protonen beider isotopen Moleküle praktisch dieselbe Larmorfrequenz haben und wechselseitige Spin-Flip-Flops wahrscheinlich sind. Die intrinsische Relaxationszeit des HD hängt über

$$[T_1^i(\text{HD})]^{-1} \approx 50 \frac{\gamma^4 \hbar^2 N}{\omega_p^2 a^5} D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{HD}}}{T}\right) \quad (4.10)$$

von der Selbstdiffusion ab. Dabei ist γ das gyromagnetische Verhältnis, N die Moleküllzahl pro cm^3 , ω_p die Protonenlarmorfrequenz, a die größte Annäherung zwischen Protonen, $D_0 \exp(-\frac{E_{\text{HD}}}{T})$ der Koeffizient der Selbstdiffusion, $E_{\text{HD}} \approx 190 k_B K$ die Aktivierungsenergie und $D_0 \approx 3 \cdot 10^{-4}$.

Wenn Selbstdiffusion keine Rolle mehr spielt, also unter 8K, gilt $T_1^i(\text{HD}) \gg T_1(oH_2) \gg T_x$ und Gl.(4.9) vereinfacht sich zu

$$\frac{1}{T_1(\text{HD})} = \frac{f}{T_1(o-H_2)}. \quad (4.11)$$

Damit eröffnet die Untersuchung von $T_1(\text{HD})$ auch einen Weg, $T_1(o-H_2)$ für sehr kleine c_0 zu erforschen. In einer p - H_2 -Umgebung wären bei gleichem c_0 die Signale viel zu schwach, um gemessen werden zu können.

Nach dem Ansatz von [RFH67] setzt sich $T_1(o-H_2)$ aus zwei Anteilen zusammen, einem c_0 - aber nicht temperaturabhängigen Teil $T_1^{qq}(o-H_2)$, der wie in H_2 die Relaxation aufgrund der gegenseitigen Reorientierung der ortho-Moleküle via Quadrupolkräfte beschreibt sowie einem Temperatur- aber nicht c_0 - abhängigen Teil $T_1^i(o-H_2)$, welcher für die intrinsische Relaxation der o- H_2 -Moleküle steht. Er umfasst die Streuprozesse von Phononen am Kernspin, die im Einzelnen nicht bekannt sind.

$$\frac{1}{T_1(o-H_2)} = \frac{1}{T_1^{qq}(o-H_2)} + \frac{1}{T_1^i(o-H_2)} \quad (4.12)$$

Nach Abb.4.4 zeigen die Messergebnisse der beiden Autoren kein einheitliches Verhalten. Die Probe von [RFH67], die etwa 3% H_2 und 0.01% D_2 enthält, weist unterhalb von 1K eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit auf. Die Erklärung liegt in dem hohen Anteil von p- H_2 . Dieses wird verantwortlich gemacht, durch Aufspaltung der J_z -Niveaus der o- H_2 -Moleküle den quadrupolaren Relaxationskanal zu behindern. Übrig bleibt die intrinsische Relaxation. Gestützt wird diese Hypothese durch die Beobachtung von [HG66], dass dieselbe Probe mit Neonzusatz – dabei spielt es keine Rolle, ob 0.6% oder 6% beigegeben wurden – erstens absolut längere Relaxationszeiten aufweist und zweitens eine höhere Temperaturabhängigkeit zeigt (Kurve $\triangle$ und ∇ in Abb.4.4).

Außerdem gelingt [RFH67] eine Reinterpretation der Daten aus Abb.4.4, rechts, unter der Annahme, dass bei 1.2K eine Sättigung in T_1 erreicht ist, weil hier der quadrupolare Mechanismus ausgefroren ist und die o- H_2 -Relaxation nur noch intrinsisch abläuft. Mit Gl.(4.11) und (4.12) ergibt sich für die so definierte Relaxationszeit $T_1'(\text{HD})$

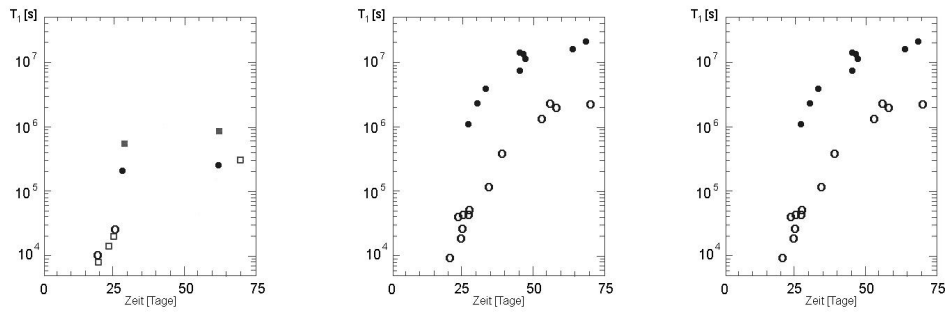


Abbildung 4.5: Die ersten beiden Abbildungen zeigen das Verhalten der Protonenspinrelaxationszeiten in Abhängigkeit von der Aufbewahrungsdauer in einem Kryostat. Am Tag null enthält die Probe 0.03% o- H_2 und weniger als 0.04% p- D_2 . Die offenen Symbole stehen für Messungen bei 4.2K, die vollen bei 1.5K. Ganz links wurden die Kreise bei 1.0T gemessen und die Vierecke bei 2.0T. Mitte: Messungen bei 7.5T. Rechts: Messungen von T_1 der Deuteronen in derselben Probe bei denselben Temperaturen; Kreise bei 0.1T, Vierecke bei 0.37T und Dreiecke bei 7.5T. Nach [Ho⁺95].

$$\frac{1}{T_1'(\text{HD})} = \frac{1}{T_1(\text{HD})} - \frac{1}{T_1(\text{HD}, 1.2K)} = \frac{f}{T_1^i(\text{o} - \text{H}_2)}. \quad (4.13)$$

Dieses $T_1'(\text{HD})$ zeigt dann in der Tat eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie Abb.4.4,links. Für ihre Probe, die kaum p-H₂ enthält gilt

$$\frac{1}{T_1(\text{HD})} \approx \frac{1}{T_1'(\text{HD})} = \frac{f}{T_1^i(\text{o} - \text{H}_2)}. \quad (4.14)$$

Daraus schließen [RFH67] auf eine intrinsische Relaxationszeit von etwa 16ms bei 4.2K und 0.25T für isolierte o-H₂-Moleküle in einer HD-Umgebung.

4.3.1 Die NMR-Signale der Wasserstoffisotope

Linienform von H₂

Kühlt man einen polykristallinen H₂-Block unter die Unordnung-Ordnungs-Temperatur T_λ , so wird das zuvor einfache Lorentzsignal sehr breit und nimmt die charakteristische Form eines *Pake*-Doubletts an, s.[PP48]. Die erste quantitative Analyse der Linienform stammt von [RP53], die von sehr allgemeinen Annahmen über das Kristallpotential ausgegangen sind, ohne die genaue Struktur in der geordneten Phase zu kennen. Sie konnten zeigen, dass die Aufspaltung auf die magnetische Dipol-Wechselwirkung der beiden Protonen zurückgeht. Diese mittelt sich oberhalb T_λ zu null, wird jedoch wirksam, wenn die Rotationsentartung durch das Kristallgitter aufgehoben wird.

Später, in Kenntnis der fcc-Struktur mit den vier Subgittern, gehen [HB73] das Problem erneut an, mit speziellem Augenmerk auf hoch angereichertes o-H₂.

Maßgebend für die Linienform sind die Terme I und IV des Hamiltonoperators Gl.(3.2). Diese lassen sich schreiben als

$$h^{-1}\mathcal{H} = -aI_z + 5d[\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 - 3(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{n})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{n})]. \quad (4.15)$$

Dabei ist $a = (2\mu_p/h)H_0 = 42.58H_0[T] \text{ MHz}$ und $d = 4/5(\mu_p^2/h) \langle r^{-3} \rangle = 57.68 \text{ kHz}$ und $\mathbf{n}$ der Einheitsvektor in Richtung der Protonenverbindungsachse. Gl.(4.15) führt zu den Energieeigenwerten

$$h^{-1}E = -am_I + d'(3\gamma^2 - 1)(1 - \frac{3}{2}m_I^2). \quad (4.16)$$

Über $d' = 5/4\sigma d$ findet hier die in der Literatur als ‘*order parameter*’ benannte Größe $\sigma = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle_T$ Eingang. Sie ist ein Maß für die Ausrichtung der Molekülachsen entlang der Raumdiagonalen ihres Subgitters, die gemeinsam den Winkel θ einschließen. $\langle \rangle_T$ bezeichnet eine Ensemblemittelung bei der Temperatur T. Es ist $\gamma = \cos\beta$, mit β dem Winkel zwischen äußerem Feld und lokaler Symmetrieachse. Da die dipolare Aufspaltung direkt proportional zu σ ist, stellt sie einen Zugang zur Untersuchung des Phasenüberganges dar.

Aus Gl.(4.16) ergeben sich die NMR-Frequenzen

$$\nu_{\pm} = a \pm d'(3\gamma^2 - 1). \quad (4.17)$$

Da die Symmetrieachsen der einzelnen Kristallite zufällig zum Magnetfeld orientiert sind (Pulverspektrum), ist über alle Raumrichtungen zu mitteln. Dieses leistet folgende Integration über den Raumwinkel $d\Omega$:

$$P_{\pm}(\nu) = \frac{1}{4\pi} \int \int d\Omega \delta(\nu - \nu_{\pm}(\gamma)) \quad (4.18)$$

$$= \int_0^{\pi/2} d\beta \sin \beta \delta(\nu - \nu_{\pm}(\gamma)). \quad (4.19)$$

$P_{\pm}$ gibt die Linienform ohne Verbreiterungseffekte, wobei δ die *Dirac*-Funktion darstellt. Mit dem Übergang zur Integrationsvariablen $\nu_{\pm}(\gamma)$ und der Ersetzung $\bar{\nu} := \nu - a$ ergibt sich

$$P_+(\bar{\nu}) = \frac{d'}{9\sqrt{2}} \frac{1}{(\bar{\nu} + \frac{3}{2}d')^{1/2}} \quad , \quad -\frac{3}{2}d' \leq \bar{\nu} \leq 3d' \quad (4.20)$$

$$\text{und} \quad P_-(\bar{\nu}) = P_+(-\bar{\nu}) . \quad (4.21)$$

P_+ und P_- sind in Abb.4.6 skizziert. Verbreiterungseffekte, etwa durch dipolare Verbreiterung oder Magnetfeldinhomogenität, finden Berücksichtigung durch Faltung von P mit einer geeigneten Verbreiterungsfunktion. Die Faltung mit einer Gauß-Funktion ist analytisch nicht lösbar. Deshalb verwendet [Dul97] eine Lorentz-Funktion. Zwar bezieht sich seine Arbeit auf Quadrupolaufspaltung im elektrischen Gradientenfeld, jedoch ist das Problem formal identisch. Seiner Quadrupolfrequenz ω_Q entspricht hier die halbe Dipolaufspaltung ($2\pi d$). Entsprechend angepasst finden seine Formeln hier Verwendung bei den Fits der Signale.

Bei ihren Messungen mit $c_0 > 0.96$ finden [HB73] eine Asymmetrie im Signal. Diese beruht auf der o-p-Konversion. Die Konversionskonstante K aus Kap.3 ist genaugenommen nur ein Mittelwert. Tatsächlich weist sie eine m_I -Abhängigkeit auf [HB73]. Demnach wird bei der Konversion der Zustand $m_I = 0$ präferiert. Daraus resultiert eine Unterbesetzung dieses Zustandes, was zu einer Verstärkung des ν_- - und Abschwächung des ν_+ -Überganges führt. Bei geringeren ortho-Konzentrationen ist die Spin-Gitter-Relaxation schnell genug, um das thermische Gleichgewicht aufrechtzuerhalten.

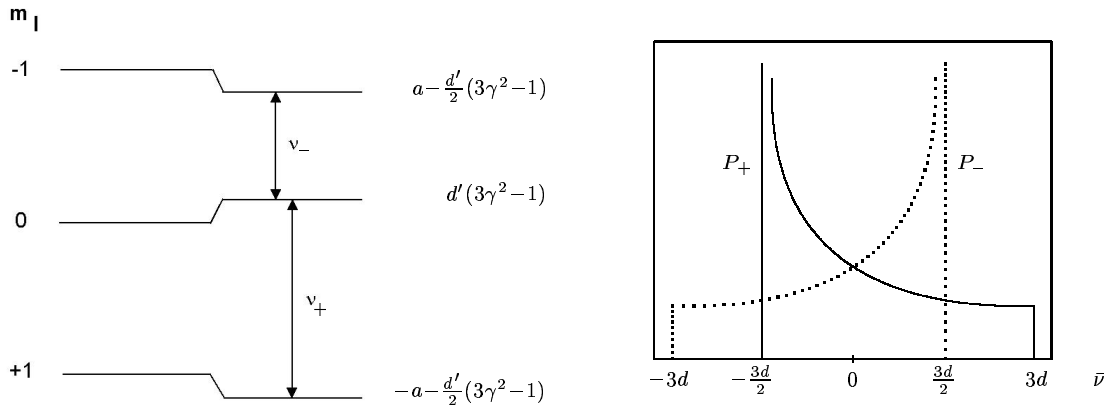
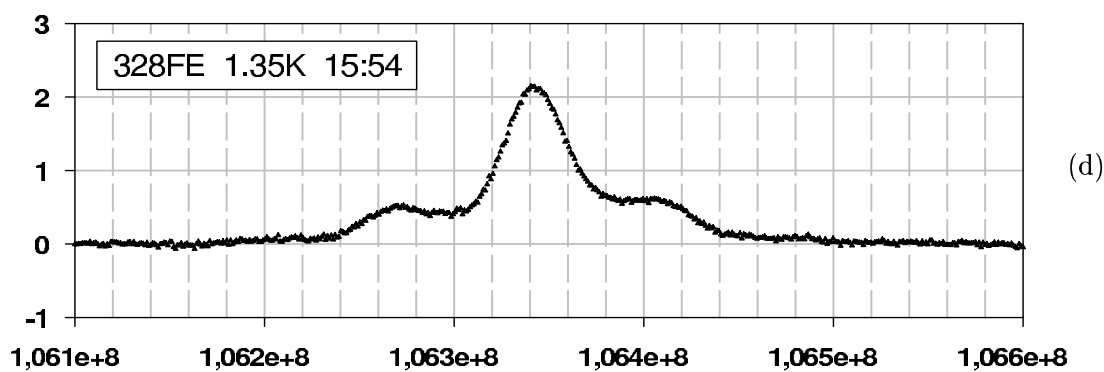
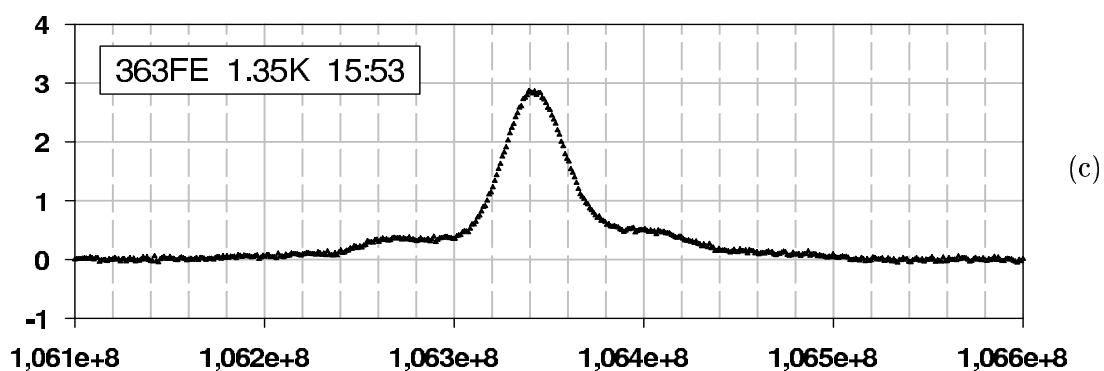
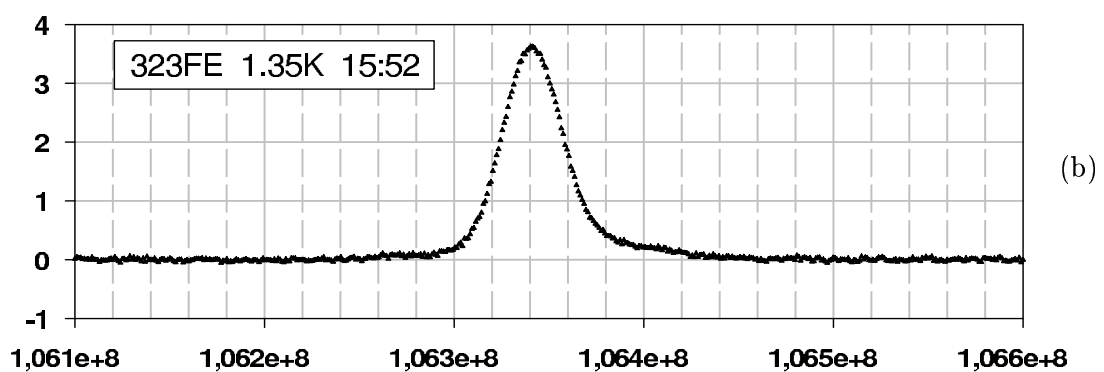
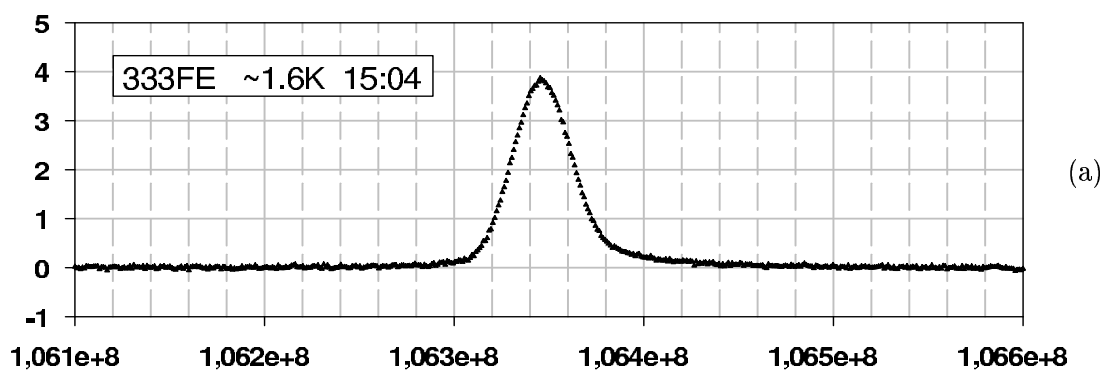


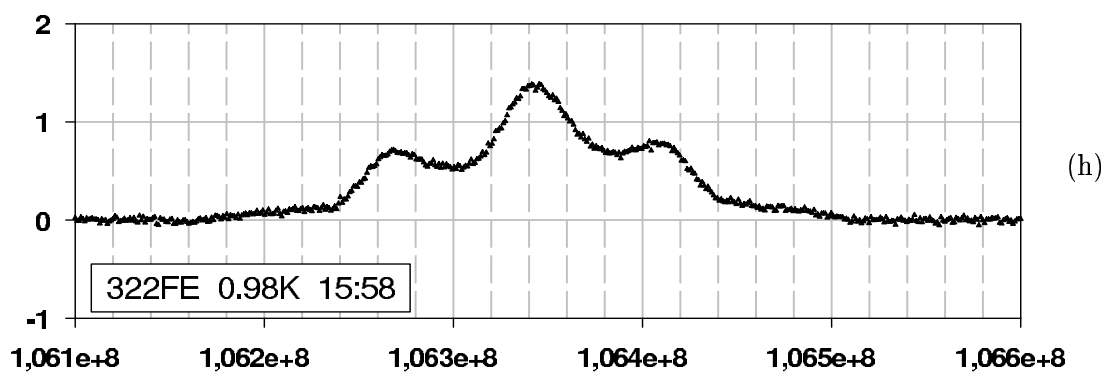
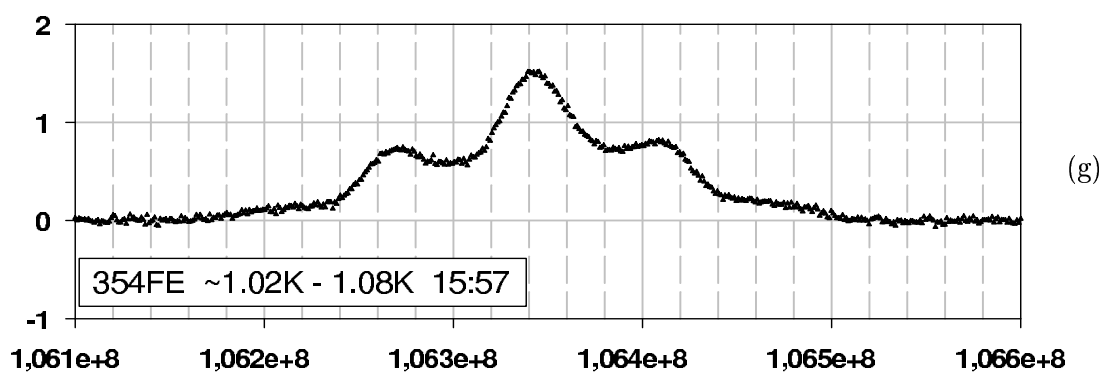
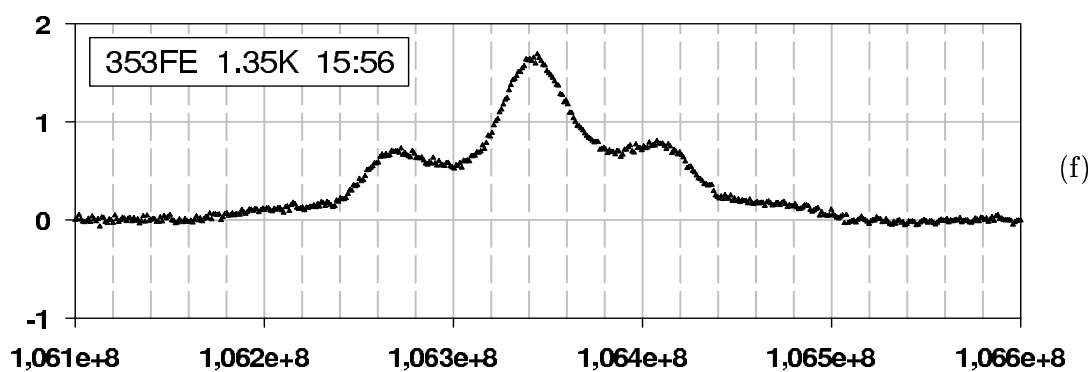
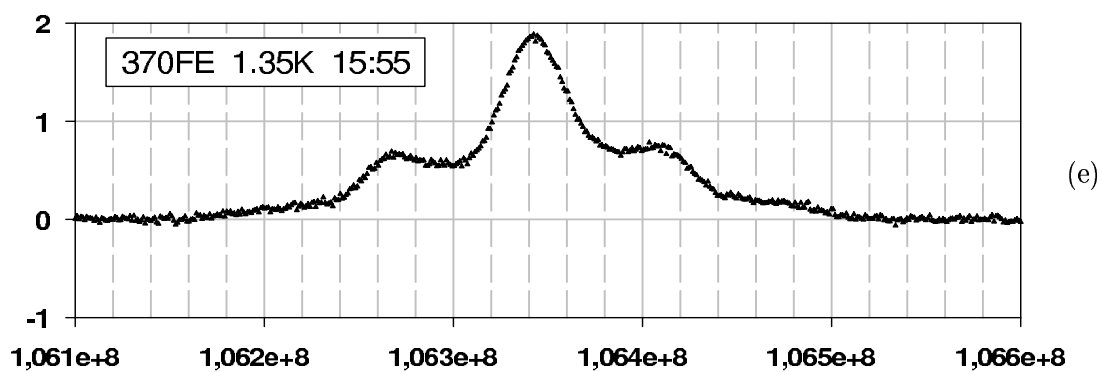
Abbildung 4.6: links: Die Energieviveaus des Gesamtprotonenspins im starken äußeren Feld ohne und mit dipolarer Aufspaltung. rechts: Das zugehörige idealisierte Absorptionssignal.

Abb.4.7 zeigt die Veränderung des Signals während des Phasenüberganges wie sie im Rahmen dieser Arbeit gemessen werden konnte. In Abb.4.8 finden sich exemplarisch einige gefittete Signale. Deutlich ist zu sehen, wie sich auf Kosten des zentralen Lorentzpeaks die Satellitenstruktur ausbildet. Dabei bleibt die Signalfäche im Prinzip konstant; abgesehen von statistischen Schwankungen – jedes Signal besteht mit nur 100 *Sweeps* aus relativ wenigen Durchläufen durch die Resonanz – und dem Anwachsen aufgrund der Temperaturerniedrigung. Dabei verzögert gerade der Phasenübergang das Abkühlen des Kryostaten auf seine Arbeitstemperatur von 1K. Nimmt man als Energieeintrag etwa $3k_B K$ pro Molekül beim Übergang an (Kap.3) und unterstellt, dass die wesentliche Neuorientierung innerhalb der ersten 5min abläuft, ergibt sich eine Belastung von etwa 30mW. Zu beachten ist, dass bereits in Abb.4.7(a), also noch oberhalb des Phasenüberganges bei 1.6K, eine leichte Asymmetrie des Signales zu beobachten ist, die sich durch die ganze Sequenz zieht. Dabei handelt es sich um einen kleinen dispersiven Anteil im Absorptionssignal.

Der Fit von Abb.4.7(a) ist eine Gauß–Lorentz–Faltung und ergibt eine Halbwertsbreite von 36kHz, die in den anderen Signalen auf ± 2 kHz konstant bleibt. In Abb.4.7(f) beträgt der Anteil des Zentralpeaks am Signal noch 29.6%, dann 3.3% und schließlich 0.6%. Als Dipolaufspaltung ergibt sich ein Wert von 51.87kHz (Abb.4.7(f)), bzw. 54.00kHz (Abb.4.7(j)) und 54.32kHz (Abb.4.7(m)).

Der Fit eines 1000–Sweep–Signales aus einer anderen Messreihe ergibt eine Dipolaufspaltung d von 53.573kHz. Laut [Am⁺69] werden die beiden Peaks wegen intermolekularer Dipolwechselwirkung leicht zusammengeschoben. Deshalb ist ein Wert von $4.37\sqrt{c_0}$ zu addieren. Mit $c_0 = 0.74$ ergibt sich 57.33kHz, was mit dem Wert $d = 57.68$ kHz des freien Moleküles zu vergleichen ist.





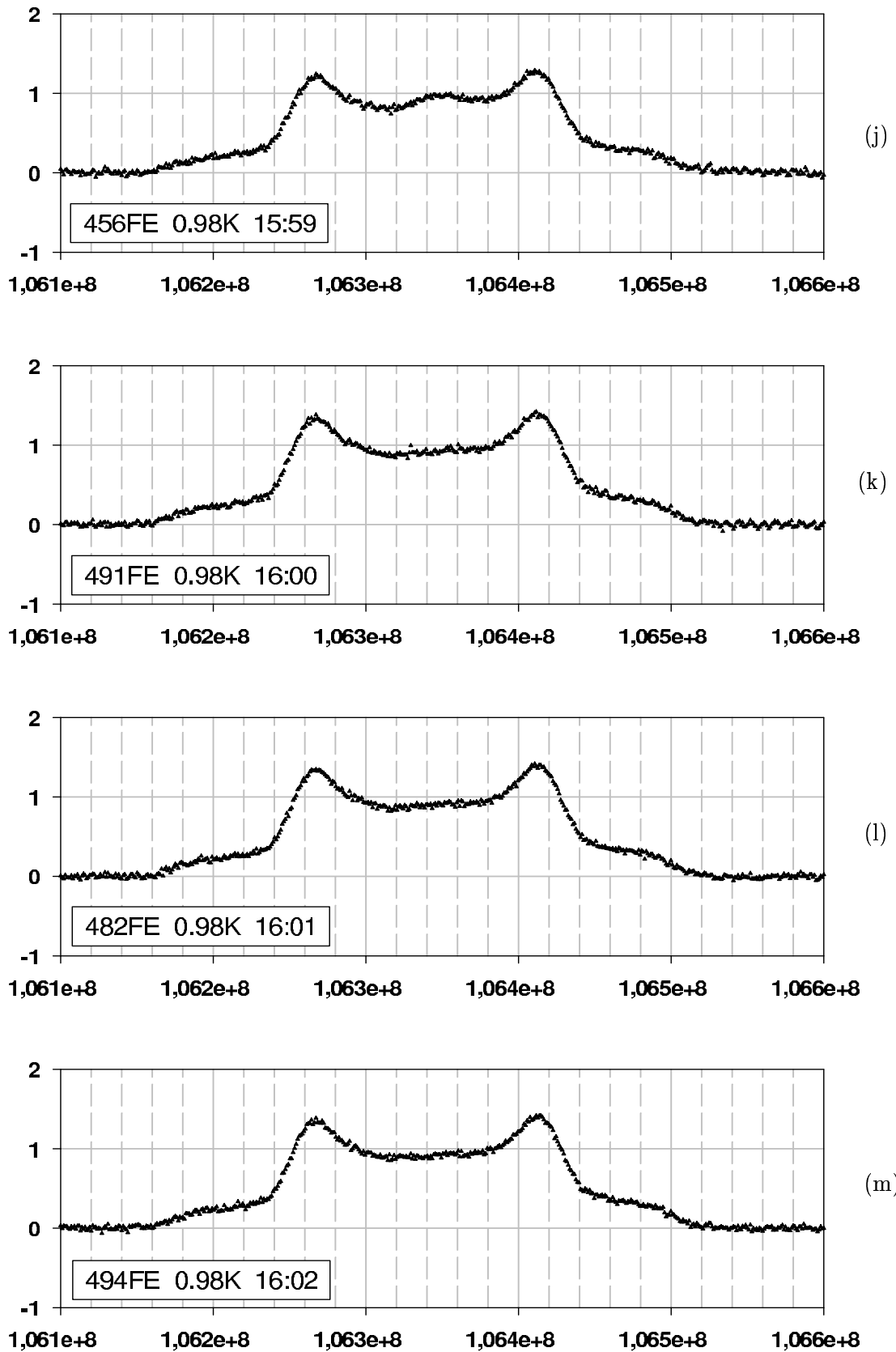


Abbildung 4.7: NMR-Signale von H_2 während des Phasenüberganges. Es ist jeweils die Amplitude in willkürlichen Einheiten gegen die Frequenz in Hz aufgetragen.

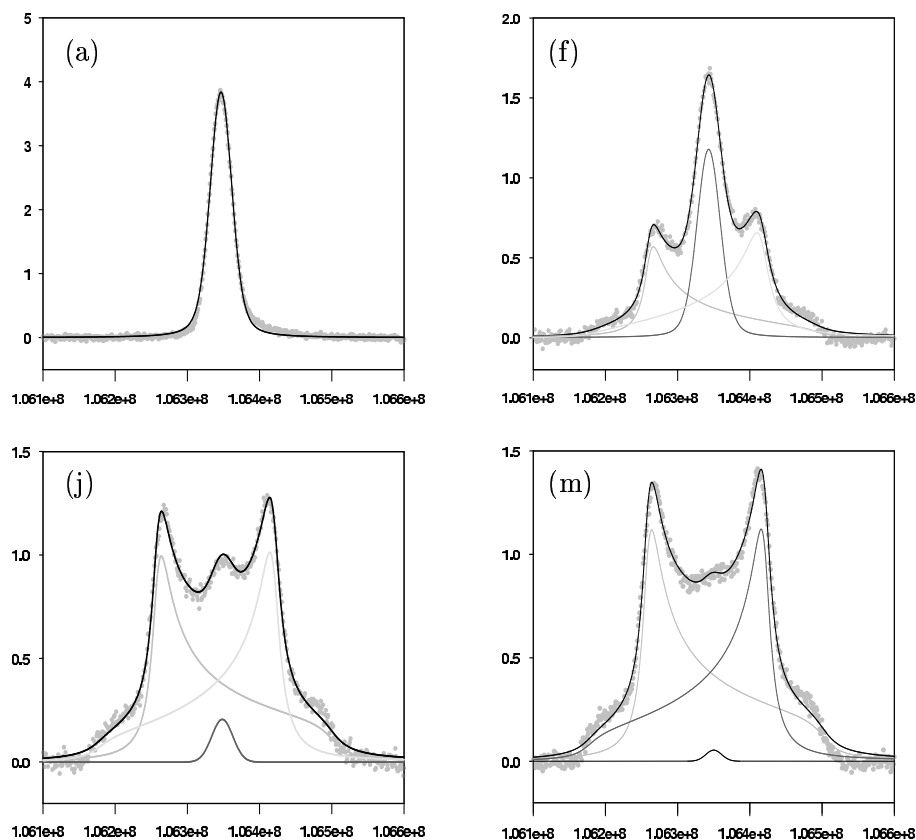


Abbildung 4.8: Einige H_2 -Signale aus Abb.4.7 mit angepassten Kurven. Auch hier ist die Amplitude gegen die Frequenz in Hz dargestellt. In (f) und (j) variiert die Dipolverbreiterung zwischen hoch- und niedrigfrequentem Zweig um wenige kHz. In (m) wurde eine Differenz nicht zugelassen und die Verbreiterung beträgt 10.9kHz. Weitere Parameter können dem Text entnommen werden. Selbst nach dem Durchlaufen des Phasenüberganges enthält das Signal noch einen kleinen zentralen Peak (m). Dies ist ein Anzeichen dafür, daß nicht alle Moleküle ausgerichtet sind.

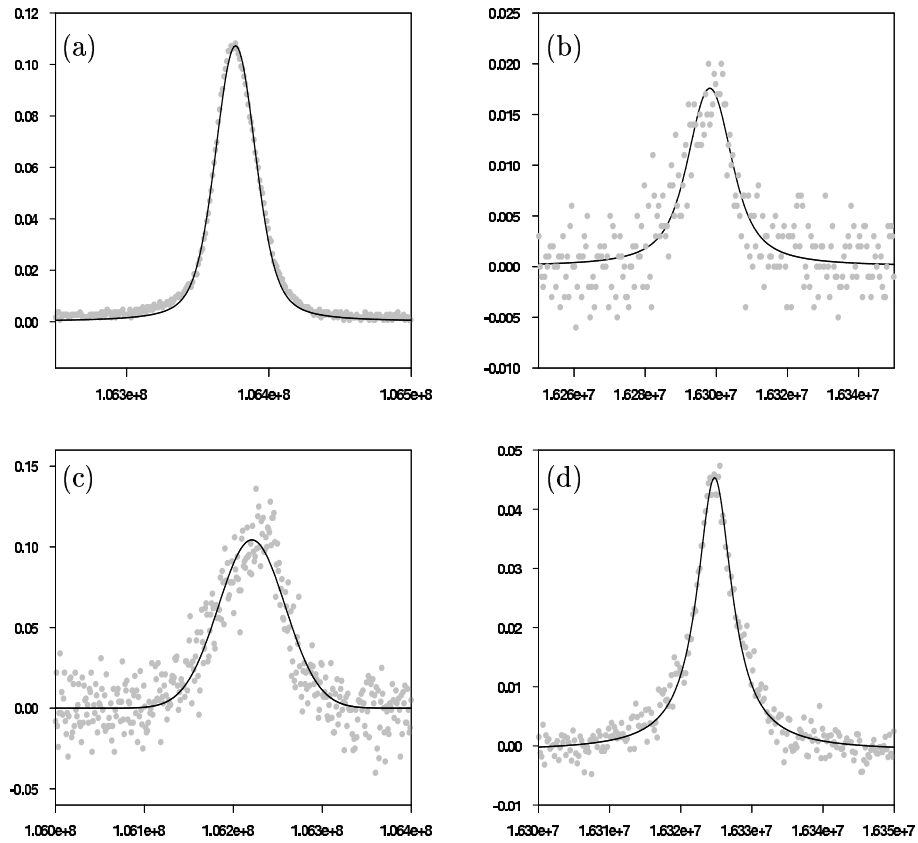


Abbildung 4.9: NMR-Signale der anderen Wasserstoffisotope. Es ist jeweils die Amplitude in willkürlichen Einheiten gegen die Frequenz in Hz aufgetragen. (a): HD-Protonensignal; der Fit ist eine Voigt-Funktion und liefert eine Halbwertsbreite von 33.67kHz. (b) HD-Deuteronensignal, ebenfalls als Voigt angepasst. Die Mittenfrequenz bei 2.5T beträgt 16.30MHz, die Halbwertsbreite 14.80kHz. (c) HD-Protonensignal aus derselben Messung wie (b), d.h. auch mit der für Deuteronen optimierten zehnwindigen NMR-Spule. Bei allen anderen Protonenmessungen wurde nur eine Windung benutzt. Halbwertsbreite der Gaußkurve: 88.4kHz. (d) Deuterium-Signal mit Voigt der Breite 5.92kHz.

Kapitel 5

Polarisation

5.1 Protonen-Polarisation nach der *Brute-Force*-Methode

Grundlegend für die Anwendbarkeit der Brute-Force-Methode bei der HD-Polarisation ist die Abhängigkeit der Spinrelaxationszeiten von Verunreinigungen mit anderen Wasserstoffen und deren anschließender Konversion. Durch gezielten o-H₂-Zusatz lässt sich die Protonenrelaxationszeit T_1^p soweit reduzieren, dass sich das thermische Gleichgewicht in endlicher Zeit einstellt, sich also die natürliche Polarisation ausbildet. Um diese zu maximieren, werden Magnetfelder und Temperaturen an der Grenze des technisch machbaren eingesetzt. Diese extremen Bedingungen müssen solange aufrecht erhalten werden, bis wegen der ortho-para Konversion die Relaxation so weit eingeschränkt ist, dass die erreichte Polarisation auch bei moderaten Feldern und Temperaturen bestehen bleibt (*Frozen-Spin*). Dieses Prinzip wird *switch*-Mechanismus genannt und wurde zum ersten Mal 1967 vorgeschlagen [Hon67].

Bei der Deuteronenpolarisation genauso vorzugehen, empfiehlt sich aus mehreren Gründen nicht. Zunächst ist die Deuteronenrelaxationszeit T_1^d bei äquivalenten Bedingungen um mindestens einen Faktor 10 höher als T_1^p , sodass schon das Abwarten der TE-Polarisation jeden zeitlichen Rahmen sprengte. Unterstellt man, dass die Relaxation, in Analogie zum Proton, wesentlich über p-D₂-Verunreinigungen abläuft, ist außerdem zu berücksichtigen, dass auch die p-o-Konversion sehr viel langsamer abläuft als die o-p-Konversion des H₂. Das bedeutet weitere Verzögerung. Aufbauzeit der Polarisation und *switch-off* der Relaxation sind also in kein sinnvolles Verhältnis zur Dauer der Verwendbarkeit als Target zu bringen. Und schließlich ist auch die erreichbare Maximalpolarisation des Deuterons viel geringer als die des Protons, nämlich bei 20T und 10mK nur 39%. Einen Ausweg bietet die Methode der *Adiabatic Fast Passage* (AFP), die einen Polarisationsübertrag von den Protonen auf die Deuteronen ermöglicht (s.u.). Anschließend können die Protonen erneut hochpolarisiert werden.

Abbildung 5.1 zeigt den zeitlichen Verlauf einer Targetpräparation. Die Polarisationswerte sind dabei rein rechnerisch für ein Magnetfeld von 20T ermittelt worden. Experimente sind von den Forschern mit einem 17T-Magneten durchgeführt worden.

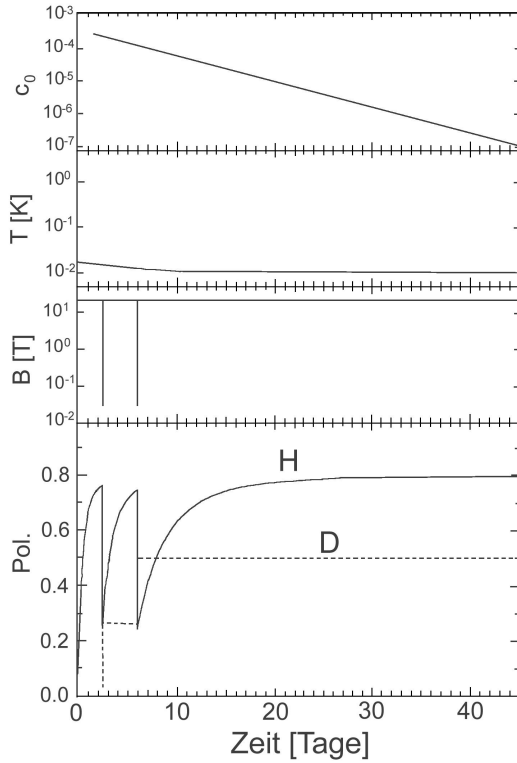


Abbildung 5.1: Innerhalb einiger Wochen lässt sich das Brute-Force-HD-Target präparieren. Zweimal wird dabei Protonenpolarisation auf das Deuteronensystem übertragen. Danach muss das Material mit Hilfe eines technisch ausgefeilten Wechselkryostaten, der auch ein Haltefeld bereitstellt, in einen Transportkryostaten überführt, zum Experiment gebracht und dort in den Targetkryostaten eingesetzt werden. Aus [Ho⁺ 95].

Zu Beginn der Prozedur enthält die Probe einige 10^{-4} Anteile o-H₂ und weniger als $3 \cdot 10^{-4}$ p-D₂. Die Konzentrationen c_{oH_2} (und c_{pD_2}) fallen exponentiell ab. Nach etwa 18 Tagen ist der Wärmeeintrag aufgrund der Konversion soweit abgeklungen, dass der verwendete Kryostat seine Endtemperatur von 10 mK, ausgehend von 20 mK zu Beginn, erreicht. Innerhalb der ersten 2.5 Tage erreicht die Protonenpolarisation annähernd ihren Gleichgewichtswert von 80 %. Die Deuteronenpolarisation, die sich aufbaut, ist vernachlässigbar. Nun wird das B-Feld auf 0.03 T abgesenkt und es werden HF-Wellen eingestrahlt, um die AFP zu ermöglichen. Im Resultat fällt die Protonenpolarisation auf ein Drittel des ursprünglichen Wertes und die Deuteronenpolarisation erreicht 25 %.

Der ganze Vorgang dauert mindestens zwei Minuten und wird am Tage 6 wiederholt. Das steigert die D-Polarisation auf 50 %. Bemerkenswert ist, dass die Repolarisation der Protonen nun länger dauert als beim ersten Mal und auch einen etwas geringeren Endwert erreicht. Beides liegt an der länger werdenden Relaxationszeit T_1^p aufgrund der Konversion. Bei zu kleinem c_0 , wenn die Zeitkonstante, die das Anwachsen von T_1^p beschreibt, vergleichbar mit T_1^p wird, kann der tatsächliche Gleichgewichtswert der Polarisation nicht mehr annähernd erreicht werden [Ho⁺ 95]. Deshalb darf das anfängliche c_0 nicht zu klein sein. Auch sind deshalb mehr als drei Protonenpolarisationszyklen kaum sinnvoll. Andererseits darf c_0 auch nicht zu groß sein. Das führte zu einem höheren Wärmeeintrag und damit zu höherer Targettemperatur und würde die Gesamtaufbauzeit weiter verlängern. Außerdem besteht die Gefahr des H-Polarisationsverlustes während der AFP, wenn T_1^p bei 0.03 T zu klein wird. Nach 45 Tagen ist das Target einsatzbereit und kann im Frozen-Spin-Mode betrieben werden. c_0 ist soweit abgesunken (unter 10^{-7}), dass die Polarisation

auch bei Temperaturen zwischen 0.5K und 1.5K und Feldern von z.B. 2T bestehen bleibt.

Neben der technisch enorm aufwändigen und zeitraubenden Präparation eines solchen Targets bringt die Brute-Force-Methode ein weiteres Problem mit sich: Um das Material im mK-Bereich ausreichend zu kühlen, ist die Probe mit Aluminiumdrähten von $30\mu\text{m}$ Durchmesser durchzogen, weil das HD hier eine extrem geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Dadurch muss man von vornherein einen unpolarisierten Untergrund von mehr als zehn Massenprozenten in Kauf nehmen.

5.2 Polarisationsübertrag per Adiabatic Fast Passage

Grundlegend für Polarisationsübertrag zwischen den beiden Spinsystemen in HD ist die dipolare Kopplung zwischen Proton und Deuteron benachbarter HD-Moleküle. Abb.5.2 stellt die Energieniveaus zweier Kerne im homogenen Magnetfeld B_0 dar. Dabei handelt es sich um eine Idealisierung, da Einflüsse weiterer Nachbarn nicht berücksichtigt werden. [HM76] stellt vier Möglichkeiten vor, die Deuteronenmagnetisierung zu erhöhen, wobei die *Adiabatic Fast Passage* (AFP) die höchste Effizienz aufweist.

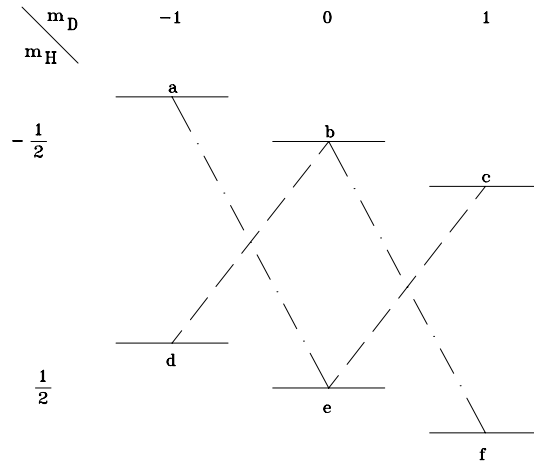


Abbildung 5.2: *Energieniveaus eines Protons und des Deuterons eines benachbarten Moleküles im starken äußeren Magnetfeld.*

In der Hochfeldnäherung lassen sich die Niveaus (a) bis (f) durch die Quantenzahlen $|m_H m_D\rangle$ beschreiben. Die dipolare Kopplung findet Eingang, indem man Mischterme $\propto |m_H m_D \pm 1\rangle$ mit

$$\alpha = \frac{\gamma_p \hbar}{r^3} \cdot \frac{-\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}}{2H_0} \quad (5.1)$$

hinzuaddiert. r ist der Abstand zwischen den betrachteten Kernen, ϕ und θ sind der Azimutal- bzw. Polarwinkel der Verbindungsachse bzgl. des Feldes. Die Beimischungen ermöglichen die ansonsten verbotenen Übergänge (a) $\longleftrightarrow$ (e) und (b) $\longleftrightarrow$ (f) sowie (d) $\longleftrightarrow$ (b)

und $(e) \longleftrightarrow (c)$ bei Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes B_1 . Erstgenannte Übergänge sind etwas höherfrequent und resultieren in einer Polarisation entgegen $\mathbf{B}_0$.

Bei der Feldkonfiguration homogenes Magnetfeld B_0 mit senkrechtem hf-Feld der Kreisfrequenz ω transformiert man in das System, das die rotierende Komponente B_1 des HF-Feldes festhält. Es ist also die Situation aus Abb.4.1. Ein Spin präzediert um das effektive Feld

$$\mathbf{B}_{eff} = (\mathbf{B}_0 + \frac{\omega}{\gamma} \mathbf{e}_z) + \mathbf{B}_1 \mathbf{e}_{x'}. \quad (5.2)$$

Vermindert man nun B_0 , neigt sich B_{eff} in der $x'-z$ -Ebene und der Winkel θ wächst an. Nach dem adiabatischen Theorem folgt ein Spin mit magnetischem Moment $\vec{\mu}$ dem effektiven Feld, solange die Präzession viel schneller ist als die Winkelgeschwindigkeit von B_{eff} [Hau93]. D.h., wenn die Bedingung $\frac{dB_0}{dt} \ll \gamma B_1^2$ erfüllt ist, lässt sich bei Durchlaufen der Resonanz $B_0^* = -\frac{\omega}{\gamma}$ die Magnetisierung vollständig umkehren. Dieses gilt für freie Spins. Bei realen Systemen muss der Vorgang so schnell erfolgen, dass Relaxationsprozesse nicht greifen können. Im Allgemeinen muss

$$(T_2)^{-1} \ll \frac{1}{B_1} |\dot{B}_0| \ll |\gamma B_1| \quad (5.3)$$

erfüllt sein; in Festkörpern kann die schwächere Bedingung

$$(T_1)^{-1} \ll \frac{1}{B_1} |\dot{B}_0| \ll |\gamma B_1| \quad (5.4)$$

ausreichend sein [Abr61]. Nach [Cha66] ist es jedoch realistischer hier T_1 durch T_1^R , die wesentlich kürzere Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden System, zu ersetzen. Also lautet die Bedingung für die p-Polarisationsumkehr per AFP durch die erlaubten Übergänge $(a) \longleftrightarrow (d)$, $(b) \longleftrightarrow (e)$, $(c) \longleftrightarrow (f)$:

$$(T_1^{p,R})^{-1} \ll \frac{1}{B_1} |\dot{B}_0| \ll |\gamma_p B_1|. \quad (5.5)$$

Die Erweiterung auf die "verbotenen" Übergänge erfolgt, wie bei den Übergangswahrscheinlichkeiten, durch Erniedrigung des Störterms B_1 um den Faktor α aus Gl.(5.1):

$$(T_1^{p,R})^{-1} \ll \frac{1}{\alpha B_1} |\dot{B}_0| \ll \alpha |\gamma_p B_1|. \quad (5.6)$$

Bei idealer Erfüllung von Ungleichung (5.6) lassen sich Deuteronenpolarisationen von

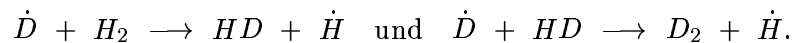
$$\pm \frac{1}{2} P_0^D(\frac{\gamma_p}{\gamma_d} B_0, T)$$

erreichen. Dabei erniedrigt sich die Protonenpolarisation auf $-\frac{1}{3} P_0^H$.

5.3 Dynamische Polarisation

J. Solem hat in chemisch reinem HD sowohl Protonen als auch Deuteronen polarisiert [Sol73]. Die Proben enthielten H_2 und D_2 im Prozentbereich, z.B. 2 % H_2 und 1 % D_2 , wurden jedoch bei 4.2 K solange gelagert, bis die Kernspin-Relaxationszeiten aufgrund der voranschreitenden Konversion nicht mehr anstiegen ('ageing').

Paramagnetische Zentren wurden erzeugt, indem die Probe 21 Stunden lang Bremsstrahlung der Maximalenergie 60 MeV und einer Ionendosisrate von etwa $7 \cdot 10^5$ R/h ausgesetzt wurde. Das entspricht laut [Bre] einer Energiedosis von 6.2 Gy in HD¹. Dabei entstanden H- und D-Atome mit jeweils einem ungebundenen Elektron. Für die DNP nutzt man das Elektron des Wasserstoffatoms. Vorangegangene ESR²-Untersuchungen [SR68] ergaben, dass D-Atome in einer HD-Umgebung nicht stabil eingelagert werden. Drei Stunden nach der Bestrahlung war die Amplitude der D-Resonanz auf die Hälfte gefallen, nach weiteren neun Stunden war sie nicht mehr zu messen. Damit einhergehend konnte ein Anstieg der Anzahl der H-Atome beobachtet werden. Dieses schreibt Breuer [Bre] den folgenden Reaktionen zu:



Bei 1.2 K und 1.24 T erreichte [Sol73] eine H-Polarisation von maximal 3.75 %. Die Ergebnisse zeigen, dass die H-Polarisation über den Solid-State-Effekt (vgl. Kap.2) abläuft, s.Abb.5.3. Bei HD beträgt die Protonenlinienbreite bei 1.24 T etwa 0.7 mT, der Abstand 3.7 mT. Für die D-Polarisation greift dieses Modell nicht.

[Sol73] erreichte seine Polarisationswerte durch Manipulation am Effizienz-Faktor f aus Gl.(2.8), indem er durch O_2 -Zugabe T_1^e erniedrigt. Hohe Polarisationen können nur erreicht werden, wenn $f \ll 1$ ist. In den chemisch reinen Proben beträgt T_1^e bei den verwendeten Feldstärken bei 4.2 K 95 ms, bei Zusatz von $3 \cdot 10^{-4}$ O_2 (in der Gasphase) nur noch 0.14 ms und bei 1.2 K und 1.24 T 0.29 ms.

Eine detaillierte Studie der Abhängigkeit von T_1^e vom O_2 -Zusatz liegt nicht vor. Ein Problem besteht dabei in der genauen Bestimmung des O_2 -Anteils. Zwar kann in der Gasphase genau dosiert werden, jedoch kommt es während der Einfrierprozedur aufgrund der weit auseinanderliegenden Schmelzpunkte zur partiellen Entmischung. Einen Anhaltspunkt für den Sauerstoffgehalt gibt die ESR-Amplitude der $\dot{O}_2D$ -Radikale, die nach der Bestrahlung entstehen.

Der Nachteil paramagnetischer Verunreinigungen liegt in der Verkürzung der Nukleonspinrelaxationszeiten. Solems erfolgreichste Probe hatte bei 1.2 K $T_1^p = 100$ s, wohingegen für reine Proben Werte in der Größenordnung 10^5 s gemessen werden. Aus den ESR-Amplituden der H-Radikale schätzt Solem deren Konzentration auf $\sim 10^{-4}$. Mit $T_1^e = 2.2$ ms ergibt sich als Effizienz-Faktor für die erfolgreichste Probe $f = 0.22$ und

¹[HG66] haben HD bei 4.2 K mit ^{60}Co bestrahlt. Die Energiedosis betrug $4 \cdot 10^4$ Gy. Anhand der veränderten Protonrelaxationszeiten schätzen sie ab, dass dabei durch Rekombination der Ionen der o- H_2 -Anteil um weniger als $0.3 \cdot 10^{-4}$ ansteigt.

²Elektronen Spin Resonanz

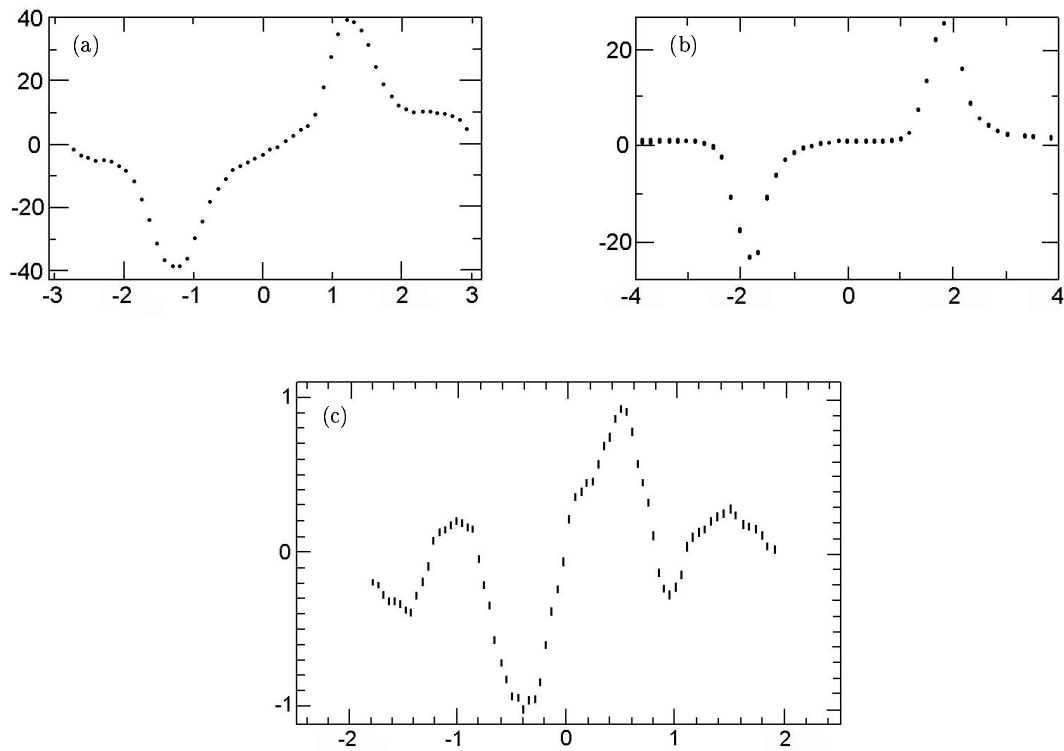


Abbildung 5.3: (a) und (b) zeigen das sog. Enhancement für Protonen, also das Verhältnis des NMR-Signales zum TE-Signal in Abhängigkeit von der Magnetfeldvariation ΔB [mT] bei fester Mikrowellenfrequenz. (a) 23.93GHz oder 0.829T Mittenfeldstärke; (b) 35.68GHz oder 1.24T. Insbes. in (b) sind die Ausschläge negativer und positiver Polarisation klar getrennt, der Solid-State-Effekt ist gültig. (c) zeigt das Deuteronen-Enhancement (normiert auf das größte gemessene Signal) bei 23.93GHz. Minimum und Maximum sind nicht klar getrennt, sondern gehen direkt ineinander über. Als höchste Deuteronenpolarisation wurden 0.3% bis 0.4% erreicht. Alle Messungen bei 1.3K (nach [Sol73]).

damit eine Protonenpolarisation von 46 %. Die Diskrepanz zu den gemessenen 3.75 % kann mehrere Ursachen haben. Zunächst ist Gl.(2.8) nur eine obere Abschätzung. Ferner wurde mit der verwendeten Mikrowellenleistung keine Sättigung erreicht. Außerdem ist der angegebene Wert für die $\dot{H}$ -Konzentration zweifelhaft. [Bre] korrigiert aufgrund der angegebenen Strahlendosis und unter der Annahme, dass die erforderliche Energie zur Dissoziation eines HD-Moleküls 200eV beträgt, gestützt auf die Arbeiten von [SP63] und [MH74], diesen Wert um eine Größenordnung nach unten.

Kapitel 6

Langzeitbestrahlungen mit der β -Quelle

Es sind in Bochum zwei 1K-Bestrahlungen von HD mit der weiter unten beschriebenen Strontiumquelle durchgeführt worden. Diese erstreckten sich über mehrere Tage und es konnten mittels bolometrischer ESR-Messungen Strahlenschäden nachgewiesen und grob quantifiziert werden. Im Vorfeld wurde die prinzipielle Tauglichkeit der Quelle durch Bestrahlung von Butanol gezeigt.

Die experimentelle Anordnung zeigt Abb.6.1. Die Kapsel mit der dicker gezeichneten aktiven Schicht liegt auf dem Boden einer zylindrischen Messingkammer mit Innenradius 20mm. Etwa 7mm oberhalb der Kapsel befindet sich die einwindige NMR-Spule mit einem Durchmesser von 15mm. Nach weiteren 6mm ist die Hohlkammer durch das Ende des Kryostateinsatzes begrenzt. Hier ragen die Messleitungen und der Gaseinlass hinein. Zwischen Spule und Kapsel befindet sich der Messwiderstand AB100, der, angelötet an den Messleitungen, frei im Raum hängt. Dadurch ist seine Position nicht genau spezifizierbar. Abb.6.2 zeigt die Widerstands-Temperatur-Kurve des AB100. Die Maße des Einsatzes sind so gewählt, dass sich die Spule im Zentrum des Magnetfeldes befindet.

Die Messingkammer ist umgeben von der inneren Kryostathülle, in welcher im Betrieb das flüssige Helium steht. Es folgen Wärmeschild und äußere Kryostathülle. Außerdem zeigt die Abbildung noch ein Strahlfenster (gestrichelt) und einen Vakuumflansch an der äußeren Hülle. Diese Umbauten ermöglichen gegebenenfalls den Einsatz einer externen Bestrahlungsquelle, etwa einer Röntgenquelle.

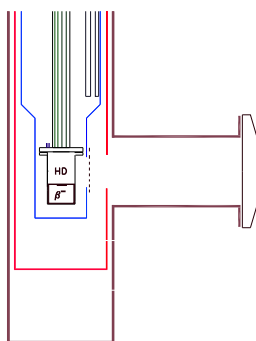


Abbildung 6.1: Der untere Teil des Kryostaten.

Darin der Einsatz für tiefsiedende Gase, bestückt mit der β^- -Quelle. Vor und hinter der Zeichenebene befinden sich die Polschuhe des 2.5T Magneten, so dass die Feldlinien senkrecht zur Papierebene stehen.

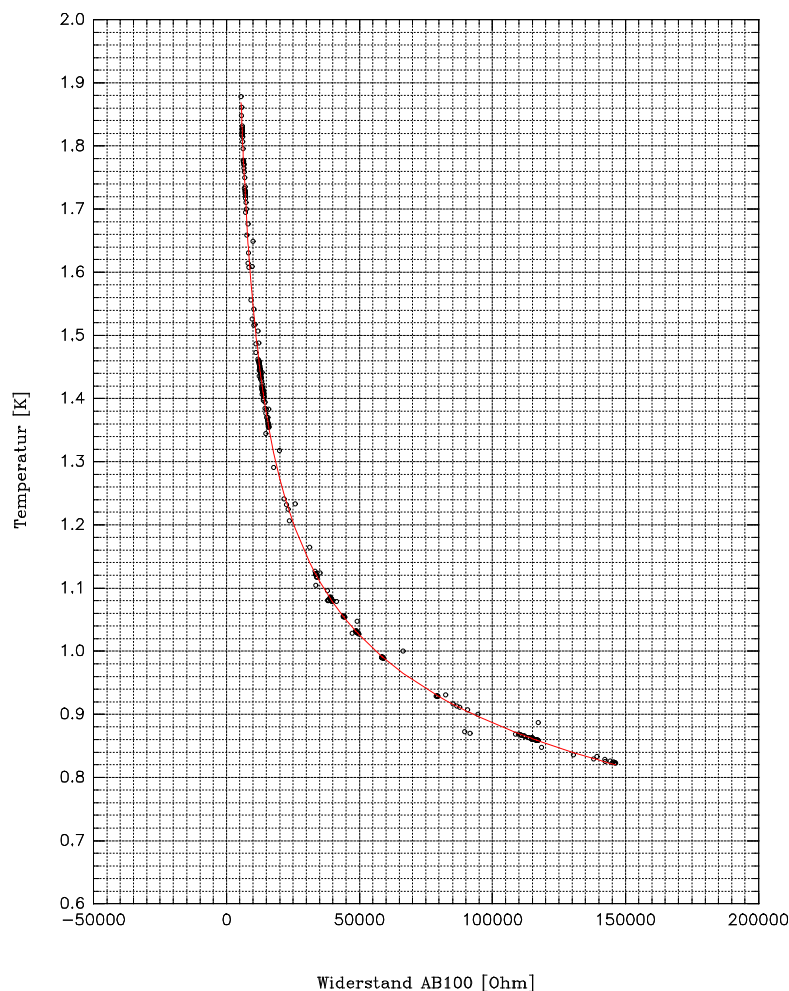


Abbildung 6.2: Temperaturverlauf für die Messwerte des Kohleschichtwiderstandes AB100. Während der Mikrowelleneinstrahlung, also auch bei der bolometrischen ESR ist diese Kurve nicht gültig, da der AB100 selbst direkt Mikrowellenleistung absorbiert. Er zeigt dann einen geringeren Widerstand als es der Proben temperatur entspricht.

6.1 Die β -Quelle

Bei der zur Bestrahlung verwendeten Quelle handelt es sich um eine doppelt in Edelstahl gekapselte¹ ^{90}Sr -Quelle mit einer Aktivität von 3.7GBq, s.Abb.6.3.

^{90}Sr geht mit einer Halbwertszeit von 29.12 Jahren durch β^- -Zerfall in ^{90}Y über. Die dabei freiwerdenden Elektronen der Maximalenergie 546keV werden vollständig durch das Strahlfenster absorbiert². Das ^{90}Y unterliegt ebenfalls, mit einer Halbwertszeit von

¹Die Magnetfeldverzerrung durch die Kapselung muss in Kauf genommen werden.

²Dabei entsteht allerdings Röntgenbremsstrahlung.

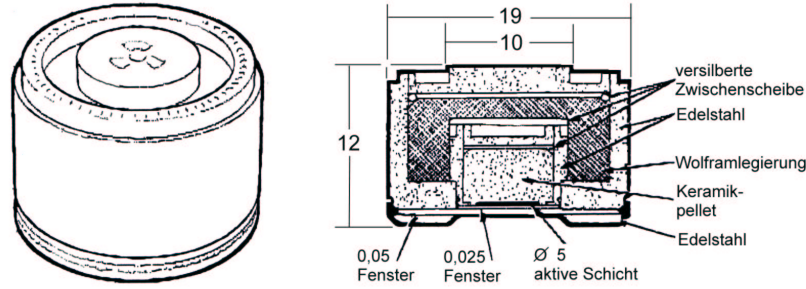


Abbildung 6.3: Die gekapselte Strontiumquelle

2.67 Tagen, dem β^- -Zerfall. Es stellt mit einer Elektronenenergie von maximal 2.284MeV den eigentlichen Strahler dar. Aufgrund der wesentlich geringeren Halbwertszeit ist die Aktivität des Yttriums dieselbe wie die des Strontiums.

Das verwendete Präparat ist das kommerziell noch erhältliche mit der höchsten Aktivität. Eine grobe Abschätzung liefert eine Bestrahlzeit von etwa 15 Tagen, um als Dichte paramagnetischer Zentren $10^{19} \frac{\text{Spins}}{\text{cm}^3}$ zu erzeugen³.

Vorausgesetzt wird eine mittlere Elektronenenergie von 900keV und vollständige Absorption in 3cm^3 HD aller in den oberen Halbraum abgestrahlten Elektronen. Dabei soll alle Energie für die Dissoziation von HD-Molekülen aufgewendet werden, wobei ein solcher Prozess 100eV benötigt⁴. Die 3.5l eingefrorenes HD⁵ nehmen als Festkörper ein Volumen von 3.24cm^3 ein. Das entspricht bei idealer Einfrierung, also einer homogenen Auffüllung des Containers von unten, einer Füllhöhe über der Kapsel von 10mm . Für die Absorption von β -Strahlung in Materie gilt in guter Näherung ein exponentieller Abfall der Intensität I mit der Schichtdicke d :

$$I = I_0 \exp(-\mu d). \quad (6.1)$$

Nach [Kuc94] lässt sich der Schwächungskoeffizient μ in Abhängigkeit der Dichte ρ des Absorbers für Elektronen der Energie $E > 0.5\text{MeV}$ über eine zugeschnittene Größengleichung bestimmen:

$$\mu = \frac{22 \cdot (\rho / \frac{\text{g}}{\text{cm}^3})}{(E / \text{MeV})^{1.333}} \frac{1}{\text{cm}}. \quad (6.2)$$

Mit einer Dichte von $0.145 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ folgt für HD ein μ von 3.67cm^{-1} . Aus Gl.(6.1) folgt, dass nach Durchgang von 10mm Material 97.5% der Anfangsintensität absorbiert sind.

³Das ist der Bereich, in dem üblicherweise bei chemisch dotierten Materialien DNP betrieben wird.

⁴s.[SP63]

⁵Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen erforderten eine Gasmenge von ca. 3.5l .

6.2 Butanol

Als ein erster Test der Tauglichkeit der β -Quelle und zu Vergleichszwecken wurde das wohl-bekannte Protonentargetmaterial H-Butanol bestrahlt und vermessen. Der Vorteil liegt im sehr viel höheren Schmelzpunkt. So kann das Material auch unter flüssigem Stickstoff bestrahlt werden, und es kann, ebenfalls unter Stickstoff, im X-Band-ESR-Spektrometer die Dichte der erzeugten paramagnetischen Zentren bestimmt werden.

Der mit 6ml H-Butanol und der radioaktiven Quelle bestückte Kryostateinsatz ist im Vorfeld der Polarisationsmessung 19 Tage in einem Stickstoffdewar gelagert worden. Dabei ist das Butanol in flüssigem Zustand in einen kleinen zylindrischen Teflonbecher gefüllt worden, der auf der β -Quelle stand und durch einfaches Eintauchen in den flüssigen Stickstoff als Ganzes eingefroren wurde. Das Ergebnis ist ein 'Blocktarget' im Gegensatz zu den in Experimenten am Strahl verwendeten Butanol-Targets, die aus vielen Kügelchen der Dimension $\sim 1\text{--}2\text{mm}$ bestehen. Diese werden dort wegen der besseren Kühlung bevorzugt. Da aber bei der beschriebenen Messung kein Teilchenstrahl die Probe aufheizt, konnte auf Kügelchen verzichtet werden. Abgesehen davon würde die Bestückung des Einsatzes mit bereits gefrorenen Kugeln enorme Handhabungsprobleme aufwerfen, da sie unter fl. Stickstoff durchzuführen wäre und zudem die Belange des Strahlenschutzes zu berücksichtigen sind.

Bei der Überführung in den bereits heruntergekühlten und mit flüssigem Helium gefüllten Kryostaten befand sich der Probencontainer nur wenige Sekunden an Raumtemperatur. Wegen der hohen Wärmekapazität des Messingcontainers ist daher eine nennenswerte Erwärmung der Probe oder gar der Verlust von erzeugten Radikalen auszuschließen. Polarisationsmessungen der Probe ergeben Maximalwerte von $+6.6\%$ und -4.5% bei Mikrowellenfrequenzen von 69.94GHz bzw. 70.24GHz . Die Aufbauzeit des TE-Signales beträgt 340s . Abb.6.4 zeigt die Frequenzkurve der Probe, also die Abhängigkeit der Polarisation von der Mikrowellenfrequenz. Die Kurve beginnt bei 69.78GHz und alle 10min wurde die Frequenz um 20MHz erhöht.

Die Polarisierungsergebnisse sind vergleichbar mit Proben, die am Einschusslinac des Bonner Elektronensynchrotrons ELSA⁶ mit 20MeV Elektronen bestrahlt worden sind. Diese sind im Zusammenhang mit der Untersuchung der anomalen Magnetfeldabhängigkeit der Polarisation von deuteriertem Butanol präpariert worden ([Har02]). In Abb.6.5 sieht man den Polarisationsaufbau einer Probe, die 90s unter flüssigem Argon bei einer Temperatur von 90K bestrahlt wurde. Dabei fand der Bestrahlungskryostat aus [Mei97] Verwendung, der für [Har02] modifiziert worden ist. Die Radikaldichte kann nachträglich per ESR-Spektroskopie vermessen werden. Als Vergleichsprobe dient dabei Butanol, dem eine bekannte Menge TEMPO⁷ beigemischt wird. Eine Lösung von 0.5 Massenprozenten in Butanol hat sich als günstig zur Polarisation von Protonen erwiesen und wird im folgenden als Standardkonzentration (StK) bezeichnet. Dieser Konzentration entsprechen etwa $1.9 \cdot 10^{19}$ freie Spins pro cm^3 Material. Das X-Band-ESR-Spektrum (bei etwa 10GHz und 0.35T) einer solchen Probe zeigt Abb.6.6.

⁶Electron Stretcher Accelerator

⁷2,2,6,6-Tetramethylpiperdin-1-oxyl. Es handelt sich um ein Nitroxidmolekül der Masse 156.25 , bei dem an einem Stickstoffatom ein Bindungselektron frei bleibt.

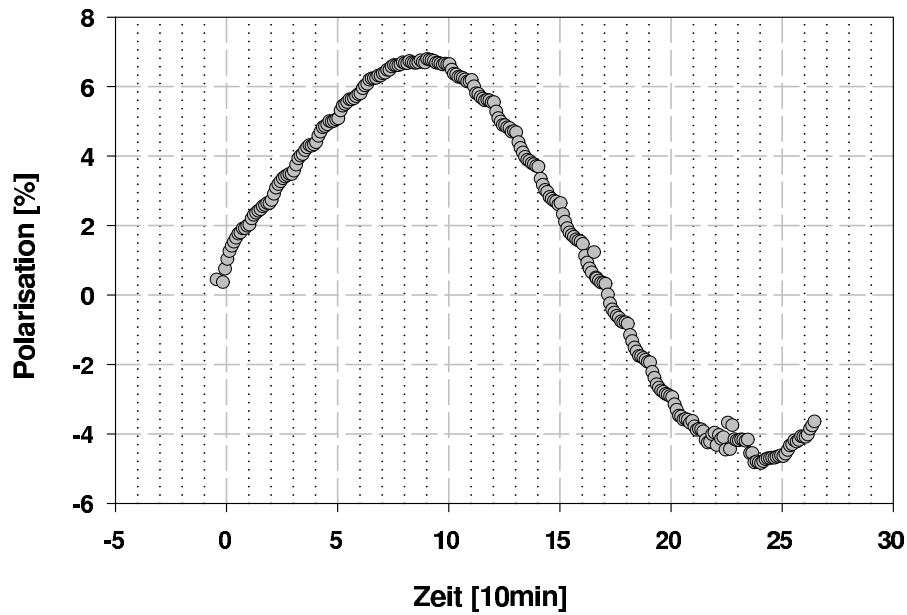


Abbildung 6.4: Frequenzkurve von β^- -bestrahltem H-Butanol. Alle 10min wurde die Frequenz um 20MHz erhöht. Das Maximum der Kurve liegt bei 69.94GHz. Auch bei längerer Mikrowelleneinstrahlung dieser Frequenz konnte keine höhere Polarisation erzielt werden, als die hier dargestellte von 6.6%. Die Minimalpolarisation liegt bei -4.9%.

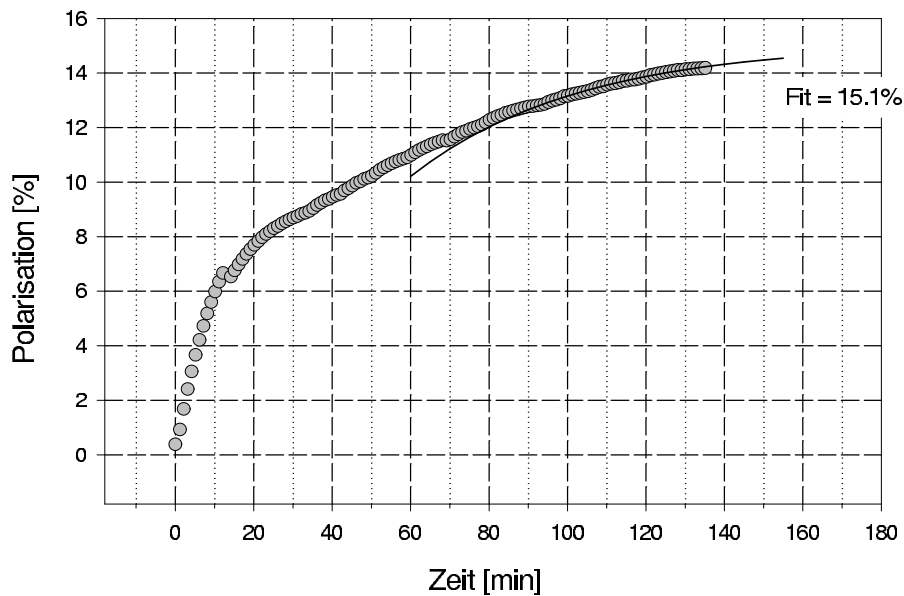


Abbildung 6.5: Polarisationskurve von 90s Linac-bestrahltem H-Butanol. Gemessen wurden maximal 14.1%, der Exponentialfit läuft auf 15.1%.

Da es möglich war, nach der Polarisationsmessung etwas von dem β^- -bestrahltem Butanol unter flüssigem Stickstoff zu bergen, konnte im Vergleich dessen Radikal-Dichte

bestimmt werden. Es handelte sich um ein 27mg schweres Butanolbruchstück, das, sonst farblos, durch die Strahlung eine rötlich-violette Färbung angenommen hatte. Das Spektrum ist in Abb.6.7 zu sehen, und aus der Fläche des Signales erhält man als Radikal-Dichte etwa $2 \cdot 10^{18} \frac{\text{Spins}}{g}$, also etwa 0.1StK.

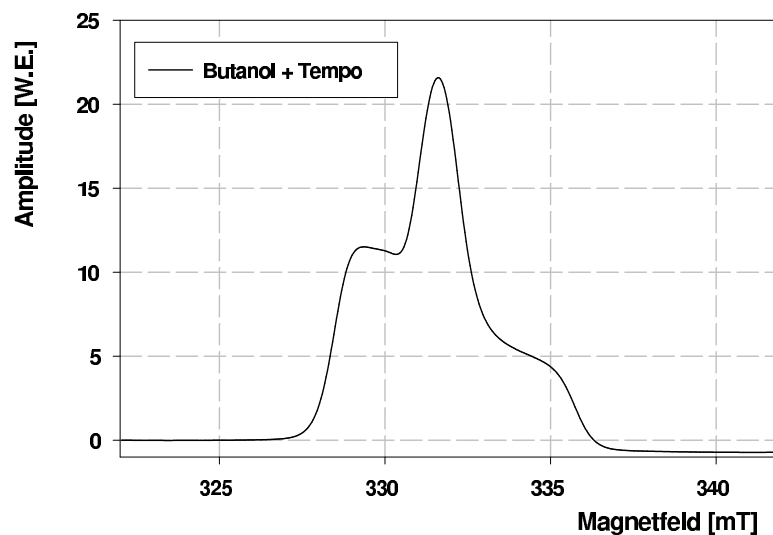


Abbildung 6.6: *ESR-Spektrum von TEMPO-dotiertem Butanol im X-Band, 1 Standardkonzentration. Wie bei der NMR ist die Fläche unter der Kurve der Anzahl der Spins proportional und kann daher als Referenz für Proben unbekannter Konzentration dienen.*

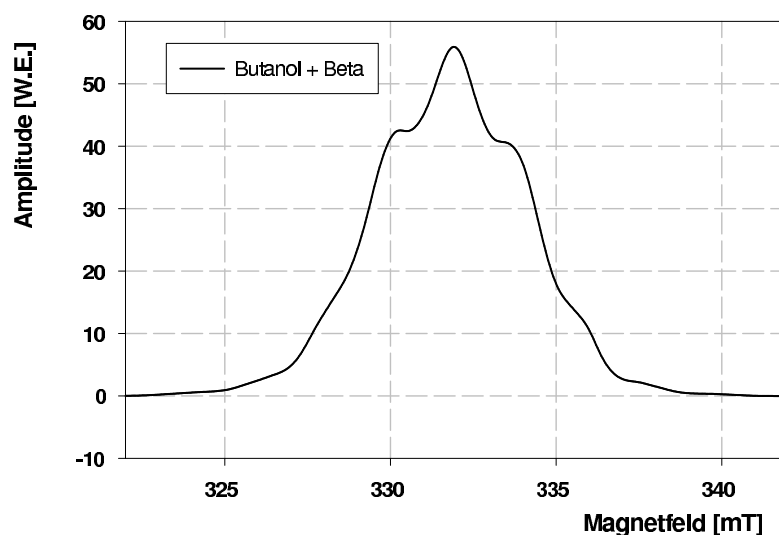


Abbildung 6.7: *ESR-Spektrum des β^- -bestrahlten Butanols. Die Verbreiterung des Signales rührt von der Hyperfeinstruktur(HFS)-Wechselwirkung des Elektrons mit umgebenden Protonen und der Anisotropie des g-Tensors her.*

Die Struktur der Signale ist bei beiden Bestrahlungsmethoden identisch. Abb.6.8 vergleicht jeweils die differenzierten Spektren. Aus Spektren teildeuterierter Proben konnte die Position des ‘freien’ Elektrons bestimmt werden ([Goe02]). Es handelt sich dabei um ein Bindungselektron des primären Kohlenstoffes, an welchem die OH-Gruppe angelagert ist. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hier um dieselbe Position handelt, da sich die Bindungsenergien von Butanol und seinen isotopen Formen nicht nennenswert unterscheiden.

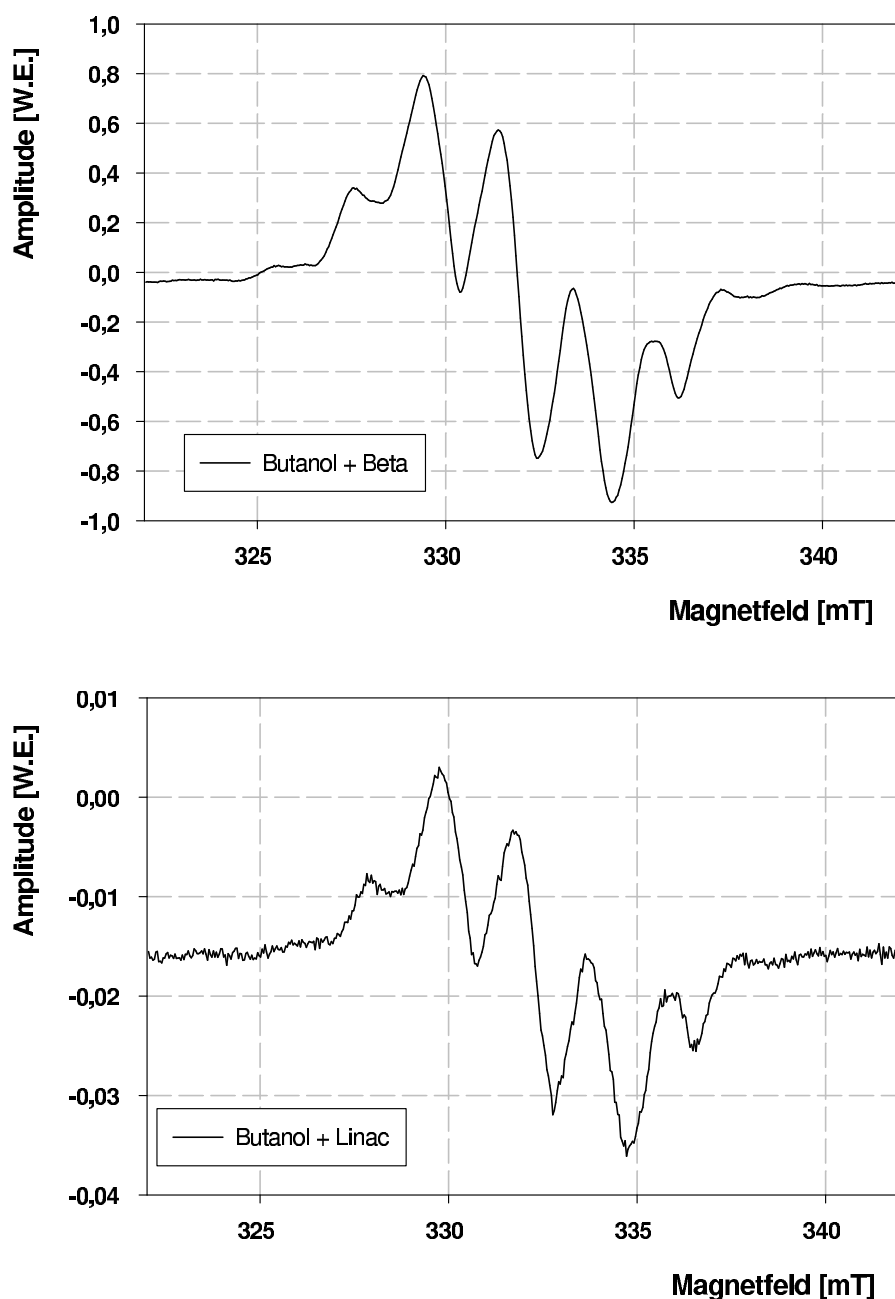


Abbildung 6.8: *Differentielle ESR-Spektren von bestrahltem H-Butanol. Oben unter Einsatz des Strontiumpräparates, unten am Linac bestrahlt. Beide Spektren sind identisch, sodass also jeweils dergleiche Radikaltyp erzeugt worden ist.*

6.2.1 Bolometrische ESR

Den einzigen Zugang zu den im HD erzeugten Radikalen bietet (abgesehen von einer erfolgreichen DNP) die bolometrische Elektronenspinresonanz. Denn aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes ist es nicht möglich, das bestrahlte Material in die vorhandene kommerzielle ESR-Anlage zu überführen und dort im Stickstoffbad zu vermessen. Eine Anlage zur ESR unter Polarisationsbedingungen befindet sich im Aufbau ([Hec]), wird jedoch auch nach Fertigstellung nicht gemeinsam mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Kryostateinsatz zu betreiben sein.

Das Prinzip der bolometrischen ESR ist das folgende: ohne Mikrowelleneinstrahlung dient der Kohleschichtwiderstand AB100 der Temperaturmessung. Jedem Messwert kann nach Abb.6.2 eindeutig eine Temperatur zugeordnet werden, wobei mit sinkender Temperatur der Widerstand steigt. Mit der Einstrahlung von Mikrowellen fernab der Resonanz ist eine Leistungszufuhr in den Kryostaten verbunden. Das System reagiert mit Erwärmung und der Widerstand fällt. Da jedoch der AB100 selbst auch direkt Strahlung absorbiert, entspricht der Messwert einer viel höheren als der tatsächlichen Temperatur. Der Widerstand ist eine unbekannte, monoton fallende Funktion von der eingestrahlten Leistung. In der Resonanz wird nun ein Teil der Leistung durch das elektronische Spinsystem absorbiert. D.h., es steht weniger Energie zur Verfügung, um die Probe zu erwärmen, sie wird kälter und der Widerstand steigt (wobei er nachwievor nicht die tatsächliche Temperatur anzeigt). Durchfährt man die Mikrowellenfrequenz oder das Magnetfeld bei fester Frequenz, erhält man aus den Widerstandswerten eine Resonanzkurve. Da der Probencontainer nicht als Resonator ausgelegt ist und es keine Möglichkeiten der Abstimmung der Mikrowelleneinkopplung gibt, weisen die Signale mehr oder weniger starke dispersive Anteile auf.

Die folgende Abbildung zeigt die so erstellten Kurven von Butanol mit verschiedenen TEMPO-Konzentrationen und bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen. Letztere wurden durch einen Abschwächer in der Mikrowellenstrecke geregelt. Angegeben ist, um wieviele Umdrehungen U der Regler geöffnet ist. Die bolometrischen Kurven an TEMPO-Butanol dienen als Vergleich, um Rückschlüsse auf die Konzentration der im HD erzeugten paramagnetischen Zentren ziehen zu können. Der vollständige Satz der Messungen wie auch die kompletten HD-Kurven finden sich im Anhang A.

Es wurden Tempo-Signale genommen bei 1/30, 1/10, 1/3 und 1StK. Die 1/30StK Signale sind durchweg stark dispersiv oder weisen gar die Form einer Stufenfunktion auf, was sich mit zunehmender Konzentration zu hauptsächlich absorptiven Anteilen verschiebt. Die 1/3StK und vor allem die 1StK Signale deuten darauf hin, dass eine Struktur vorhanden ist, die jedoch nie klar aufgelöst wird, im Gegensatz zum X-Bandsignal in Abb.6.6. Das Maximum der Kurve korrespondiert über $h\nu = g_{yy}\mu_B B$ mit g_{yy} , der y-y-Komponente des anisotropen g-Tensors. [Goe02] bestimmt diese aus Messungen im X-Band zu 2.0065. Skaliert man auf eine Mikrowellenfrequenz von 70GHz, erwartet man das Maximum bei 2493mT. Die Bolometerkurven (insbes. bei 1StK) zeigen Werte, die tendenziell etwas höher liegen ($\approx 1\text{mT}$). Der Grund für diese Diskrepanz liegt in der Trägheit des Eisenjoches des verwendeten Magneten. Bevor das Eisen die Magnetisierung erreicht, die dem Magnetstrom entspricht, wird dieser beim Durchfahren einer Kurve bereits höhergeregelt.

Abb.6.9 zeigt eine Auswahl von bolometrischen Signalen der unterschiedlichen TEMPO-Konzentrationen. Die komplette Staffel findet sich im Anhang A.

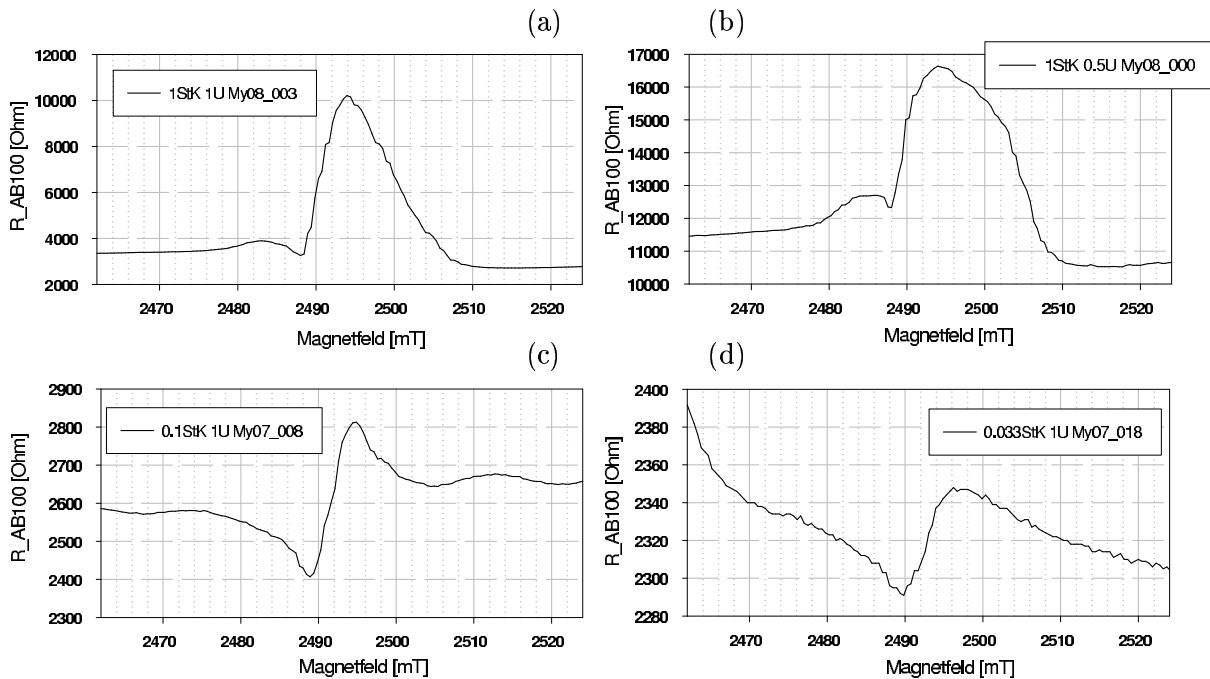


Abbildung 6.9: *Bolometrische ESR-Spektren von TEMPO-Butanol. Bei 1StK TEMPO-Zusatz sind die Signale absorptiv (a). Man sieht die linear abfallende rechte Flanke. Darunter verbirgt sich die nicht sauber aufgelöste Struktur aufgrund der g -Tensor Anisotropie. Bei geringer Mikrowellenleistung nimmt die Breite zu und die Flanke fällt steiler ab. (c) und (d) zeigen stark dispersive Signale bei 1/10 bzw. 1/30StK TEMPO.*

6.3 Wasserstoffdeuterid

Es sind zweimal Bestrahlungen von gefrorenem HD bei 1K durchgeführt worden. Im Vorfeld ist das HD jeweils mindestens 1h in einem mit ausgeheizter Aktivkohle gefüllten Glaskolben durch Eintauchen in eine He-Kanne stark abgekühlt worden, um die katalytische Konversion der H_2 - und D_2 -Anteile ablaufen zu lassen. Es konnten auch nach zehn Tagen Messung keine Aufbauzeiten des NMR-Signales beobachtet werden. D.h., die Protonrelaxationszeit betrug maximal einige Sekunden. Also ist entweder die Konversion mangels ausreichender Benetzung der Kohle unvollständig abgelaufen oder beim Überfüllen in den Kryostaten wieder rückgängig geworden.

Um elektrischen Kontakt zwischen den Lötstellen am Messwiderstand zur Wand sicher auszuschließen, ist dieser bei der ersten Messung mit Teflonband umwickelt worden. Dabei wurde in Kauf genommen, dass die bolometrischen ESR-Signale in der Mitte eine intensive Teflonsignatur aufwiesen. Diese sollte die außen liegenden Wasserstoffpeaks jedoch nicht überlagern.

Abb.6.10 zeigt bolometrische ESR-Kurven der ersten Messung nach 5 Tagen Bestrahlung. Tatsächlich werden die Signale von einer breiten Teflonstruktur dominiert. Es sind aber auch die Hyperfeinstrukturpeaks des Wasserstoffes reproduzierbar zu erkennen. In Abb.6.13 finden sich diese vergrößert dargestellt und an eine Gaußfunktion angepasst. Ihr Abstand beträgt 53.1mT oder 1487MHz. Der Literaturwert beträgt 1420.4MHz für freien Wasserstoff ([May85]).

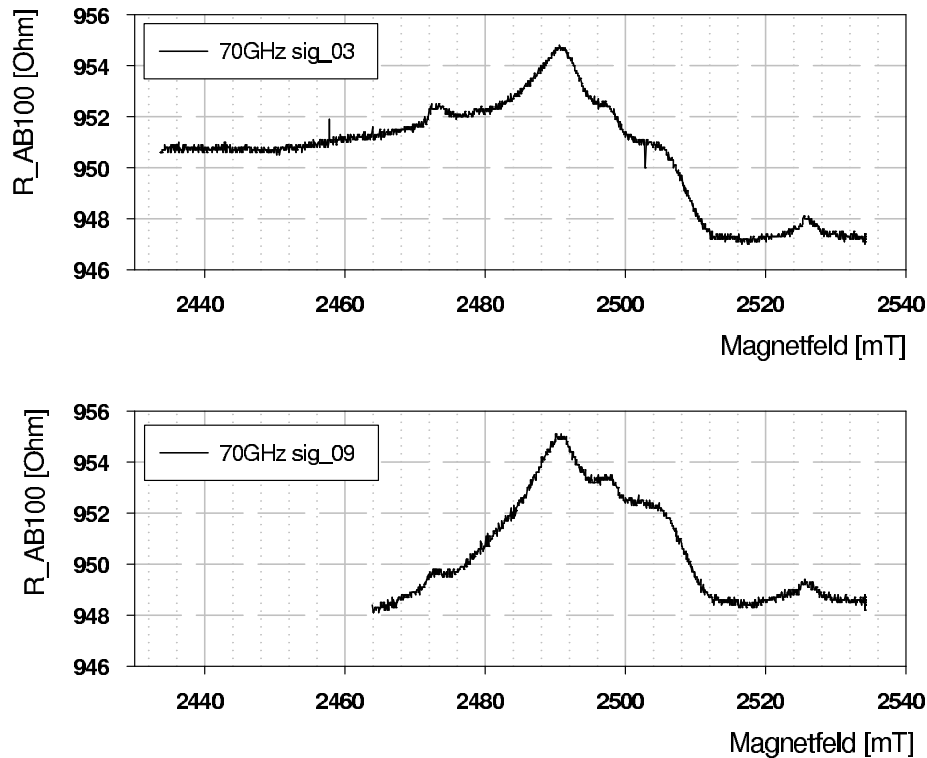


Abbildung 6.10: *Bolometrische ESR-Spektren der ersten HD-Bestrahlung. Klar zu erkennen sind die beiden Wasserstoff-HFS-Peaks bei 2473mT und 2526mT. Dominiert wird das Signal von der mächtigen Struktur in der Mitte, die dem Teflon zuzuordnen ist, in das das Bolometer eingewickelt war.*

Die Teflonisolation konnte nach der Messung unter flüssigem Stickstoff geborgen und im X-Band-Spektrometer vermessen werden, s.Abb.6.11. Der direkte Vergleich mit den bolometrischen Kurven zeigt wenig Übereinstimmung. Das Maximum der bei 9.34GHz gemessenen Kurve liegt bei 333.05mT. Skaliert man diesen Wert hoch auf 70GHz, erwartet man es bei 2496mT. Dort findet sich in der Tat eine Struktur, wenn man die Verschiebung zu höheren Werten aufgrund der magnetischen Trägheit des Eisenjoches berücksichtigt. Der hervorstechende Peak bei 2491mT und die Schulter bei 2505mT finden im X-Band-Signal jedoch keine Entsprechung. Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, dass zwei unterschiedliche Arten paramagnetischer Zentren im Teflon erzeugt wurden, wovon eines bei 77K nicht mehr stabil ist.

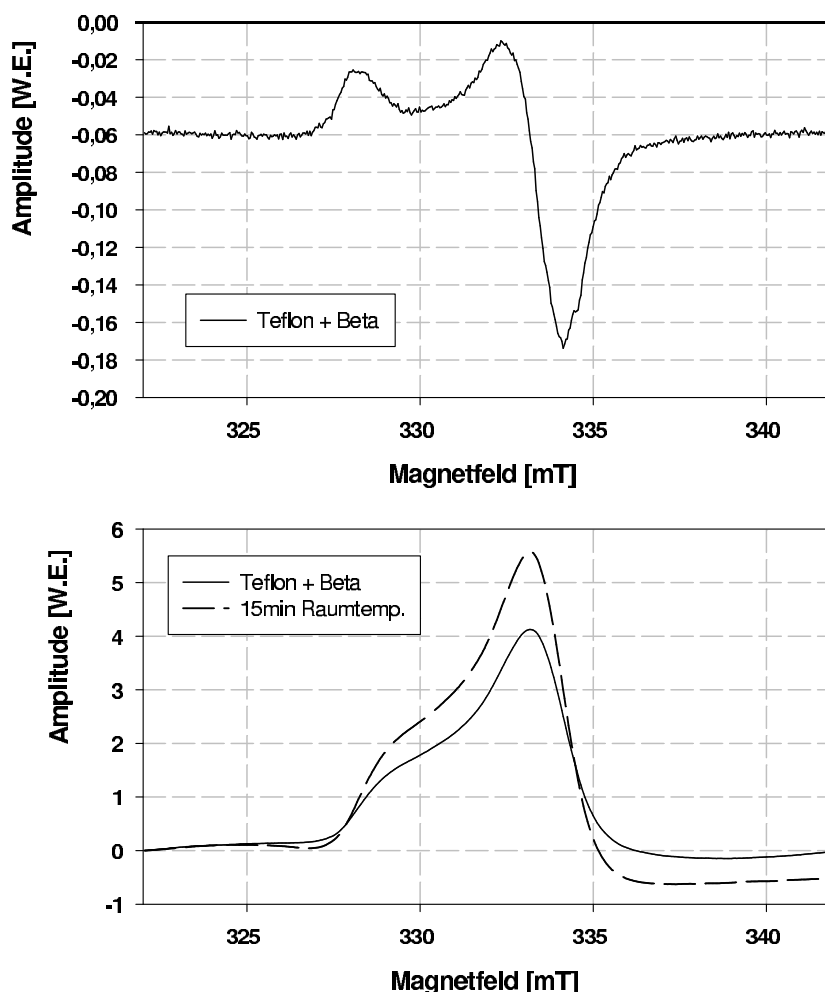


Abbildung 6.11: *Differentielles und absorptives Signal des mitbestrahlten Teflons mit dem X-Band-Spektrometer. Das untere Bild zeigt außerdem das Signal nach 15min Erwärmung an Raumtemperatur. Die Zentren erweisen sich als stabil. Eine Entsprechung der Anisotropie findet sich nicht in den bolometrischen Spektren.*

Bei der zweiten Betrachtung wurde auf das Teflon verzichtet. Dementsprechend zeigen die ESR-Kurven nur die HFS-Peaks des Wasserstoffes (s.Abb.6.14). Während dieser Messung sind zweimal Probleme mit dem Kryostaten aufgetreten, die zu einer Erwärmung der Probe führten⁸. Die genaue Temperatur ist nicht anzugeben, weil der Messwiderstand oberhalb von 2K nicht sinnvoll zu kalibrieren ist.

Die erste Erwärmung ist mit einer NMR-Signaländerung einhergegangen, woraus zu schließen ist, dass Teile der Probe ihren Ort gewechselt haben, diese also angetaut worden ist (s.Abb.6.12). Damit verbunden war der Verlust der bis dahin erzeugten Radikale durch Rekombination.

⁸Dabei fiel der Widerstand des AB100 auf unter 300 Ω . Aus den Abkühlphasen des Kryostaten ist bekannt, dass der Wert beim Erreichen von He-Temperatur in den Tausenderbereich springt.

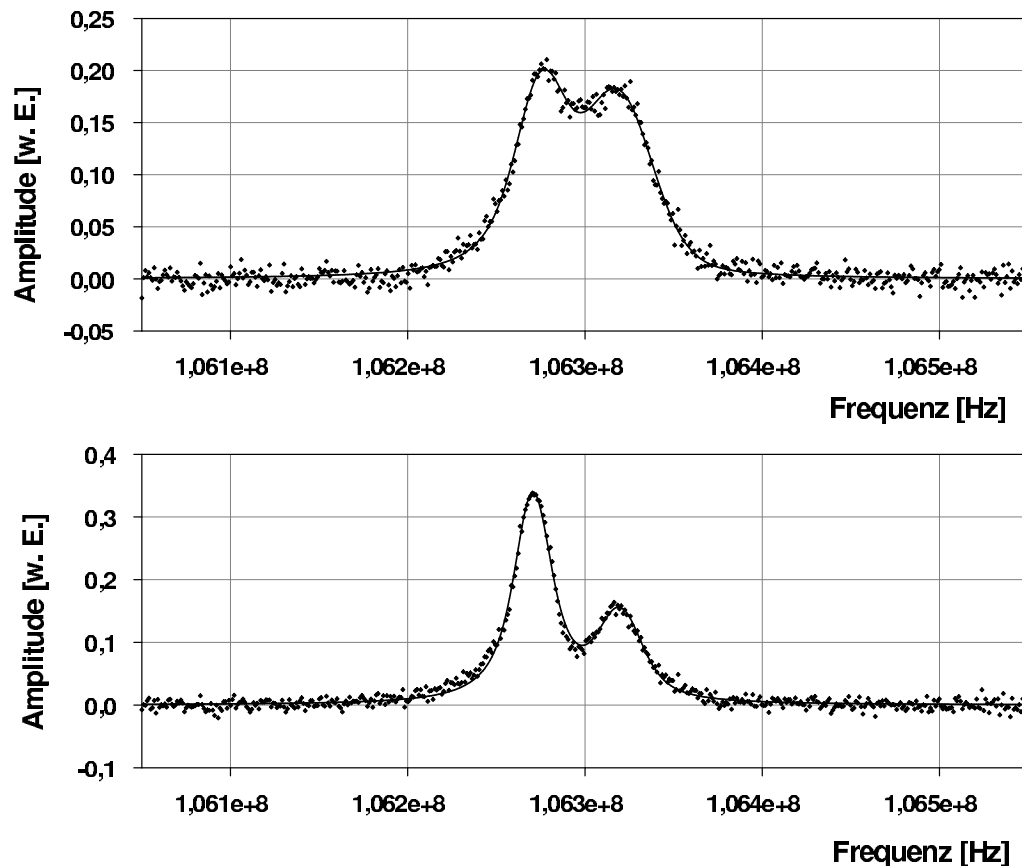


Abbildung 6.12: Proton-NMR-Signal vor und nach der Erwärmung auf $AB100 < 300\Omega$. Der linke Peak bei 106.27MHz wächst auf Kosten des rechten bei 106.32MHz. Nimmt sein Anteil an der Fläche zunächst 54% ein, sind es dann 69%, wobei die Gesamtfläche konstant bleibt. Dieses Phänomen ist nur durch Verschiebung von Probenmaterie zwischen Bereichen mit unterschiedlichem Magnetfeld zu erklären. Also durch An- oder Auftauen und Herunterrutschen oder -fließen im Probenbehälter. Dem Abstand der Signalmitten von 50kHz entspricht ein Feldunterschied von 1.18mT. Das bedeutet eine Feldinhomogenität von $5 \cdot 10^{-4}$. Nach Messungen von [Gro98] ist die Inhomogenität des Magneten in einem Zylinder von 65mm Durchmesser und 28mm Länge kleiner als $1 \cdot 10^{-4}$, ein Raumbereich in dem die komplette Probe problemlos positioniert ist. Es handelt sich hier also vermutlich um Feldverzerrungen durch die Stahlkapselung der β -Quelle.

Beim zweiten Mal blieb das NMR-Signal unverändert, dennoch wird dieser Zeitpunkt als Nullpunkt für die Bestrahlung angesehen, weil auch hier von einem Radikalverlust auszugehen ist. Nach drei Tagen waren die ersten ESR-Ausschläge sichtbar, änderten sich aber an den folgenden beiden Tagen kaum. Sämtliche Signale sind stark dispersiv, Beispiele zeigt Abb.6.14.

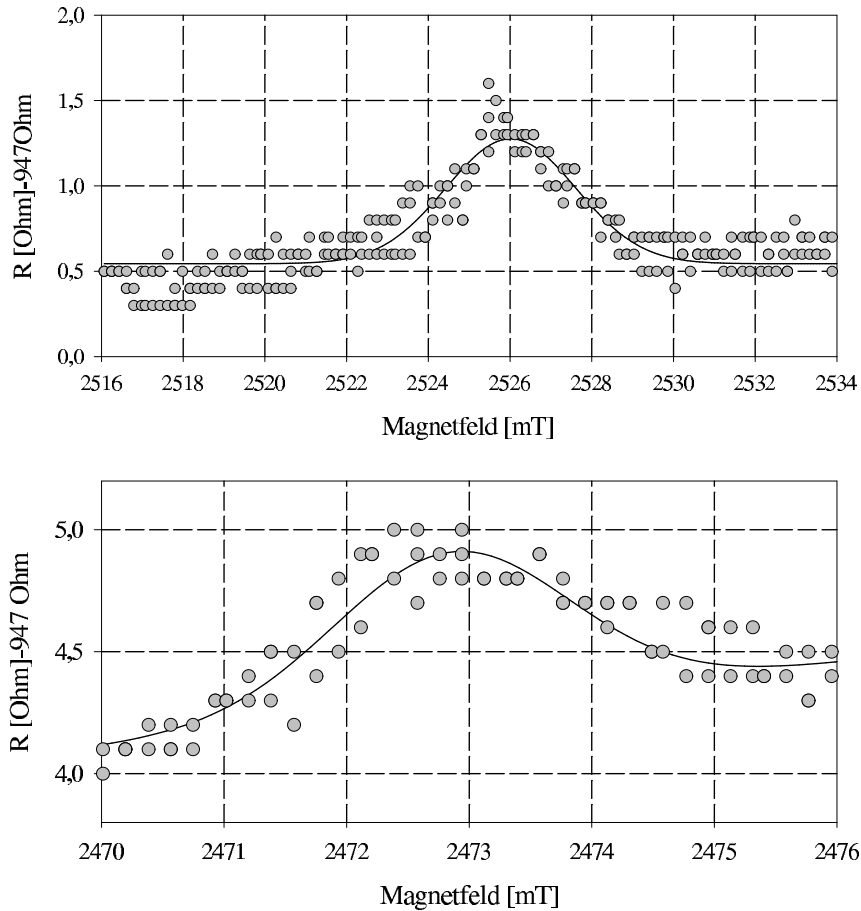


Abbildung 6.13: Ausschnittvergrößerungen der Wasserstoff-HFS-Peaks von Signal 29.10_04, s. Anhang. Oben liegt das Zentrum bei 2526 mT, unten bei 2472.9 mT. Das entspricht g -Faktoren von 1.981 bzw. 2.023.

Zur Abschätzung der erzeugten Radikaldichte dient der Vergleich mit den Butanolsignalen bekannter TEMPO-Konzentration. Prinzipiell sind die Signalfächen der Zahl der Spins proportional. Da aber die HD-Signale durchweg dispersiv sind, dient hier als Maß für den Vergleich der Hub des Dispersionssignales, bzw. die Amplitude des Absorptionssignales in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung. Das ist zulässig, solange man davon ausgehen kann, dass die Signalform erhalten bleibt.

In Abb. 6.15 sind die Amplituden der Butanolsignale mit den vier verschiedenen TEMPO-Konzentrationen gegen das Niveau der Signalgrundlinie aufgetragen. Dieses Niveau hängt ab von der eingestrahlten Leistung, wobei der funktionelle Zusammenhang zwischen Niveau und Leistung nicht zugänglich ist, da das Niveau von der Ausgangstemperatur, der Temperaturänderung durch die Mikrowelleneinstrahlung und der direkten Absorption durch den AB100 abhängig ist.

Abb. 6.16 stellt eine Ausschnittvergrößerung von Abb. 6.15 dar, die zusätzlich die HD-Werte enthält. Diese befinden sich alle im Bereich der $1/30\text{StK}$ -Werte und weisen eine starke Streuung auf. Zwecks einer genaueren Quantifizierung wird nun den Werten aus

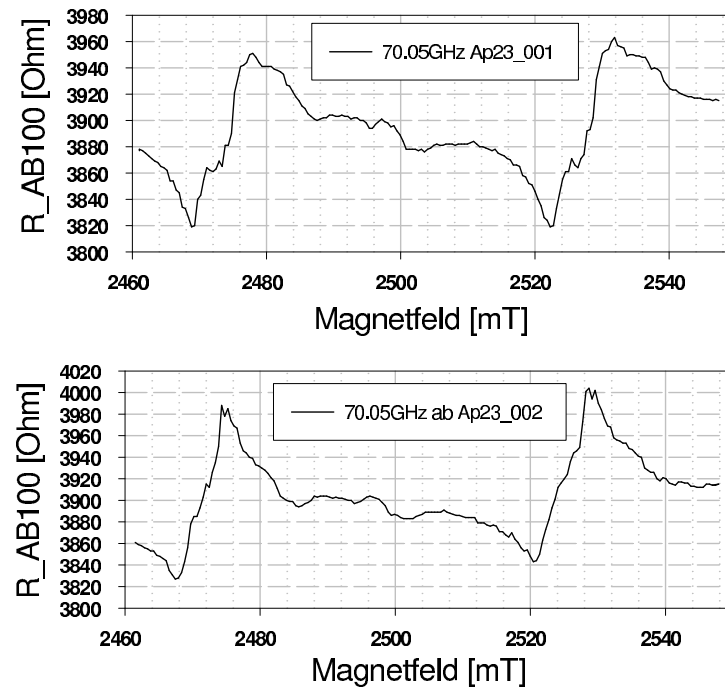


Abbildung 6.14: Wasserstoffspektren der zweiten HD-Bestrahlung. Oben wird das Magnetfeld steigend durchlaufen, unten fallend. Die Diskrepanz zwischen dem Auftreten der Resonanzen beträgt etwa 3mT, sodass die Verschiebung vom wirklichen Wert jeweils etwa 1.5mT beträgt. Der Magnetstrom wurde alle 2s um 0.5A erhöht bzw. erniedrigt.

Abb.6.15 aufgrund der Anschauung eine lineare Abhängigkeit vom Grundlinienniveau bei konstanter Konzentration unterstellt (die jedoch theoretisch nicht zu begründen ist). Für die Ausgleichsgeraden nicht verwendet wurden die beiden grau unterlegten Punkte. Hier zeigen die Signale starke Änderungen ihrer Form (s.Abb.6.9(b)).

Trägt man die Steigungen m der Ausgleichsgeraden gegen die verwendete Konzentration auf, lässt sich gut eine Gerade der Steigung 2.3 anpassen. Diese unterschätzt jedoch stark Konzentrationen im unteren Bereich. Verwendet man die Steigung m der 1/30StK-Proben, wird die Konzentration um einen Faktor 0.42 unterschätzt, bei den 1/10StK-Proben um einen Faktor 0.64.

In Abb.6.16 sind zwei Geraden eingezeichnet, die die stark streuenden HD-Werte umspannen. Vergleicht man deren Steigungen mit den Butanolergebnissen und berücksichtigt die Tatsache, dass kleine Konzentrationen unterschätzt werden durch einen Faktor 2, ergibt sich als Radikalkonzentration ein Wert zwischen 0.009StK und 0.035StK. Da bei dieser Analyse nur die Amplitude eines HFS-Peaks Eingang findet, sind diese Werte nochmal zu verdoppeln. Der Sensor hat also im HD so viele Elektronen gesehen, wie sie im Butanol 0.02StK bis 0.07StK entsprechen. Das bedeutet $0.4 \cdot 10^{18}$ bis $1.4 \cdot 10^{18} \frac{\text{Spins}}{\text{cm}^3}$. Das ist günstigstenfalls die Hälfte dessen, was die vorherige Abschätzung erwarten ließ.

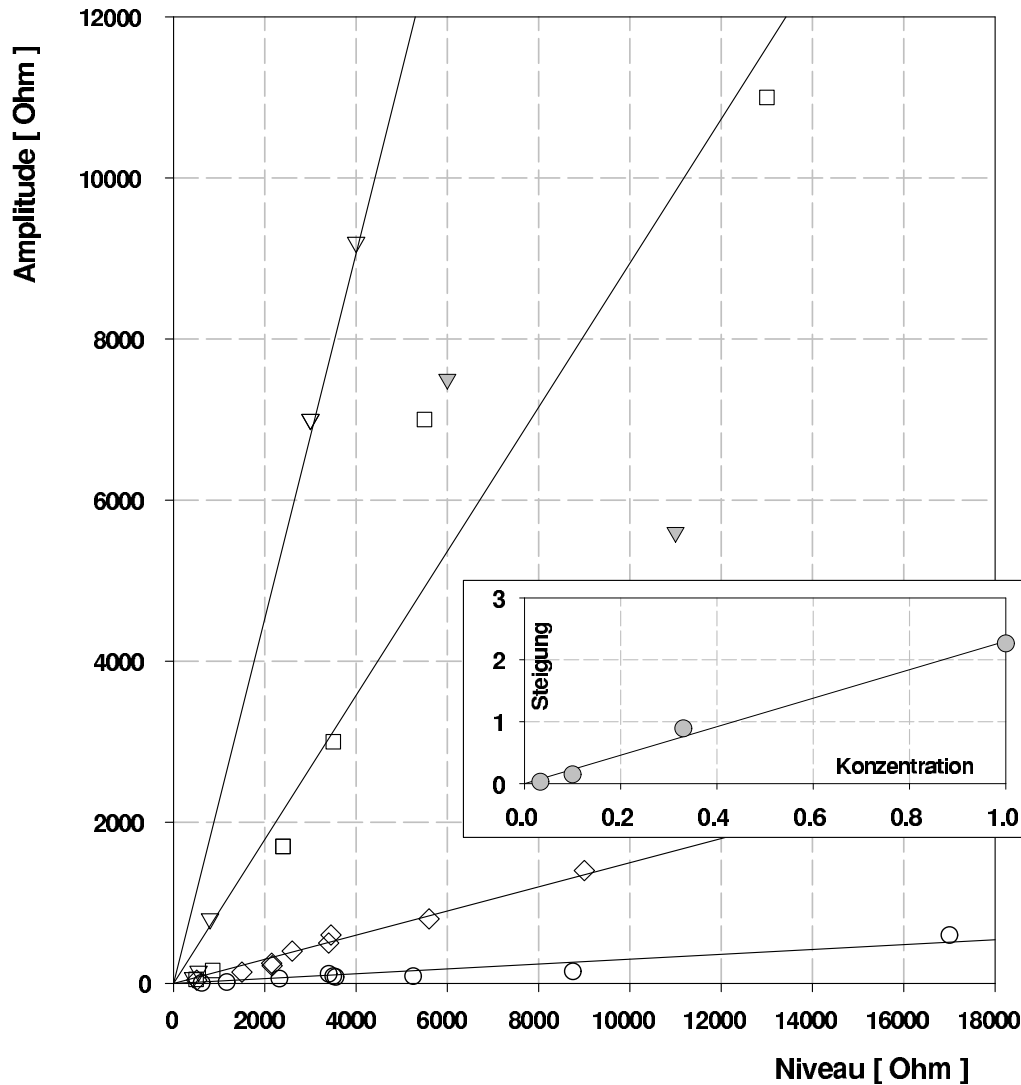


Abbildung 6.15: Aufgetragen sind hier die Amplituden der NMR-Butanolsignale gegen die Grundbelastung des AB100 durch die Mikrowelleneinstrahlung, also gegen das Niveau der Signalgrundlinie. TEMPO-Konzentration: ∇ 1StK, $\square$ 1/3StK, $\diamond$ 1/10StK, $\circ$ 1/30StK. Der gerahmte Kasten enthält die Steigungen der Ausgleichsgeraden, abhängig von der verwendeten TEMPO-Konzentration.

Gründe dafür liegen vor allem in der starken Unsicherheit bezüglich der erforderlichen Energie für einen elementaren Spaltungsprozess, der das H- und das D-Radikal so weit auseinandertreibt, dass eine sofortige Rekombination ausgeschlossen ist. Außerdem geht ein unbekannter Anteil der Strahlungsenergie in Anregungsprozessen verloren.

Es erweist sich also, dass mit der vorhandenen β -Quelle die Erzeugung paramagnetischer Zentren prinzipiell möglich ist. Dass auch die Größenordnung ihrer Konzentration gerade ausreichend für die dynamische Nukleonenpolarisation ist, zeigen die Arbeiten am Butanol. Das Fehlen jeglicher Polarisierbarkeit des Wasserstoffdeuterides ist auf die sehr kurzen nukleonischen magnetischen Relaxationszeiten zurückzuführen, die einige Sekunden nicht überschreiten.

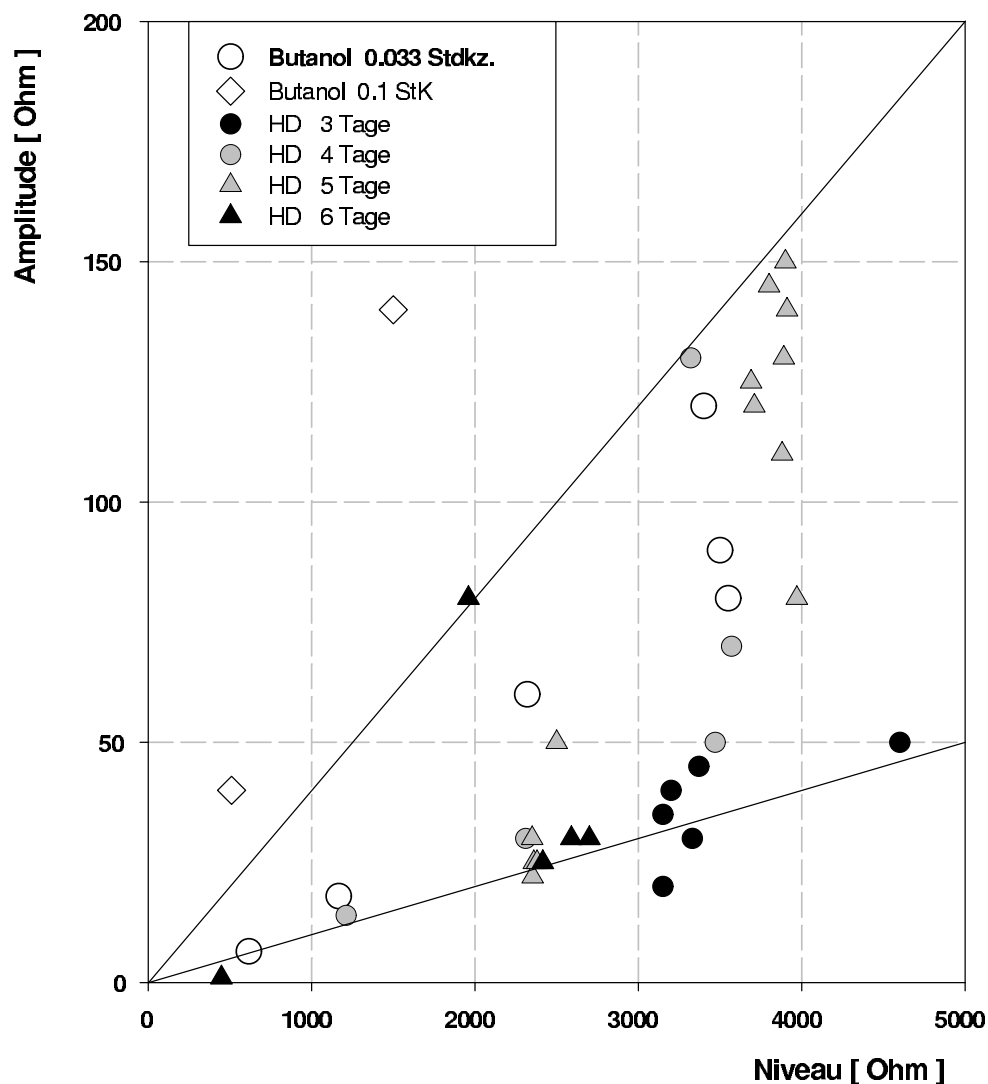


Abbildung 6.16: Ausschnittvergrößerung von Abb.6.15, die zusätzlich die HD-Daten enthält. Die vollen Symbole kennzeichnen die ESR-Amplituden nach 3 bis 6 Tagen Bestrahlung. Diese bewegen sich im Bereich 1/30StK TEMPO-Butanolprobe.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Mit seinem herausragend hohen Anteil polarisierbarer Nukleonen stellt HD, Wasserstoffdeuterid, einen wünschenswerten Kandidaten für ein kernmagnetisch polarisiertes Festkörpertarget dar. Der Weg dorthin ist mit zahlreichen Hindernissen bestückt, die bei den konventionellen Targetmaterialien nicht auftreten.

Der Grund dafür liegt zunächst im extrem niedrigen Schmelzpunkt von 16K, weswegen das Material sehr schwer zu handhaben ist. So stellt allein die Einfrierprozedur Neuland für die Bochumer Targetphysik dar.

Die Methode der Dynamischen Nukleonenpolarisation erfordert das Vorhandensein paramagnetischer Elektronen im Material. Diese können nicht, wie etwa bei Butanol üblich, in Form einer bei Raumtemperatur festen Chemikalie beigemischt werden. Auch ist eine externe Bestrahlung zur gezielten Erzeugung von Strahlenschäden mit anschließender Überführung in das Polarisationslabor oder zum Strahlexperiment nicht möglich.

Ferner verursachen bereits kleinste Verunreinigungen der Isotopen Wasserstoffe H_2 und D_2 einen Abfall der Kernspinrelaxationszeiten um Größenordnungen. Deswegen waren umfangreiche Vorarbeiten notwendig, um das Verhalten und das Wechselspiel der gefrorenen leichten Wasserstoffisotope zu verstehen. Dabei liegt der Schwerpunkt auf dem Phänomen der ortho–para–Konversion und bei den nuklearmagnetischen Relaxationsprozessen.

Auf technischer Seite wurde ein Einsatz für den Bochumer 4He -Kryostaten konzipiert und soweit entwickelt, dass er den speziellen Anforderungen der Targetmaterialforschung genügt. Das bedeutet, er ermöglicht neben dem zuverlässigen Einfrieren tiefsiedender Gase die Aufnahme kernmagnetischer Resonanzspektren, die Vermessung der Proben temperatur und die Einstrahlung der für die dynamische Polarisation unerlässlichen Mikrowellen. Weiterhin ist mit ihm eine in-situ Bestrahlung entsprechender Proben möglich.

Mit Hilfe des Einsatzes konnte der Übergang des n- H_2 bei Temperaturen unter 1.6K von der quadrupolar ungeordneten in die geordnete Phase mittels NMR beobachtet werden. Auch ist die Konstante der ortho–para–Konversion zu 1.90%/h bestimmt worden, was in guter Übereinstimmung mit den Werten anderer Arbeitsgruppen liegt.

Durch Einsatz des ^{90}Sr - β -Strahlers ist eine Möglichkeit gefunden worden, im Bochumer Labor Bestrahlungen zur Erzeugung paramagnetischer Zentren durchzuführen, mit denen Polarisation prinzipiell möglich ist. So wurde eine H-Butanolprobe auf 6.6% polarisiert. Der Vergleich der ESR-Spektren mit LINAC-bestrahltem Butanol zeigt, dass es sich um

denselben Typ eines paramagnetischen Zentrums handelt. Der Faktor in den Bestrahlzeiten zum Erreichen derselben Zentrendichte zwischen β^- -Quelle und LINAC liegt bei etwa 3000.

Im verwendeten, kommerziell gekauften HD konnten in mehrtägiger Bestrahlung Wasserstoffradikale in der Größenordnung von $10^{18} \frac{\text{Spins}}{\text{cm}^3}$ erzeugt und in bolometrischer ESR nachgewiesen werden. Eine Polarisierung des Materiales war jedoch nicht möglich, was auf den hohen Anteil von H_2 und D_2 zurückzuführen ist, der die Nukleonenrelaxationszeiten verkürzt.

Die Verweildauer des HD im Kryostaten von jeweils etwa 10 Tagen reduziert den Anteil der ($J=1$)-Fremdmoleküle durch Konversion auf etwa 2 Promille. Das ist noch eine Größenordnung zuviel, um relevante Relaxationszeiten zu erreichen. Versuche, die Verunreinigungen des HD im Vorfeld katalytisch zu konvertieren und es in den Kryostaten zu überführen waren erfolglos. Der Grund liegt entweder in den metallischen Oberflächen der Zuleitungen, die eine Rückkonversion bei Raumtemperatur fördern oder in der unzureichenden Benetzung des Katalysators.

Mit der momentan im Aufbau befindlichen gepulsten NMR-Anlage, mit welcher auch kurze Relaxationszeiten messbar sind, kann diese Frage näher untersucht werden. Eine genaue Abschätzung der Verunreinigungen wäre möglich und der Erfolg der Katalyse kann ohne wochenlange Bestrahlung bestimmt werden.

Ein anderer Weg zur Verbesserung des Verfahrens liegt in einer Modifikation des ^4He -Kryostaten, die einen 4K-Modus ermöglicht und keine permanente Aufsicht und Wartung erfordert. So könnten noch längere Bestrahlungen durchgeführt werden, wobei sichergestellt ist, keine Zentren zu verlieren.

Ungeklärt ist, warum die bolometrischen Signale nach 6 Tagen Bestrahlung keine höhere Amplitude aufweisen als nach 3 Tagen. Ob es sich um ein Sättigungsphänomen handelt oder ob die Messmethode zu ungenau ist, ist durch weitere Langzeitmessungen zu klären. Es ist aber auch zu prüfen, ob sich ein HD-Kryostateinsatz mit der im Aufbau befindlichen Hochfeld-ESR-Anlage verbinden ließe. Damit könnten, neben einer präzisen Konzentrationsmessung der paramagnetischen Fehlstellen, systematische Untersuchungen angestellt werden, wie über Verunreinigungen das Verhältnis der elektronischen zu den nukleonischen Relaxationszeiten optimal für die DNP einzustellen ist.

Die mit dem HD gemachten Erfahrungen zeigen die enormen Schwierigkeiten, die auf dem Weg zu einem funktionierenden Target noch zu überwinden sind. Präparation und Handhabung sind bei den etablierten Targetmaterialien wesentlich einfacher.

Anhang A

Bolometrische ESR bei 2.5T und 1K

Im Folgenden sind die ESR-Signale abgebildet, die mittels eines Kohleschichtwiderstandes AB100 aufgenommen worden sind. Aufgetragen ist jeweils der Messwert des Widerstandes in Ohm gegen den Magnetstrom in Ampère. Diesem ist das Magnetfeld im verwendeten Bereich proportional und es gilt die Beziehung

$$B[mT] = 0.9137I[A] + 1958.53 \quad (\text{A.1})$$

mit der das Feld bestimmt werden kann.

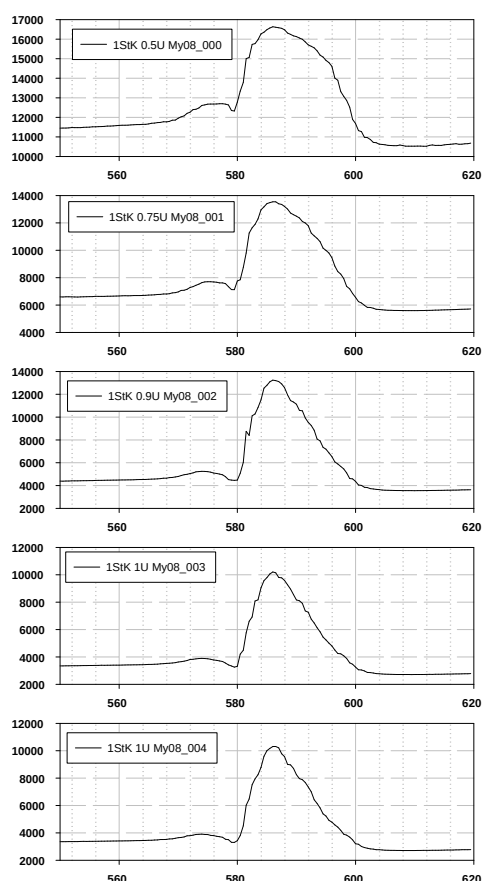
Zunächst sind die Tempo-Butanol-Signale aufgeführt, die absteigend nach der Butanolkonzentration geordnet sind. Das Maß 1 Standardkonzentration (StK) bezeichnet dabei die üblicherweise bei Butanoltargets verwendete Menge von 0.5 Massenprozenten Tempo in flüssiger Lösung Butanol. Die Grösse U gibt an, um wieviele Umdrehungen der Abschwächer in der Mikrowellenstrecke geöffnet war.

Es folgen die Signale, welche die beide Protonen-HFS-Peaks in HD zeigen, sowie die Protonenpeaks auf dem Teflonuntergrund.

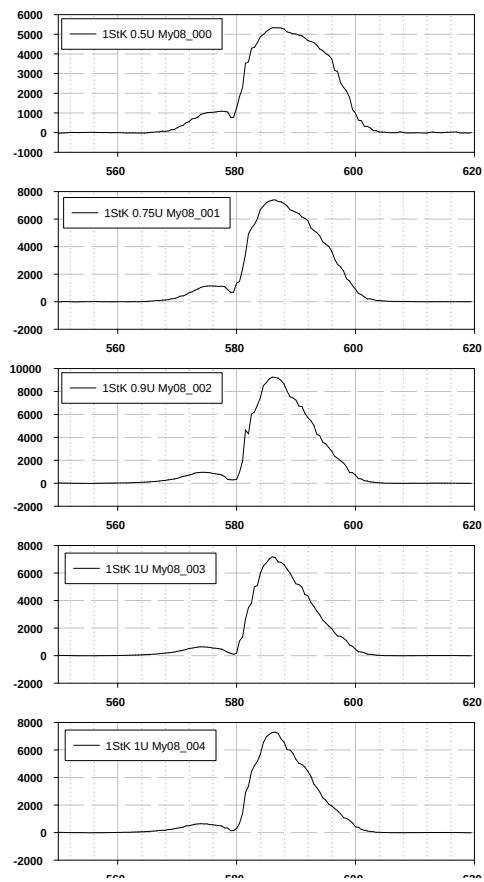
Den meisten Signalen ist eine nachbearbeitete Form gegenübergestellt, die fast immer eine Glättung und Grundliniensubtraktion umfasst. Überwiegend dispersive Signale wurden ausserdem integriert und invertiert. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Messungen bei 70.00GHz durchgeführt, wobei der Magnetstrom alle 2s um 0.5A erhöht wurde. Andere Messzeiten oder durchfahren der Resonanz mit sinkendem Feld sind in der Bildlegende durch 'ab' gekennzeichnet.

A.1 Tempo-Butanol

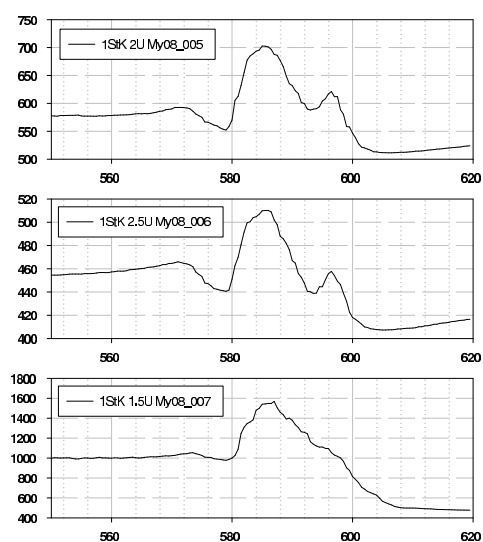
08.05.02 bolometrische ESR an TEMPO-Butanol; I



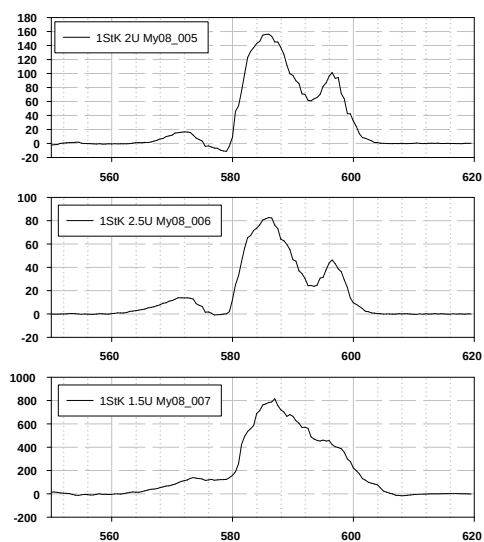
08.05.02 ESR an TEMPO-Butanol, nachbearbeitet; I



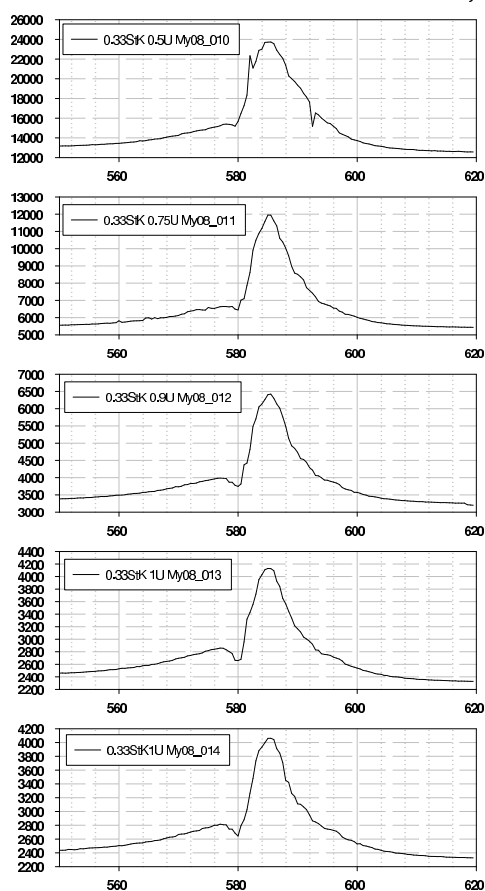
08.05.02 bolometrische ESR an TEMPO-Butanol; II



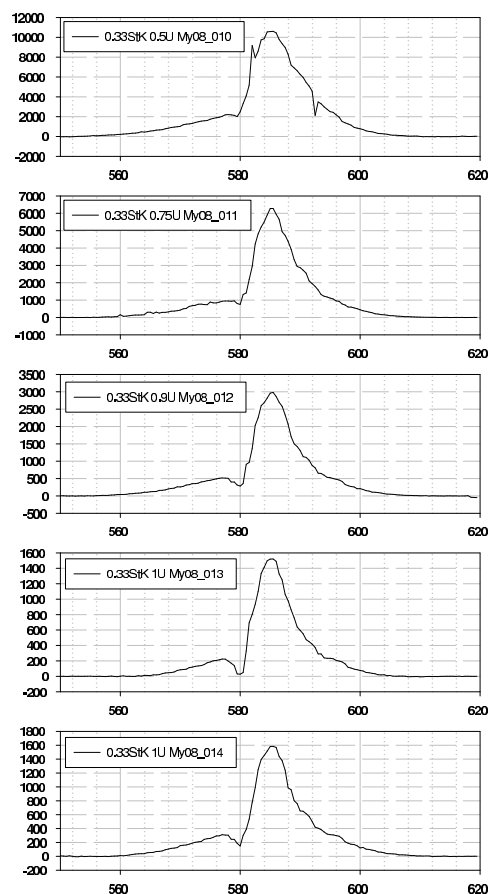
08.05.02 ESR an TEMPO-Butanol, nachbearbeitet; II



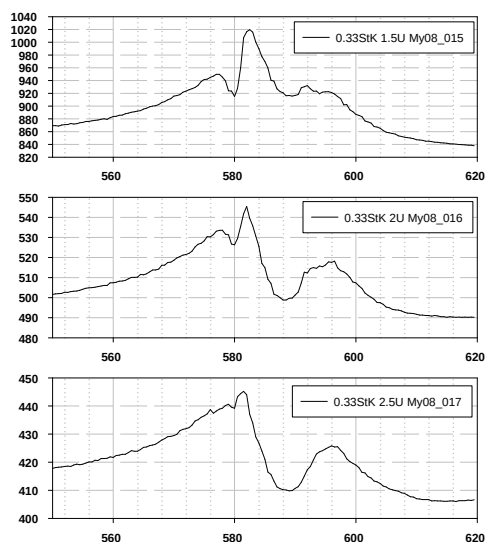
08.05.02 bolometrisch ESR an TEMPO-Butanol; III



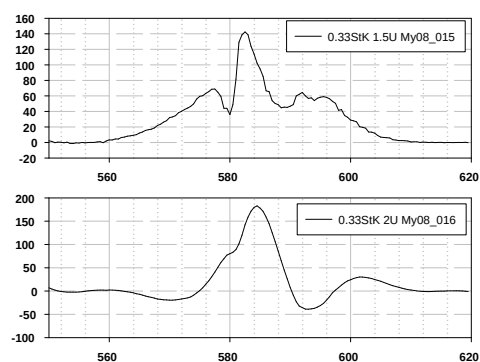
08.05.02 ESR an TEMPO-Butanol, nachbearbeitet; III



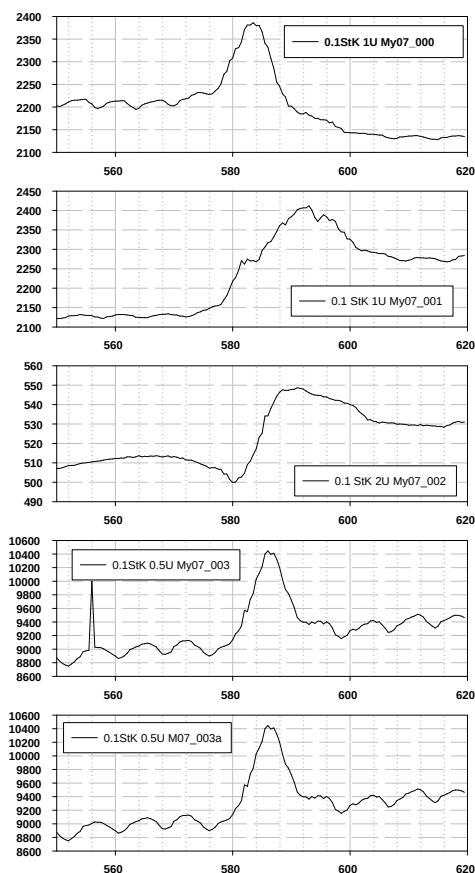
08.05.02 bolometrische ESR an TEMPO-Butanol; IV



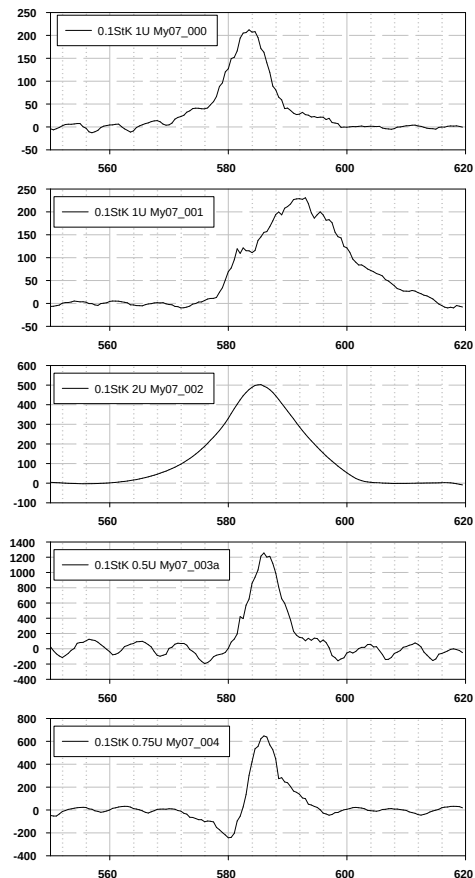
08.05.02 ESR an TEMPO-Butanol, nachbearbeitet; IV



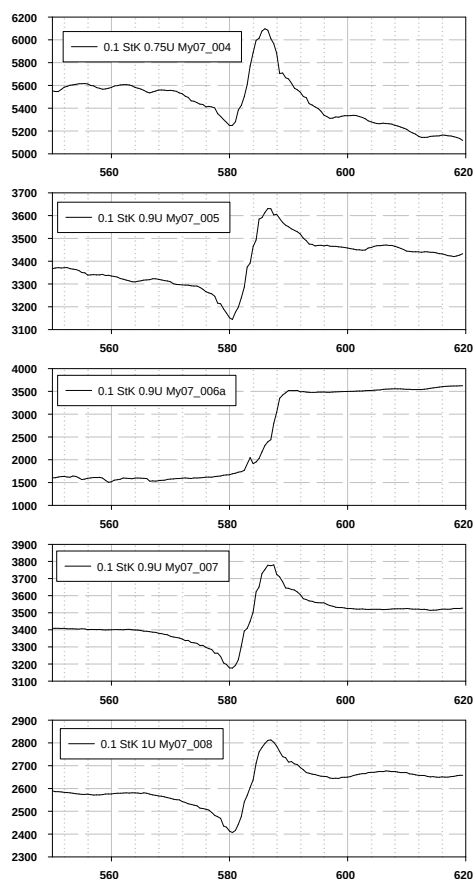
07.05.02 bolometrische ESR an TEMPO-Butanol; I



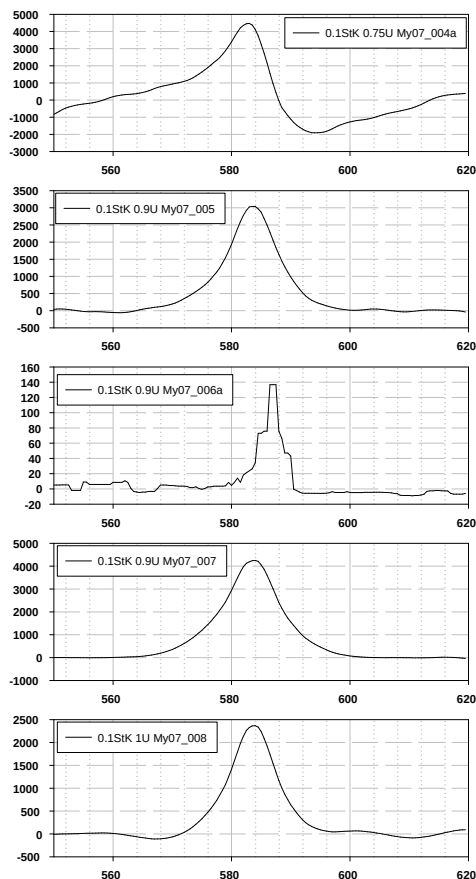
07.05.02 ESR an TEMPO-Butanol, nachbearbeitet; I



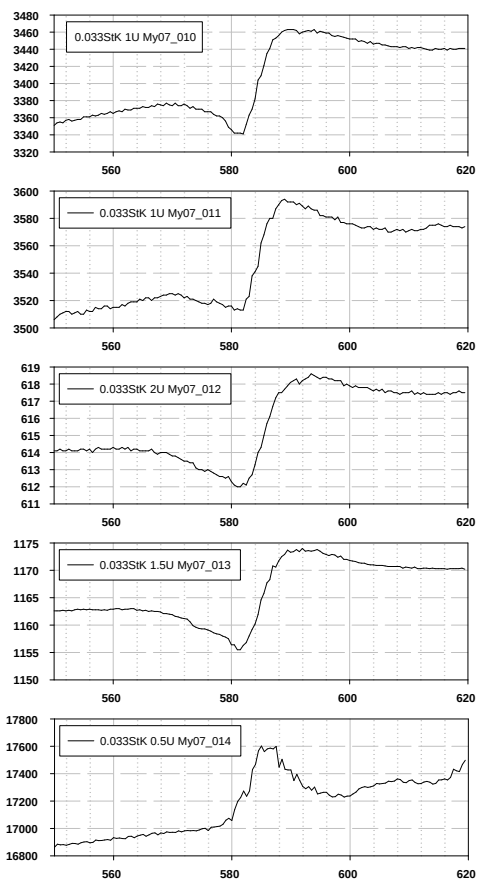
07.05.02 bolometrische ESR an TEMPO-Butanol; II



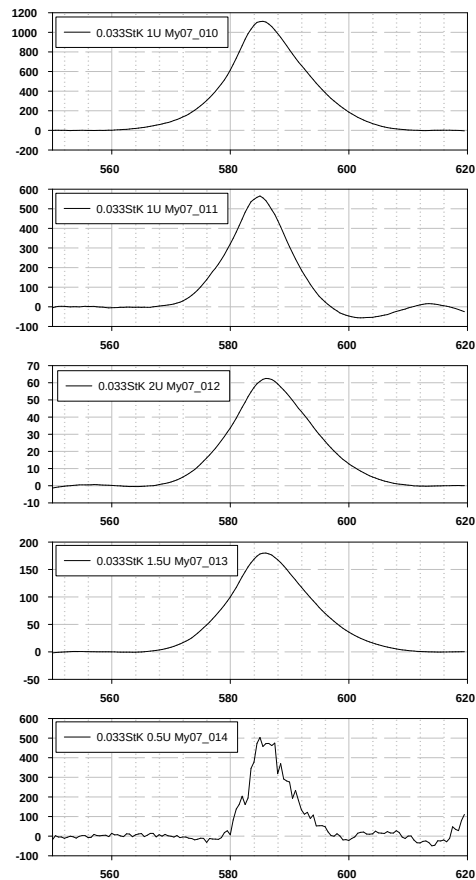
07.05.02 ESR an TEMPO-Butanol, nachbearbeitet; II



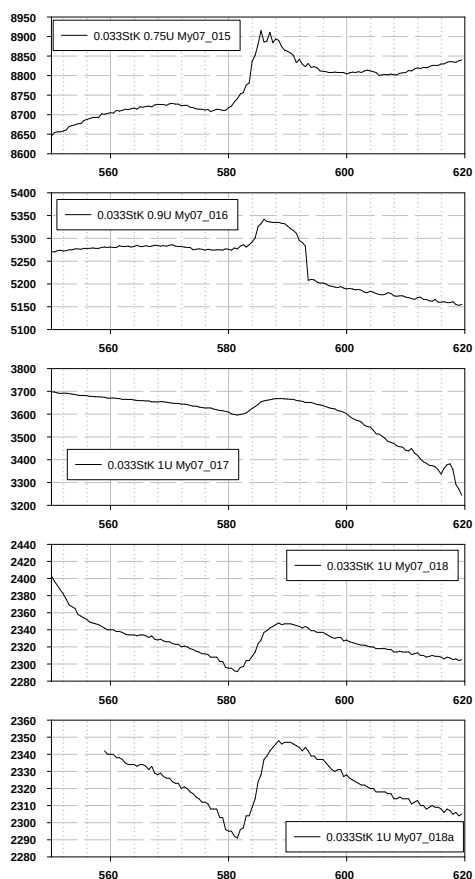
07.05.02 bolometrische ESR an TEMPO-Butanol; III



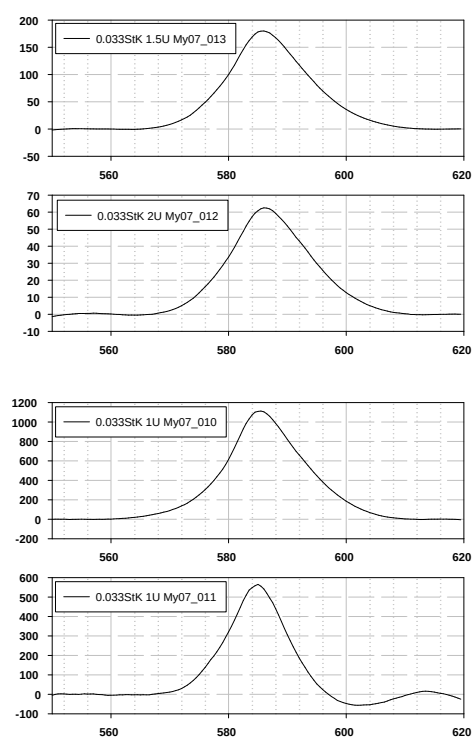
07.05.02 ESR an TEMPO-Butanol, nachbearbeitet; III



07.05.02 bolometrische ESR an TEMPO-Butanol; IV

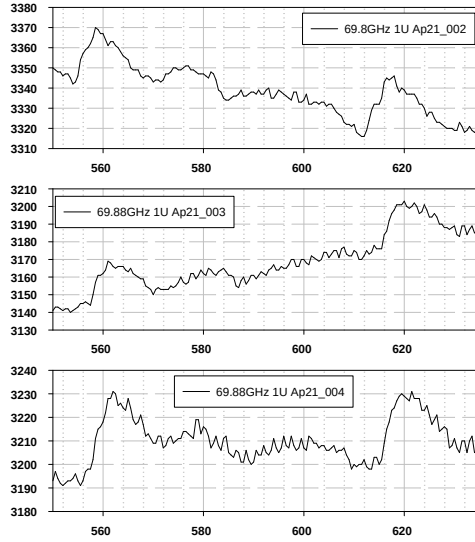


07.05.02 ESR an TEMPO-Butanol, nachb., sortiert; IV

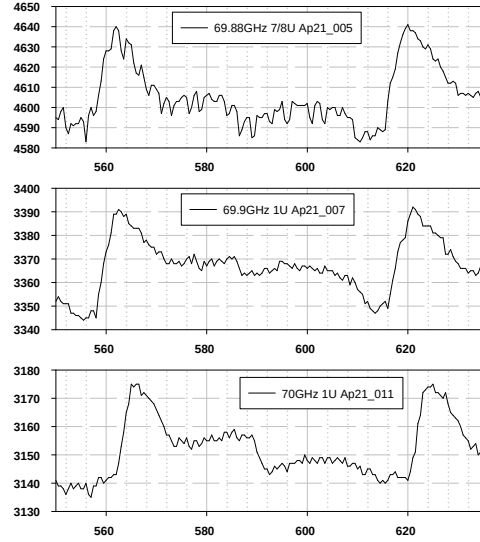


A.2 Ungebundenes Proton in HD

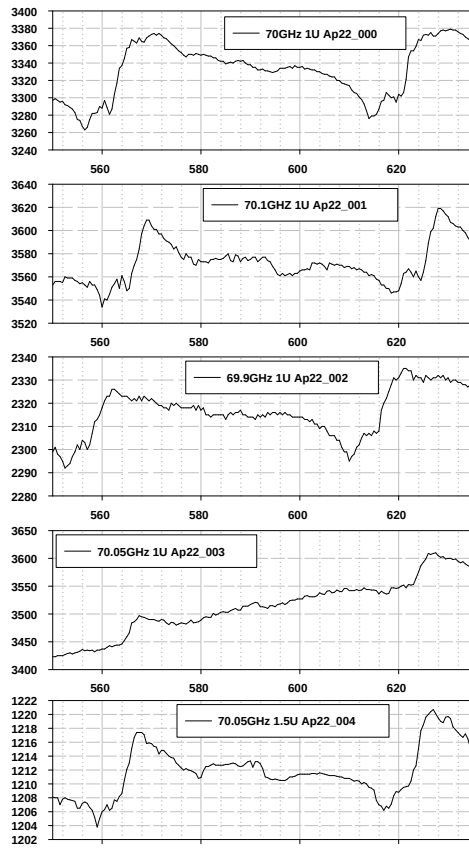
21.04.01 bolometrische ESR an HD; Teil I



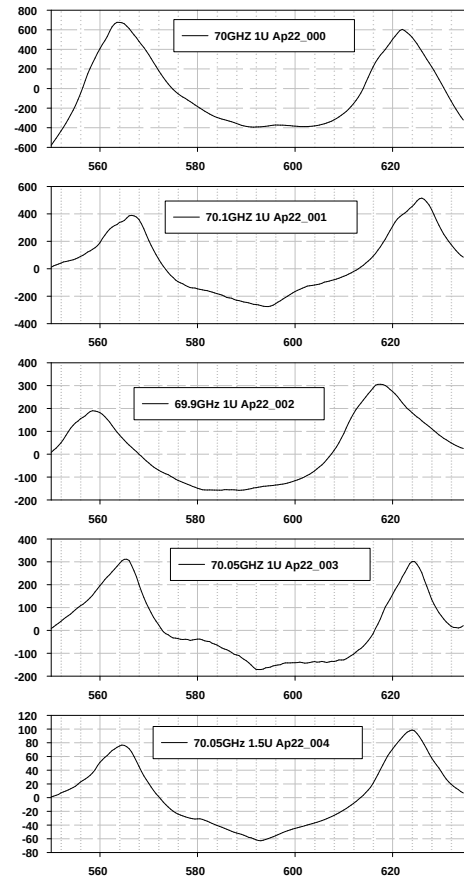
21.04.01 bolometrische ESR an HD; Teil II



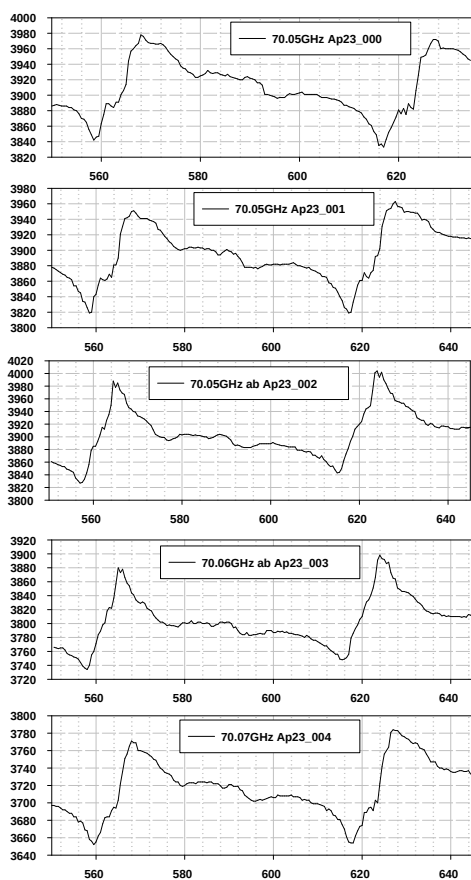
22.04.02 bolometrische ESR an HD



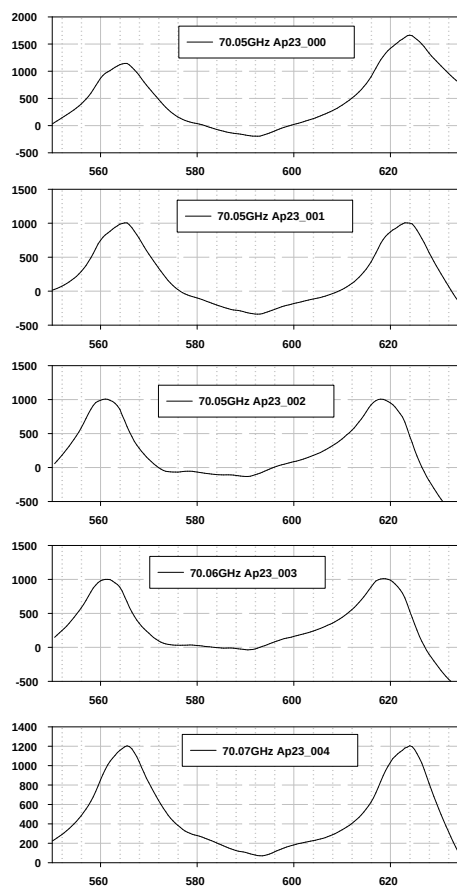
22.04.02 bolometrische ESR an HD; integriert



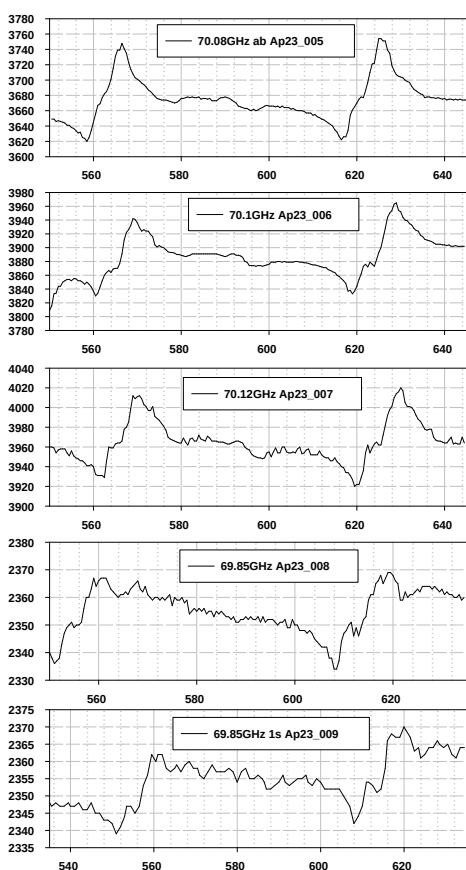
23.04.02 bolometrische ESR an HD; Teil I



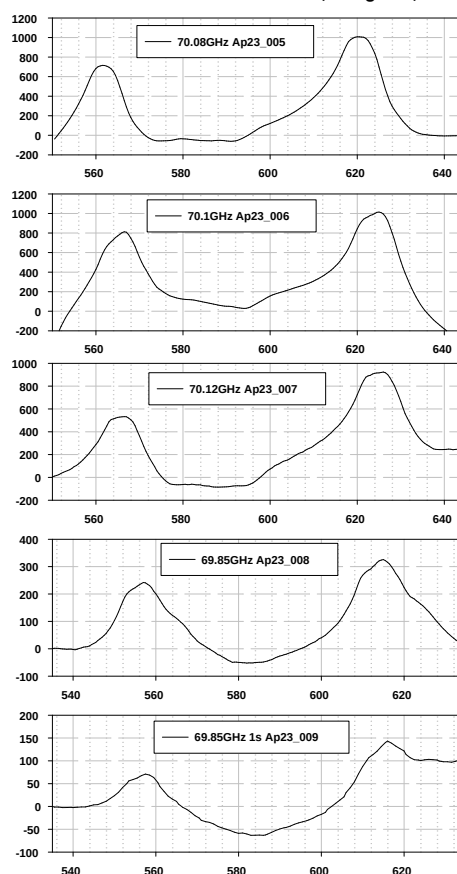
23.04.02 bolometr. ESR an HD; integriert; Teil I



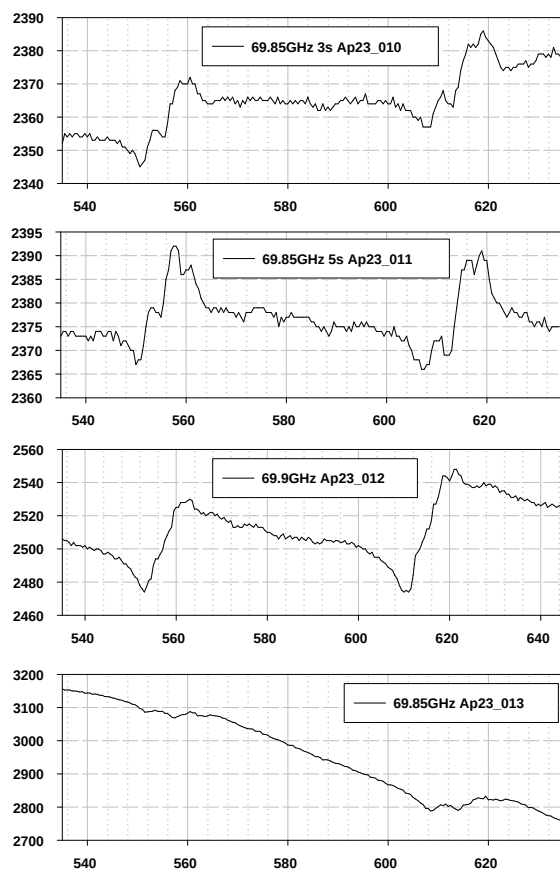
23.04.02 bolometrische ESR an HD; Teil II



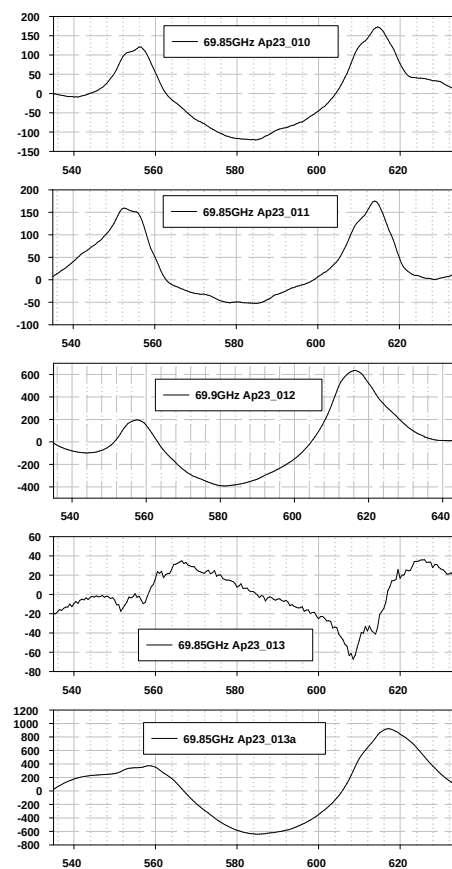
23.02.02 bolometr. ESR an HD; integriert; Teil II



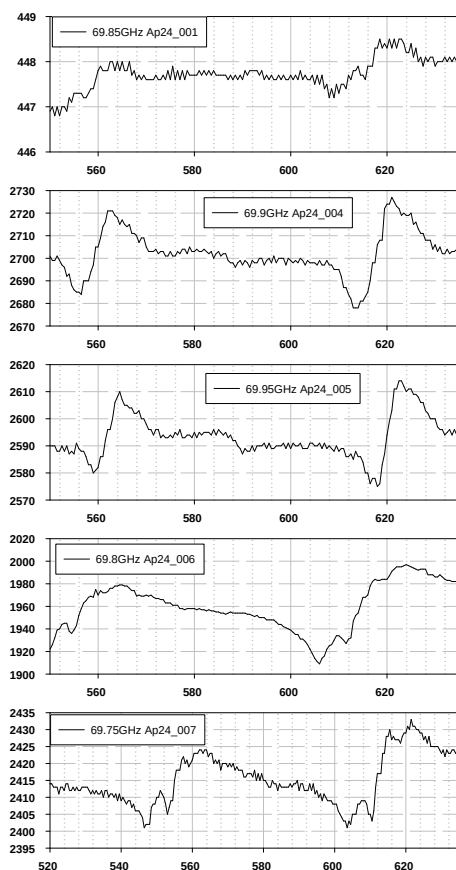
23.04.02 bolometrische ESR an HD; Teil III



23.02.02 bolometr. ESR an HD; integriert; Teil III

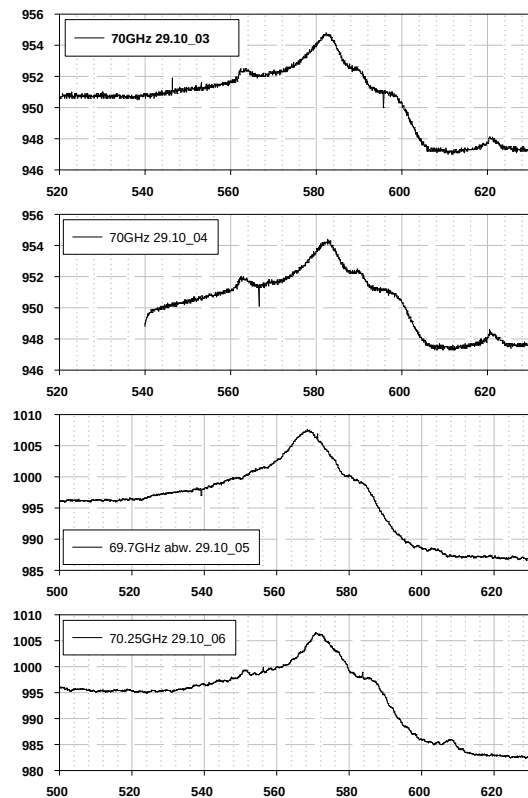


24.04.01 bolometrische ESR an HD

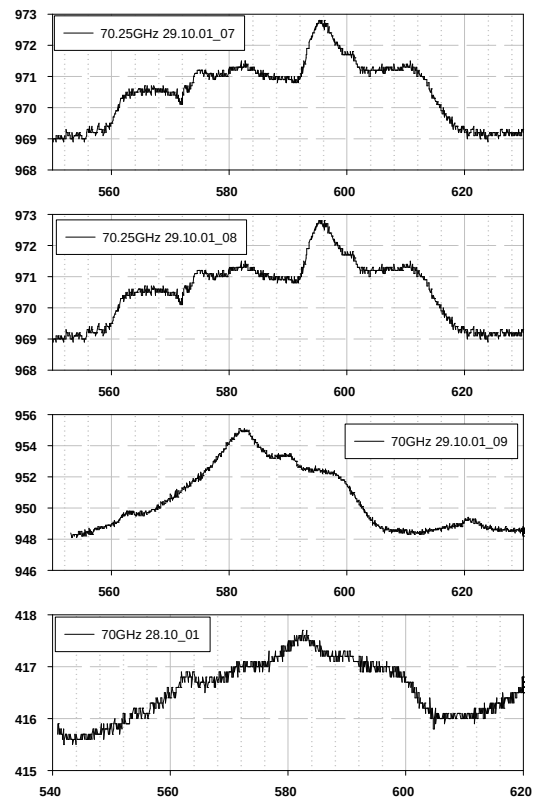


A.3 HD mit Teflon

29.10.01 bolometr. ESR an HD; Teil I

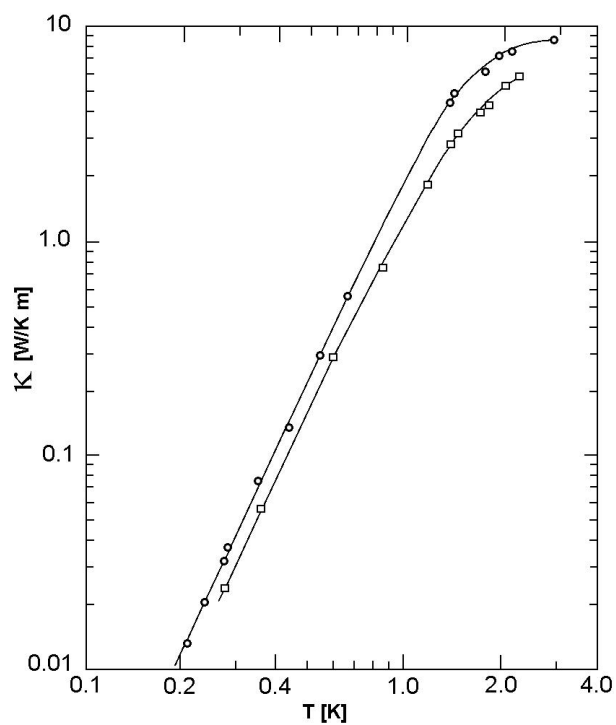


29.10.01 bolometr. ESR an HD; Teil II



Anhang B

Wärmeleitfähigkeit von HD bei tiefen Temperaturen



Die nebenstehende Abbildung zeigt die Wärmeleitfähigkeit einer HD-Probe mit unbestimmtem Anteil an Verunreinigungen. Untere Kurve: 26h nach der Verfestigung, obere Kurve 264h nach der Verfestigung. Nach [CG73].

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zum Solid State Effect	7
2.2	Die Komponenten des Polarisierten Targets	9
2.3	Frequenzabhängigkeit der Diodenleistung	10
2.4	^4He -Kryostat mit Einsatz	11
3.1	Der λ -Übergang in H_2	18
3.2	Die Kristallstrukturen des Wasserstoffes	19
3.3	Die Subgitter in der fcc-Struktur	21
3.4	Energieniveaus in der geordneten Phase	22
3.5	Phononenspektren des Wasserstoffes	25
3.6	Messungen zur Konversionskonstanten	26
3.7	Anzahl der benachbarten ortho-Moleküle	31
4.1	Effektives Magnetfeld und Absorbtionssignal	36
4.2	Relaxationszeiten in H_2	38
4.3	Relaxationszeiten in D_2	39
4.4	Protonspinrelaxationszeiten in HD	40
4.5	Relaxationszeiten bei verschiedenen Magnetfeldern	41
4.6	Linienform bei dipolarer Aufspaltung	44
4.7	NMR-Sequenz des Phasenüberganges	47
4.8	Gefittete H_2 -Signale	48
4.9	Deuterium- und HD-Signale	49
5.1	Zeitlicher Verlauf der Brute-Force Polarisation	51
5.2	Energieniveaus zur AFP	52
5.3	Dynamische HD-Polarisation	55

6.1	Die Quelle im Einsatz	56
6.2	Widerstandskurve des Temperaturfühlers	57
6.3	Die gekapselte Strontiumquelle	58
6.4	Frequenzkurve von Butanol	60
6.5	Polarisationsaufbau von Linac-bestrahltem Butanol	60
6.6	ESR-Spektrum von TEMPO-Butanol	61
6.7	ESR-Spektrum von β^- -bestrahltem Butanol	61
6.8	Differenzielle ESR-Spektren von bestrahltem Butanol	62
6.9	Bolometrische ESR-Spektren von TEMPO-Butanol	64
6.10	Bolometrische ESR-Spektren von HD und Teflon	65
6.11	X-Band-Spektrum von Teflon	66
6.12	Proton-NMR während der Bestrahlung	67
6.13	HFS-Peaks der Wasserstoffradikale	68
6.14	Bolometrische ESR-Spektren HD	69
6.15	Analyse der Butanoldaten	70
6.16	Vergleich der HD-Daten	71

Literaturverzeichnis

- [Abr61] A.Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*; Oxford University Press, 1961
- [Ahl63] Guenter Ahlers, *On the Ortho-Para Conversion in Solid Hydrogen*; Journal of Chemical Physics Vol.19, Nr.4, 1963, 3123
- [Am+69] L.Amstutz et.al, *Study of Nuclear-Magnetic-Resonance Line Shapes in Solid H₂*; Phys. Rev. 181,2 1996, 589
- [Bor71] M.Borghini, K.Scheffler *Experimental Evidence for Dynamic Nuclear Polarization by Cooling of Electron Spin-Spin Interactions*; Phys. Rev. Lett. Vol.26, Nr.22, 1971, 1362
- [Bra00] C.Bradtke, *A New Frozen-Spin Target for the Measurement of the Helicity Asymmetry of the Total Photoabsorption Cross-Section*; Dissertation Universität Bonn, Bonn-IR-2000-1
- [BH29] K.Bonhoeffer, P.Harteck *Über Para- und Orthowasserstoff*; Z. Phys. Chem. 4b, 1929, 113
- [BH73] A.Berlinsky, W.Hardy *Theory of Ortho-Para Conversion and its Effect on the NMR Spektrum of Ordered Solid Ortho-Hydrogen*; Phys. Rev. B, Vol.8, Nr 11, 1973, 5013
- [BK66] O.Bostanjolo, R.Kleinschmidt *Crystal Structure of Hydrogen Isotopes*; J. Chem. Phys. Vol 46, 1966, 2004
- [BKL60] R.F.Bulatova, V.S.Kogan, B.G.Lazarev *The Crystal Structure of Solid Hydrogen Deuteride*; J. Exptl. Theoret. Phy. (U.S.S.R.) 1960, 39
- [Blo57] M.Bloom, *Nuclear Spin Relaxation in Hydrogen*; Physica 23, 1957
- [BM69] W.Biem, F.Mertens *Phonons and Librons in Solid Hydrogen*; Proceedings on 12th int. Low Temp. Conf. 1969
- [Bre] M.Breuer, *Dynamic Nuclear Polarization in Solid HD*; internes Papier des Institut de Physique Nucleaire, Orsay (Frankreich)
- [CC96] The COMPASS Collaboration, *Common Muon and Proton Apparatus for Structure and Spectroscopy* Proposal, CERN 1996

- [Cha66] M.Chapellier, *Measurements of the Polarisation and its Reversal by Fast Passage*; Proceedings of the International Conference on Polarized Targets and Ion Sources, Sacley, France, 1966
- [CG65] M.Clouter, H.P.Gush, *Change in the Crystal Structure of Solid Normal Hydrogen Near 1.5°K*; Physical Review Letters Vol.15, Nr.5, 1965
- [CG73] J.Constable, J.Gaines, *Low-Temperature Heat Transport in Solid HD* Physical Review B Vol.8, Nr.8, 1973, 3966
- [Did03] J.P. Didelez, *Polarized HD Targets for Europe*; Proposal; Institut de Physique Nucleaire, Orsay, France
- [DR00] M.Düren, K.Rith, *Vom Spin des Nukleons zum HERMES-Effekt* Phys. Blätter, Heft 10, Okt. 2000
- [Dul97] C.Dulya et. al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A398, 1997, 109
- [EMC89] J.Ashman et al., Nucl. Phys. B328, 1989, 1
- [Fel65] J.Felsteiner, *Structure Of The Ordered State Of Ortho-Hydrogen At Absolute Zero*; Phys. Rev. Lett. Vol.15, Nr.26, 1025
- [FFH34] A.Farkas, L.Farkas, P.Harteck *Experiments on Heavy Hydrogen. II.-The Ortho-para Conversion* Proc. Roy. Soc. A144, 1934, S.481
- [Goe02] S.Goertz, *Spintemperatur und magnetische Resonanz verdünnter elektronischer System – Ein Weg zur Optimierung polarisierbarer Festkörpertargetmaterialien*; Habilitation Universität Bochum, 2002
- [Gro98] M.Große-Stoltenberg, *Untersuchung der magnetfeldabhängigen dynamischen Kernspinpolarisation von chemisch dotiertem deuterisierten Butanol*, Diplomarbeit Universität Bochum, 1997
- [Har66] A.Harris, E.Hunt, *Nuclear Magnetic Resonance And Relaxation In Solid Hydrogen*; Phys. Rev. Lett. Vol.26, Nr.22, 1971, 1362
- [Har70] A.Harris *Interactions between Molecules in Solid Hydrogen*; Physical Review B Vol.1, Nr.5, 1970, 1881
- [Har97] J.Harmsen, *Ein ^4He -Verdampfer-Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets*; Diplomarbeit Universität Bochum, Januar 1997
- [Har02] J.Harmsen *Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Butanol- d_{10} als polarisiertes Target für Teilchenphysikalische Experimente*; Dissertation Universität Bochum, 2002
- [Hau93] P.Hautle, *Polarization Reversal by Adiabatic Fast Passage in Deuterated Alcohols* Diss. ETH No. 10068, Zürich 1993
- [HB73] W.Hardy, A.Berlinsky *Anomalous NMR Line Shapes in Solid Ordered Ortho-Hydrogen and Para-Deuterium*, Physical Review B Vol.8, Nr.11, 1973, 4996

- [HD78] D.Hulsa, J.Daunt, *Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Of Solid Hydrogen For Low Ortho Concentrations*; Physics Letters 65A,4 1978, S.354
- [Hec] J.Heckmann, Dissertation in Vorbereitung; Universität Bochum
- [HG66] W.N.Hardy, J.R.Gaines, *Nuclear Spin Relaxation in Solid HD With H₂ Impurity*; Physical Review Letters Vol.17, Nr.26, 1966
- [HM76] A.Honig, H.Mano, *Enhanced Nuclear Polarization of D in Solid HD*; Physical Review B Vol.14, Nr.5, 1976
- [Ho⁺95] A.Honig et al., *New Investigations of Polarized Solid HD Targets*; Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A 356, 1995
- [Hon67] A.Honig, *Highly Spin-Polarized Proton Samples – Large, Accessible, And Simply Produced*; Phys. Rev. Lett. 19,18 1976 S.1009
- [Hom68] S.Homma, *Nuclear Magnetic Spin-Lattice Relaxation in Solid Ortho-Hydrogen below T_λ*; Progr. Theor. Phys. 40,1 1968 S.1
- [Hom69] S.Homma, *Nuclear Magnetic Relaxation in Solid Para-Deuterium*; Prog. Theor. Phys. 43, 1970 S.851
- [HST71] W.Hardy, I.Silvera, J.McTague; Physical Review Letters 26, 127(1971)
- [JL34] H.L.Johnston, E.A.Long, *Heat Capacity of the Simpler Gases*; Journal of American Chemistry, 1934
- [JR67] H.James, L.Raich, *Orientational Order in Solid Ortho-Hydrogen. I. Cubic Close-Packed Molecular Lattice*; Phys. Rev. 162,3 1967 S.649
- [Ke⁺40] J.M.B.Kellog et al., *The Radiofrequency Spectra of HD and D₂ Molecules in a Magnetic Field*; Physical Review Vol.57, No.2, 1940
- [KSM30] W.Keesom, J.de Smed, H.Mooy, Commun. Kammerlingh Onnes Lab., Univ. Leiden 19, 2090, 1930
- [Kuc94] H.Kuchling, *Taschenbuch der Physik*; ISBN 3-343-00858-3, 1994
- [May85] T.Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*; ISBN 3-519-13042-4
- [Mei97] A.Meier, *Entwicklung eines Kryo-Thermostaten hoher Kühlleistung zur Targetpräparation für das COMPASS-Experiment*; Diplomarbeit Universität Bochum, 1997
- [Mey88] W.Meyer, *Polarized Target Physics at the Bonn Electron Accelerators*; Habilitation Universität Bonn-IR-88-60
- [MH74] H.Mano, A.Honig, *Resistance of Solid HD Polarized-Proton Targets to Damage from High-Energy Proton and Electron Beams*; Nuclear Instruments & Methods in Physics Research 124, 1974

- [MM57] T.Moriya, K.Motizuki, *Nuclear Magnetic Relaxation in Solid Hydrogen*; Progress of Theoretical Physics Vol.18, Nr.2, 1957
- [MN56] K. Motizuki, T. Nagamiya, *Theory of the Ortho-Para Conversion in Solid Hydrogen*; Journal of the Physical Society of Japan Vol.11,2 1956
- [Mot57] K.Motizuki, *Theory of the Para-Ortho Conversion in Solid Deuterium*; Journal of the Physical Society of Japan Vol.12,2 1957
- [Mot62] K.Motizuki, *Note on Para-Ortho Conversion in Solid Deuterium*; Journal of the Physical Society of Japan 17, 1962
- [OD62] M.Omar, Z.Dokoupil, ; Physica 28, 1962, S.461
- [PP48] G.Pake, E.Purcell, *Line Shapes in Nuclear Paramagnetism*; Physical Review Vol.74, Nr.9, 1948, S.1184
- [PRSZ97] Povh, Rith, Scholz, Zetsche *Teilchen und Kerne* Springer-Lehrbuch 1997, ISBN 3-540-56338-5
- [Rei94] G.Reicherz, *Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets*; Dissertation Universität Bonn, Bonn-IR-94-16, 1994
- [RFH67] R.S.Rubins, A.Feldman, A.Honig, *Proton Spin-Lattice Relaxation in Solid and Liquid Hydrogen Deuteride*; Physical Review Vol.169, Nr.2, 1967
- [RP53] F.Reif, E.M.Purcell, *Nuclear Magnetic Resonance in Solid Hydrogen*; Physical Review Vol.91, Nr.3, 1953
- [Sch74] F.Schmidt, *Diffusion and ortho-para conversion in solid hydrogen*; Physical Review B Vol.10, Nr.10, 1974, 4480
- [Sil80] I.Silvera, *The solid molecular hydrogens in the condensed phase: Fundamentals and static properties*; Rev. of Mod. Phys. 52, 1980, 393
- [SMR30] F.Simon, K.Mendelssohn, M.Ruhemann *Naturwissenschaften* 18, 34, 1930
- [Sol73] J.C.Solem, *Dynamic Polarization of Protons and Deuterons in Solid Deuterium Hydride*; Nuclear Instruments and Methods A 117, 1974
- [SP63] M.Sharnoff, R.V.Pound, *Magnetic Resonance Studies of Unpaired Atoms in Solid D₂*; Physical Review Vol.132, Nr.3, 1963
- [SR68] J.Solem, G.Rebka *EPR of Atoms and Radicals in Radiation-Damaged H₂ and HD*; Phys. Rev. Lett. Vol.21, Nr.1, 1968, 19
- [Sun67] C.C.Sung, *Spin-Lattice Relaxation Time of Solid Mixtures of O-H₂ And HD*; Solid State Communications Vol.6, 1968
- [Sun68] C.C.Sung, *Spin-Lattice Relaxation Time of a Dilute Solid Solution of Ortho-hydrogen in Hydrogen Deuteride*; Physical Review Vol.117, Nr.2, 1968

- [SW92] G.Schatz, A.Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*; B.G.Teubner Stuttgart, 1992
- [UM67] K.Urano, K.Motizuki, *Ortho-Para Conversion of H_2 and D_2 Diluted in Solid HD* ; Solid State Communications Vol.5, 1967
- [We⁺70] F.Weinhaus et al., *Nuclear Longitudinal Relaxation in hcp D_2* ; Phys. Rev. B 3,3 1971 S.626

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. W. Meyer für die Ermöglichung dieser Arbeit und Herrn Prof. H. Koch, der freundlicherweise das Koreferat übernommen hat.

Ferner danke ich den Mitgliedern der Bochumer PT-Gruppe, ohne deren Mitarbeit die Planung und Durchführung der Messungen sowie das Verdauen der Rückschläge nicht möglich gewesen wäre. Stefan Goertz, Jörg „der Schorsch“ Harmsen, Jörg Heckmann, Arne Meier, Alexandra Nürnberg undlastbutnotleast Gerhard Reicherz.

Wichtig war natürlich auch ein gutes Zusammenspiel mit der Feinmechanischen Werkstatt, hier sei besonders Herrn Brockmann gedankt.