

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlegendes zur Kernspinpolarisation	7
2.1	Dynamische Polarisation	9
2.2	Apparative Umsetzung	14
3	Das Deuteron als Neutronentarget	16
4	Targetmaterial Butanol	19
4.1	Allgemeines	19
4.2	Dotierungssubstanzen	22
4.3	Präparation	24
4.3.1	Chemische Dotierung	24
4.3.2	Strahlendotierung	27
5	Nachweis dynamischer Nukleonenpolarisation	29
5.1	Allgemeines	29
5.2	Resonanzsignalform von Deuteronen im Butanol	30
5.3	TE-Methode	34
5.4	Asymmetriemethode	36
6	Polarisationsmessungen an chemisch dotiertem D-Butanol	41
6.1	Frühere Untersuchungen	41
6.2	Messung der Magnetfeldabhängigkeit	42
7	ESR-Untersuchungen des strahlendotierten Butanols	49
7.1	Wirkung der ionisierenden Strahlung	49
7.2	Spektroskopische Untersuchungen	50
7.3	Temperaturstabilität der Radikale	55
8	Polarisationsmessungen an strahlendotiertem Butanol	57
8.1	Bekannte Ergebnisse	57
8.2	Messungen bei 1K	58
8.3	Messungen im Dilutionmode	61
8.4	Frozen Spin Mode	64
8.5	Messungen zur EST-Theorie	68

9 Zusammenfassung und Ausblick	71
A Das Bochumer Tieftemperatursystem	73
A.1 Der ^4He -Verdampferkryostat	73
A.2 Der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischkryostat	76
A.2.1 Die ^3He - ^4He -Mischung und das Dilutionprinzip	76
A.2.2 Funktioneller Aufbau	80
A.2.3 Betrieb	84
B Akronyme und Abkürzungen	89
Abbildungsverzeichnis	90
Tabellenverzeichnis	92
Literaturverzeichnis	93

Kapitel 1

Einleitung

Zur Beantwortung der Frage nach dem Aufbau und der Struktur der Materie werden Experimente durchgeführt, die einen Blick in das Innere der zu untersuchenden Objekte gestatten. Wie tief sich damit in die Materie eindringen lässt, hängt wesentlich von der Energie der verwendeten Sonde ab, da sich aufgrund von Beugungseffekten nur solche Strukturen auflösen lassen, deren Ausdehnung mit der Wellenlänge der Sonde vergleichbar ist. Für den nuklearen bzw. subnuklearen Bereich ($< 10^{-14} \text{ m}$) bedient man sich hochenergetischer Gamma- oder Teilchenstrahlen, deren (relativistischer) Impuls p über die de Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$ einer Wellenlänge und damit der maximal möglichen Auflösung zugeordnet wird.

In Streuexperimenten werden diese hochenergetischen Sonden auf die zu untersuchende Materie (das Target) gelenkt und es kommt zu einer Reaktion zwischen beiden. Im Falle der elastischen Streuung sind die Projektil und Target jeweils vor und nach dem Streuvorgang identisch und unterscheiden sich nur in ihrem Impuls und ihrer Energie. Durch inelastische Streuung hingegen kann das Target durch die vom Projektil übertragene Energie angeregt werden, um anschließend unter Aussendung weiterer Teilchen in den Grundzustand zurückzukehren, oder um in mehrere neue Teilchen zu zerfallen. Die Winkel- und Energieverteilung der Reaktionsprodukte lässt Rückschlüsse auf die Dynamik der Streuung und damit der stattgefundenen Wechselwirkung zu.

Experimentell bestimmt werden häufig die Formfaktoren der Targets aus den gemessenen Wirkungsquerschnitten, die sowohl die Streuung an einer ausgedehnten Ladungsverteilung beschreiben ('elektrischer Formfaktor'), als auch im Fall einer Streuung mit spinbehafteten Teilchen die Wechselwirkung über die magnetischen Momente berücksichtigen ('magnetischer Formfaktor'). Die Messung letzterer führte auf die anomalen magnetischen Momente der Nukleonen, die konsistent nur mit einer Substruktur des Nukleons erklärt werden können. Messungen der Strukturfunktion¹ in der inelastischen Elektron-Nukleon-Streuung haben gezeigt, dass das Nukleon nicht als gesamtes mit dem Elektron wechselwirkt, sondern dass die Streuung an einem punktförmigen Zentrum erfolgt. Diesem Zentrum konnte durch Überprüfen der Callan-Gross Beziehung (siehe z.B. [Pov 95]) der Spin $1/2$ zugeordnet werden.

¹Im Fall der inelastischen Streuung spricht man anstelle von Formfaktoren von Strukturfunktionen.

Diese Zentren bilden die Konstituenten der Nukleonen und werden als Quarks bezeichnet. Im heute gültigen Standardmodell werden insgesamt sechs verschiedene Typen ('Flavors') unterschieden (up, down, strange, charm, top, bottom), die die stark wechselwirkenden Teilchen ('Hadronen') aufbauen und zusätzlich zu den Eigenschaften Masse, Ladung und Spin durch die Farbladung (rot, gelb, blau) charakterisiert werden. Die Feldquanten der starken Wechselwirkung sind die sogenannten Gluonen, welche selber Farbladung tragen und damit nicht nur zwischen den Quarks vermitteln, sondern auch untereinander wechselwirken können. Das Wechselwirkungspotential zwischen den Quarks wächst mit dem Abstand, so dass es nicht möglich ist, einzelne Quarks aus dem hadronischen Verband zu lösen ('Confinement'). Bei Annäherung hingegen wird die Bindung schwächer und die Quarks können wie quasifreie Teilchen behandelt werden ('asymptotische Freiheit').

Neben den sogenannten Valenzquarks, die die Quantenzahlen des Nukleons ausmachen, existieren noch virtuelle Quark-Antiquark-Paare ($q\bar{q}$), die aufgrund der Unschärferelation aus dem Vakuum entstehen können. Diese Seequarks liefern mit den Gluonen zusammen Beiträge zur Impulsverteilung im Hadron. Um ein einfacheres Bild vom Aufbau der Hadronen zu bekommen, rechnet man die Impulsanteile der Gluonen und Seequarks zu den Valenzquarks und erhält damit die Konstituentenquarks, die die gleichen Quantenzahlen wie die Valenzquarks haben, nur eine größere Masse. In diesem Bild bauen sich die Baryonen aus drei Quarks (qqq), die Mesonen aus einem Quark-Antiquark-Paar ($q\bar{q}$) auf, wodurch sich das Proton als (uud)-, das Neutron als (udd)-Kombination darstellen lässt². Mit diesem Konzept der Konstituentenquarks lässt sich ein großer Teil der in der Baryonen- und Mesonenspektroskopie gefundenen Teilchen klassifizieren und in sogenannte Multipletts systematisch einordnen.

Die tiefinelastischen Streuexperimente haben gezeigt, dass die (Valenz-) Quarks als elementare Teilchen (d.h. ohne weiter Substruktur) aufgefasst werden können. Das bedeutet, eine Erhöhung des Auflösungsvermögens durch Steigerung der Projektilenergie führt zu keinem zusätzlichen Informationsgewinn. Durch Spinpolarisation von Projektil und Target kann man die bei der unpolarisierten Streuung auftretende Mittelung über alle Spinzustände vermeiden und damit einen zusätzlichen Parameter fixieren. Aus dem (differentialen) Wirkungsquerschnitt solcher doppelt polarisierten tiefinelastischen Streuung lassen sich die spinabhängigen Strukturfunktionen g_1 und g_2 bestimmen, wobei erstere Aussagen über die Ausrichtung der Quarkspins relativ zur Nukleonenspinrichtung erlaubt. Das Integral von $g_1(x)$ über die Björken'sche Skalenvariable x beschreibt dabei die Summe der spinabhängigen Momente aller Quarkflavor im Nukleon:

$$\int_0^1 g_1^{\text{Proton}}(x) dx = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{9} \Delta u + \frac{1}{9} \Delta d + \frac{1}{9} \Delta s \right)$$

$$\int_0^1 g_1^{\text{Neutron}}(x) dx = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{9} \Delta u + \frac{4}{9} \Delta d + \frac{1}{9} \Delta s \right) .$$

Berücksichtigt werden allerdings maximal die strange-Seequarkanteile, da die Erzeugungswahrscheinlichkeit der schweren Flavors aufgrund ihrer hohen Masse sehr gering ist. Die

²Durch Vertauschen von u- und d-Quark gehen Proton und Neutron auseinander hervor, man betrachtet sie deshalb als zwei verschiedene Zustände eines Teilchens und ordnet dem eine weitere Quantenzahl, den Isospin, zu.

s-Anteile sind experimentell nur schwer zugänglich, man betrachtet daher die Differenz der beiden Integrale, die in der sogenannten Björken'schen Summenregel mit den Kopplungskonstanten des Zerfalls des freien Neutrons g_A und g_V in Zusammenhang gebracht werden [Bjö 66, Bjö 70]

$$\int_0^1 g_1^{\text{Proton}}(x) dx - \int_0^1 g_1^{\text{Neutron}}(x) dx = \frac{1}{6} \left| \frac{g_A}{g_V} \right| \left(1 - \frac{\alpha_S(Q^2)}{\pi} - 3.52 \left(\frac{\alpha_S(Q^2)}{\pi} \right)^2 - \dots \right) .$$

Experimentell ist diese Vorhersage bislang ohne Widersprüche geblieben³.

Betrachtet man den Gesamtspin des Nukleons, so muss sich dieser aus den Spinanteilen der Konstituenten aufbauen, d.h.

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

wobei ΔG die Gluonenanteile und $\langle L_z \rangle$ Beiträge von Bahndrehimpulsen berücksichtigen.

Bleiben hier wie von Ellis und Jaffe postuliert die Beiträge der s-Quarks unberücksichtigt, so lässt sich für die Summe der u- und d-Quarkbeiträge ein Wert von

$$\Delta u + \Delta d = 0.579 \pm 0.025$$

berechnen [EJ 74]. Die experimentelle Überprüfung führte zu einem Wert von 0.39 ± 0.11 und deckt sich im Rahmen der Fehlergrenzen nicht mit der Vorhersage. Dieser Umstand wurde 1987 als Spinkrise bekannt [Ash 88, Hug 88].

Der Zugang zu den spinabhängigen Größen in polarisierten Streuexperimenten geschieht über die Messung von Asymmetrien im Ausgangskanal. Messgröße ist hierbei die Zählratenasymmetrie

$$A_Z = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} ,$$

die die Differenz der Zählraten bei unterschiedlich ausgerichtetem Spin des Targets angibt. Die physikalische Asymmetrie A folgt daraus durch Korrektur auf die nicht vollständige Polarisierung P_T des Targets (ggf. auch des Projektils, P_B) und des sogenannten Dilutionfaktors f , der das Verhältnis der polarisierbaren Targetteilchen zu deren Gesamtzahl angibt,

$$A \propto \frac{1}{P_T \cdot P_B \cdot f} \cdot A_Z$$

Der Fehler bei der Bestimmung der physikalischen Asymmetrie ist wesentlich gegeben durch den statistischen Fehler der Zählratenasymmetrie

$$\Delta A \approx \frac{1}{P_T f} \cdot \Delta A_Z \approx \frac{1}{P_T f} \cdot \frac{1}{\sqrt{N_+ + N_-}} \propto \frac{1}{P_T f} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} ,$$

wobei die Messzeit t proportional zur Anzahl der Ereignisse ($N_+ + N_-$) ist. Bei vorgegebenen Fehler ΔA gilt für die benötigte Messzeit

$$t \propto \left(\frac{1}{P_T f} \right)^2 .$$

³Einen Überblick über die Ergebnisse diesbezüglicher Messungen gibt z.B. [Mei 01].

Die quadratische Abhängigkeit von Targetpolarisation und Dilutionfaktor zeigt die Wichtigkeit dieser Größen für das Streuexperiment. Vom targettechnologischen Standpunkt aus müssen also Materialien bereitgestellt werden, die neben einer hohen Polarisation auch einen hohen Dilutionfaktor aufweisen. Hohe Polarisationen lassen sich mit der Methode der Dynamischen Nukleonenpolarisation (vgl. Kapitel 2) erzielen, deren Verständnis für die Optimierung dieses Parameters von grundlegender Bedeutung ist. Der Dilutionfaktor ist eine materialabhängige Größe, zu deren Optimierung geeignete Materialien gewählt werden müssen. Weitere Anforderungen an das Material sind eng mit dem Einsatz in Asymmetriemessungen verbunden, in welchen zur Minimierung systematischer Fehler die Polarisationsrichtung des Targets häufig gewechselt wird. Lange Relaxationszeiten sind im sogenannten Frozen Spin Mode (vgl. Kapitel 8.4) von Bedeutung, um die Zeitabstände, in denen die Targetpolarisation aufgebaut werden muss, möglichst gering zu halten.

Die Untersuchung und Optimierung der Polarisationsseigenschaften verschiedener Targetmaterialien ist Gegenstand der Forschung der Bochumer PT-Gruppe.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Polarisationsseigenschaften sowohl von chemisch als auch von strahlendotiertem D-Butanol. Das grundsätzliche Interesse an diesem – bereits in vielen teilchenphysikalischen Experimenten erfolgreich als Target eingesetzten – Material ist Anfang der 90er Jahre wieder aufgetreten, als sich in mit dem chemischen Radikal EDDB dotiertem D-Butanol ein anomales Polarisationsverhalten bezüglich der Magnetfeldabhängigkeit zeigte, welches im Rahmen der gängigen Vorstellungen nicht erklärt werden konnte. Von der systematischen Untersuchung dieses Effektes wird erhofft, mehr über die Mechanismen der DNP zu erfahren. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser Arbeit magnetfeldabhängige Polarisationsmessungen an mit den gebräuchlichen Radikalen Porphyrin, TEMPO und EDDB dotiertem D-Butanol durchgeführt. Um den Einfluss dieser Radikale einordnen zu können, ist undotiertes D-Butanol mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt worden, um einen anderen, nicht materialfremden Radikaltyp zu erzeugen. Zum Vergleich mit den chemisch dotierten Substanzen ist auch dieses Material magnetfeldabhängig untersucht worden.

Zum Verständnis der Polarisationsseigenschaften ist in Kapitel 2 ein kurzer Abriss über den Mechanismus der Dynamischen Nukleonenpolarisation gegeben, dem sich Ausführungen über das Targetmaterial Butanol und dessen Präparation anschließen. Von grundlegender Bedeutung ist die Messung der Polarisation des Nukleonenspinsystems. In Kapitel 5 wird darauf eingegangen, wie sich aus dem Verlauf des NMR-Absorptionssignals die Polarisation bestimmen lässt. Die magnetfeldabhängigen Polarisationsergebnisse des chemisch dotierten Butanols und deren Interpretation ist in Kapitel 6 dargestellt. Mit der für Alkohole neuen Präparationstechnik besteht das Interesse, die durch den Elektronenstrahl erzeugten Radikale zu klassifizieren. ESR-Messungen hierzu und zur Temperaturstabilität der erzeugten Radikale sind in Kapitel 7 dargestellt, woran sich die Ergebnisse der Polarisationsmessungen in Kapitel 8 anschließen.

Wegen der grundsätzlichen Bedeutung des Tieftemperatursystems für das Polarisierete Target wird im Anhang ausführlicher auf das Funktionsprinzip und den Aufbau der Bochumer Kryostate eingegangen.

Kapitel 2

Grundlegendes zur Kernspinpolarisation

Bringt man ein spinbehaftetes Teilchen in ein Magnetfeld, so wird die Wechselwirkung seines magnetischen Momentes mit dem externen Feld H beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu j \vec{H} \quad (2.1)$$

mit g =Landé-Faktor, j =Spin, $\mu = \frac{e\hbar}{2m_0}$ =Magneton, m_0 =Masse des Teilchens.

Diese Wechselwirkung führt zu einer Aufhebung der Energieentartung und Bildung der sogenannten Zeemanniveaus, deren potentielle Energie durch die Eigenwerte von Gl.(2.1) gegeben ist:

$$E = -g\mu \cdot m H . \quad (2.2)$$

Abhängig von der magnetischen Quantenzahl m stellen sich dabei $(2j + 1)$ äquidistante Zeemanniveaus zu $m = -j, \dots, +j$ ein.

In einem Teilchenensemble sind die Besetzungszahlen $N(E)$ dieser Niveaus im thermischen Gleichgewicht boltzmannverteilt mit

$$N(E + \delta E) = N(E) \cdot \exp\left(-\frac{\delta E}{k_B T}\right) , \quad (2.3)$$

wobei T die Gittertemperatur, δE der Abstand der Energieniveaus und k_B die Boltzmannkonstante bezeichnet.

Die betrachteten N Dipole führen zu einem mittleren magnetischen Moment des Ensembles, welches gegeben ist durch (Herleitung siehe z.B. [Gre 93]):

$$\langle M_z \rangle = (Ng\mu j) \cdot \mathcal{B}_j(y) ,$$

wobei der erste Faktor das maximale magnetische Moment des Ensembles¹ darstellt und der zweite, die sogenannte Brillouinfunktion

$$\mathcal{B}_j(y) = \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth \left[\left(1 + \frac{1}{2j}\right) y \right] - \frac{1}{2j} \coth \left(\frac{y}{2j} \right) \quad \text{mit} \quad y = \frac{g\mu j H}{k_B T} . \quad (2.4)$$

Diese untersetzt die maximal mögliche Magnetisierung und stellt sich als 'Netto'-Ausrichtung der magnetischen Momente der Teilchen in (bzw. gegen) die Richtung des externen Feldes dar. Die Beiträge der einzelnen Zeemanniveaus werden dabei mit ihren magnetischen Quantenzahlen gewichtet:

$$\mathcal{B}_j(y) = \frac{\frac{1}{j} \sum_m m \cdot N_m}{\sum_m N_m} .$$

Speziell ergibt sich für die im weiteren ausschließlich betrachteten Spin- $\frac{1}{2}$ - und Spin-1-Teilchen aus diesen Gleichungen:

$$\mathcal{B}_{\frac{1}{2}} = \tanh \frac{g\mu H}{2k_B T} = \frac{N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}} + N_{-\frac{1}{2}}} =: P_{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

$$\mathcal{B}_1 = \frac{4 \cdot \tanh \frac{g\mu B}{2k_B T}}{3 + \tanh^2 \frac{g\mu B}{2k_B T}} = \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} =: P_1 \quad (2.6)$$

und definiert darüber die sogenannte natürliche Polarisation P des Ensembles.

Die Landé-Faktoren und Magnetonen sind dabei:

$$\begin{aligned} \text{für Elektronen: } g_e &= 2, & \mu_e &= \mu_B = 9.2741 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \\ \text{für Protonen: } g_p &= 5.58, & \mu_p &= \mu_K = 5.0508 \cdot 10^{-27} \text{ J/T} \\ \text{für Deuteronen: } g_d &= 0.857, & \mu_d &= \mu_K \end{aligned}$$

Man erkennt an Gl.(2.5) und Gl.(2.6), dass für hohe Polarisationen das Verhältnis von magnetischer zu thermischer Energie entscheidend ist, d.h. mit hohen Feldern und tiefen Temperaturen lassen sich entsprechend hohe Polarisationswerte erreichen (vgl. Abb. 2.1). Diese sogenannte Brute-Force Methode wird z.B. von Honig et al. zur Polarisation von deuteriertem Wasserstoff benutzt. Die dabei verwendeten Magnete haben eine Flussdichte von ca. 18 T bis 20 T, die Temperaturen liegen im Bereich von 10 mK bis 20 mK [Hon 95].

¹Also alle magnetischen Momente parallel (antiparallel) zur Richtung des äußeren Feldes.

Rein rechnerisch ließen sich mit einer Feld-/Temperaturkombination von 20 T und 10 mK Protonenpolarisationen von 96.7% erzeugen, die Deuteronen wären zu 39.3% ausgerichtet.

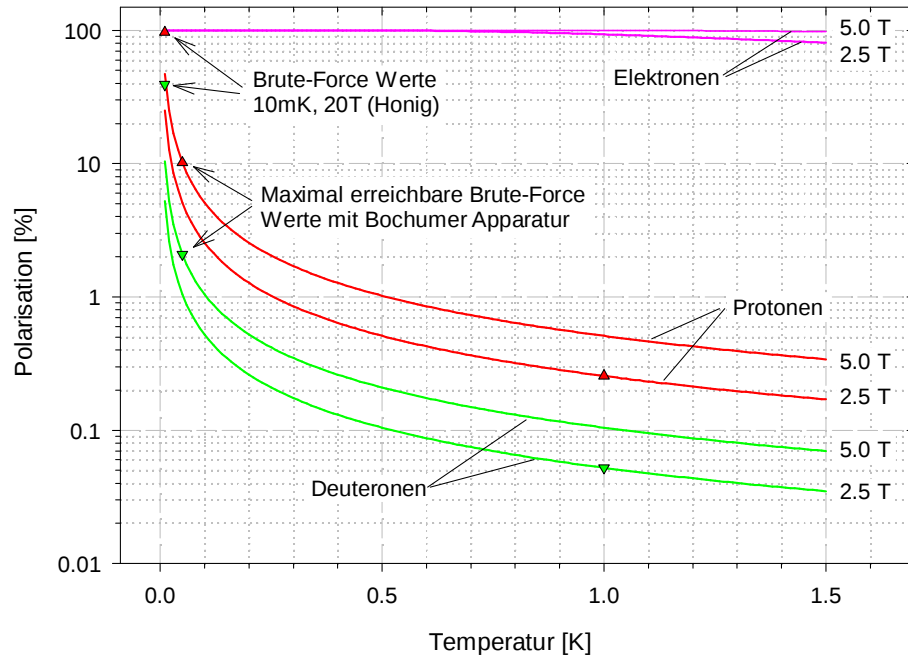


Abbildung 2.1: Polarisation im thermischen Gleichgewicht. Die ausgezeichneten Punkte stellen Brute-Force-Werte dar. $\blacktriangle$ bezeichnet Protonen-, $\blacktriangledown$ Deuteronenpolarisationen. Man beachte die logarithmische Unterteilung der Ordinate.

Der Nachteil dieser Methode liegt in den extrem langen Aufbauzeiten für die Polarisation, die im Falle des HD-Targets mehrere Wochen betragen kann. Unter dem Gesichtspunkt von Asymmetriemessungen bei Strahlexperimenten lassen sich Brute-Force-Targets daher nur schwer verwenden, da zur Minimierung systematischer Fehler ein Wechsel der Polarisationsrichtung wünschenswert ist. Außerdem ist die Kühlleistung von Kryostatsystemen, die Basistemperaturen von 10 mK und darunter bereitstellen extrem gering, so dass die Auswahl von Streuexperimenten auf solche mit sehr geringen Strahlströmen, d.h. geringer Wärmelast für den Kryostaten, beschränkt wäre.

2.1 Dynamische Polarisation

Wegen der geringen Masse des Elektrons und dem damit verbundenen höherem magnetischen Moment im Vergleich zu den Nukleonen, sind die Elektronen schon bei relativ einfach zu realisierenden Bedingungen von 2.5 T und 1 K zu ca. 93% polarisiert (vgl. Abb.2.1). Durch eine dynamische Methode kann diese hohe Polarisation genutzt und teilweise auf die Nukleonen übertragen werden.

Dazu sind allerdings polarisierbare Elektronen, paramagnetische Zentren, notwendig, die

den als Targetmaterialien verwendeten Diamagnetika zugeführt werden müssen. Diese Dotierung kann sowohl chemisch mit entsprechenden Substanzen² (vgl. Kapitel 4.2.1) als auch infolge von Schädigung durch ionisierende Strahlung (vgl. Kapitel 4.2.2) erfolgen.

Ein einfaches Bild, wie der Übertragungsmechanismus funktioniert, gibt der sogenannte Solid State Effekt (SSE).

Das vom Nukleon am Ort des paramagnetischen Zentrums erzeugte Magnetfeld H_I führt zu einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die im Hamiltonoperator dieses Systems durch einen Zusatzterm $\mathcal{H}_{IS}$ berücksichtigt wird:

$$\mathcal{H} = +g_e\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} - g_N\mu_K \vec{I} \cdot \vec{H} + \mathcal{H}_{IS} .$$

Dieser Zusatzterm führt zu einer Verschiebung der Energieeigenwerte des Systems und zu einer Kopplung der beiden Spinspezies. Wegen der Kleinheit von H_I gegenüber dem externen Feld H ($H_I/H \approx 10^{-2}$) kann $\mathcal{H}_{IS}$ störungstheoretisch behandelt werden und führt in erster Ordnung auf die gestörten Zustände

$$|m_S, m_I\rangle_g = p |m_S, m_I\rangle_0 \pm q^* |m_S, m_I \pm 1\rangle , \quad (2.7)$$

wobei $p^2 + q^2 = 1$ gilt und $|q|$ in der Größenordnung von H_I/H liegt.

Die Energieverschiebung dieser Zustände gegenüber den ungestörten ist aufgrund der Untersetzung klein und wird im folgenden vernachlässigt.

Gleichung (2.7) beschreibt die gestörten Zustände als Mischung der ungestörten, wodurch über hf-Einstrahlung neben den sogenannten erlaubten Übergängen (also reinen Elektronen- oder Nukleonenspinflips) auch verbotene möglich werden, die die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ für magnetische Dipolstrahlung verletzen. Die Übergangswahrscheinlichkeit der verbotenen Übergänge ist dabei um den Faktor $|q|^2$ untersetzt.

Bei sättigender Einstrahlung von Mikrowellen mit der Frequenz eines verbotenen Übergangs ($\nu_\mu = \nu_0 \pm \nu_n$) kann damit ein Nukleonenzustand selektiv gepumpt werden (vgl. Abb. 2.2). Wie effektiv dieser Pumpprozess ist, hängt dabei stark von der Relaxationszeit der Elektronen bzw. Nukleonen ab. Bei Bedingungen von $2.5\,T$ und $1\,K$ liegen diese für Elektronen im Millisekundenbereich während sie für Nukleonen einige $10\,s$ betragen [AG 78]. Das bedeutet, nach einem gekoppelten Übergang von Elektronen- und Nukleonenspin fällt das Elektron schnell in seinen Ausgangszustand zurück und steht damit für weitere Umklappprozesse zur Verfügung. Bevor das anfänglich in den gepumpten Zustand gebrachte Nukleon in seine Ausgangslage zurückkehrt, sind über das Elektron weitere Nukleonen in diesen Zustand gebracht worden. Für die Relaxationszeiten T_{1e} und T_{1N} der Elektronen bzw. Nukleonen gilt abhängig von der Elektronenpolarisation P_e nach [AG 82]:

$$T_{1e} \sim H_{ext}^{-5} \cdot P_e \quad \text{bzw.} \quad T_{1N} \sim \frac{H_{ext}^2}{H_I^2} \cdot T_{1e} (1 - P_e^2)^{-1} , \quad (2.8)$$

²Sogenannte Radikale, die ein quasifreies Elektron bereitstellen.

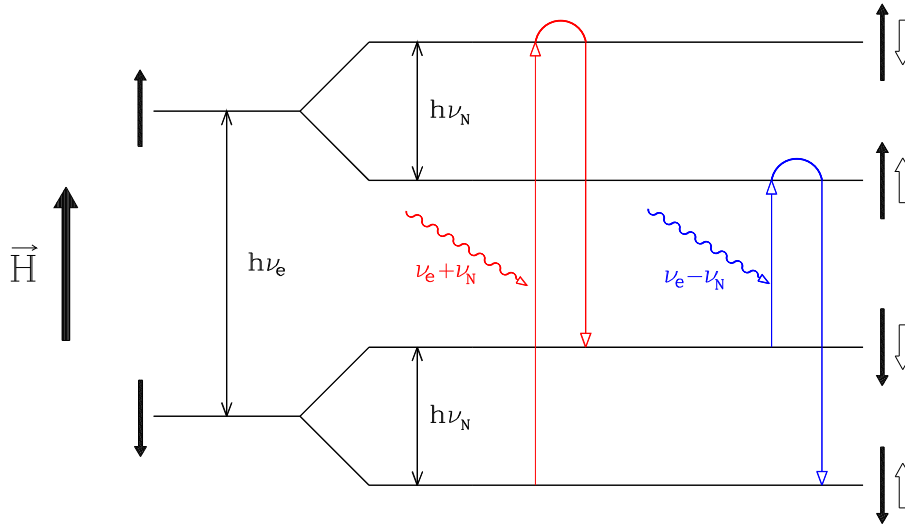


Abbildung 2.2: Termschema eines gekoppelten Elektron-Nukleonsystems im Magnetfeld. Einstrahlung von Mikrowellen der Frequenz $\nu_e + \nu_N$ entvölkert den Nukleonenzustand $|\uparrow\rangle$ zugunsten von $|\downarrow\rangle$, die Probe wird negativ polarisiert. Einstrahlung von $\nu_e - \nu_N$ führt entsprechend auf positive Polarisation.

d.h. hohe Magnetfelder begünstigen die Polarisation, da T_{1e} mit steigendem Feld schneller abnimmt als T_{1N} und bei steigender Elektronenpolarisation im statischen Fall $(1 - P_e^2) \rightarrow 0$ gilt.

Wegen der um den Faktor $|q|^2 \propto r^{-6}$ unteretzten Wahrscheinlichkeit ist eine Nukleonenpolarisation nur in unmittelbarer Nähe des paramagnetischen Zentrums möglich. Die homogene Verteilung der Polarisation über die gesamte Probe erfolgt durch Dipol-Dipol-Übergänge der Nukleonen. Diese sogenannte Spindiffusion findet durch einen Random-Walk-ähnlichen Prozess statt, in welchem der auf I_2 übertragene Spin von I_1 eher auf ein weiteres an I_2 gekoppeltes Nukleon übertragen als auf I_1 zurückgegeben wird. Prinzipiell kann über den Solid State Effekt eine Nukleonenpolarisation in Höhe der Elektronenpolarisation erreicht werden.

Tatsächlich wirken der Spindiffusion allerdings Relaxationsvorgänge entgegen, die die Maximalpolarisation auf einen niedrigeren Wert limitieren. Wie hoch dieser ist, hängt einerseits von der Effektivität der Spindiffusion, andererseits von der Relaxationswahrscheinlichkeit der Nukleonen ab. Letztere ist direkt korreliert mit der Anzahl der paramagnetischen Zentren, da die Relaxation fast ausschließlich über direkte Prozesse, d.h. Wechselwirkung mit paramagnetischen Zentren stattfindet [AG 78]. Paramagnetische Zentren können dabei auch Verunreinigungen (z.B. molekularer Sauerstoff) sein, die nicht für den Polarisationsaufbau zur Verfügung stehen, aber den Nukleonen einen Relaxationskanal öffnen. Niedrige Radikalkonzentrationen begünstigen somit den Spintransport, andererseits ist aber die Anzahl der DNP-fähigen Zentren für einen effektiven Pumpprozess notwendig, so dass im Hinblick auf gute Polarisationsseigenschaften der Probe ein Optimum für die Dotierung gefunden werden muss.

Ein weiterer Mechanismus, der die Maximalpolarisation begrenzt, hat seine Ursache in

der Breite der ESR-Linie. Falls diese so breit ist, dass ein Überlapp der Übergangswahrscheinlichkeiten für $(\nu_e - \nu_N)$ und $(\nu_e + \nu_N)$ stattfindet, wird neben dem gewünschten Zustand auch der entgegengesetzte gepumpt. Die erreichbare Polarisierung hängt in diesem Fall von dem Verhältnis beider Prozesse ab. Dieser Effekt wird als Differentiell Solid State Effekt (DSSE) bezeichnet [Bor 71a].

Die Gültigkeit des Solid State Effektes als wirksamer Polarisationsmechanismus wurde von Schmutge und Jeffries an LMN^3 nachgewiesen [SJ 65], in dem die Protonen des Kristallwassers über Neodym-Ionen (Nd^{3+}), die als paramagnetische Zentren fungierten, polarisiert wurden.

Die derzeit als Standardmaterialien verwendeten Alkohole sowie Ammoniak und die Lithiumhydride folgen nicht dem Solid State Effekt, sondern der sogenannten EST-Theorie, auf die im folgenden kurz eingegangen wird. Ausführlicheres dazu und zum SSE finden sich zum Beispiel in [Bor 71a], [AG 78] und [AG 82].

Die Überlegungen zum SSE berücksichtigen nicht die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der paramagnetischen Zentren untereinander, die zu einer Aufspaltung der Zeemanniveaus in Bänder quasikontinuierlicher Zustände führt. Die sogenannte Equal Spin Temperature (EST) Theorie gibt für diesen Fall eine thermodynamische Darstellung des DNP-Prozesses. Der Wechselwirkungsenergie der Elektronenspins wird eine Temperatur T_{SS} zugeordnet, ihrer Zeemanwechselwirkungsenergie eine Temperatur T_{Ze} . Analog lässt sich für die Nukleonen die Temperatur T_{ZN} einführen. Diese Temperaturen sind im thermischen Gleichgewicht mit der Gittertemperatur T_G identisch. Während T_{Ze} und T_{ZN} mit der Polarisierung über die entsprechende Brillouin-Funktion zusammenhängen, also die Verteilung auf die einzelnen Zeemanniveaus angeben, beschreibt T_{SS} die räumliche Anordnungsmöglichkeiten der Spins innerhalb eines Zeemanbandes.

Die dynamische Polarisierung erfolgt in diesem Bild in zwei Stufen:

Durch Einstrahlung von Mikrowellen, deren Frequenz um $\pm\delta$ von der Elektronenlarmorfrequenz abweicht⁴, können Elektronenspinflips induziert werden, die zu Übergängen zwischen den entsprechenden Bereichen des Zeemanbandes führen. Bei sättigender Einstrahlung findet eine Gleichbesetzung zwischen diesen Bereichen statt. Weitere Einstrahlung von Mikrowellen dergleichen Frequenz und Leistung würde zu keiner effektiven Polarisationsänderung führen. Erst die dipolare Wechselwirkung der Elektronenspins untereinander führt zu einer homogenen Temperatur T_{SS} durch Spin-Spin-Übergänge zwischen den Elektronen. Der von der Resonanzenergie $E = h\nu_e$ abweichende Teil $\Delta E = \pm h\delta$ muss wegen der Energieerhaltung von Spin-Spin-Wechselwirkungsreservoir der Elektronen übernommen werden. Dies geschieht durch Umordnung der Spins innerhalb des Bandes, wodurch sich die Wechselwirkungsenergien, mithin T_{SS} ändert. Dadurch ist es möglich das Reservoir zu kühlen ($\nu_\mu = \nu_e - \delta$) und positiv zu polarisieren bzw. zu heizen ($\nu_\mu = \nu_e + \delta$), was einer negativen Polarisierung entspricht.

In der zweiten Stufe wird durch den Wärmekontakt ein Temperaturangleich zwischen T_{SS} und T_{ZN} vollzogen ('Thermal Mixing').

³Lanthan Magnesium Nitrat ($\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)

⁴Typischerweise etwa $\pm 100 \text{ MHz}$ bei 70 GHz Elektronenlarmorfrequenz.

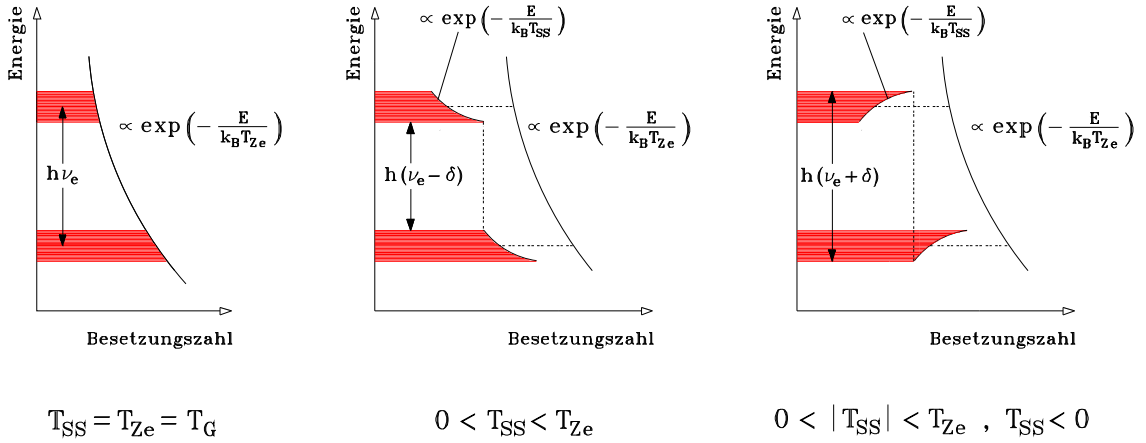


Abbildung 2.3: Verteilung der Besetzungszahlen auf die elektronischen Zeeman-niveaus; links im thermischen Gleichgewicht, Mitte bei Kühlung des Spin-Spin-Wechselwirkungsreservoirs und positiver dynamischer Polarisation, rechts bei Heizen des Reservoirs und negativer dynamischer Polarisation (nach [deB 76]).

Die Nukleonen sind über Hyperfein-Wechselwirkung an die Elektronen gekoppelt, wodurch der Wärmekontakt stattfinden kann und ein Übertrag der Elektronenpolarisation auf die Nukleonen erfolgt. Dieser Wärmeaustausch geschieht durch einen Flip-Flop zweier Elektronenspins, gekoppelt mit einem Nukleonenspinflip. Dabei ändert sich die Elektronenpolarisation und damit T_{Ze} nicht, dem Nukleonenzeemanreservoir wird aber mit jedem Flip die Energie $h\nu_N$ zugeführt bzw. entzogen, die, da das Gitter an diesem Prozess nicht beteiligt ist, aus dem Spin-Spin-Wechselwirkungsreservoir kommt. T_{SS} und T_{ZN} gleichen sich an.

Für das Thermal Mixing ist die Hyperfein-Wechselwirkung notwendig, andererseits kann eine stark ausgeprägte HFS den Temperaturangleich innerhalb eines Zeemanbandes behindern. Der inhomogene Verbreiterungsmechanismus führt dazu, dass den einzelnen Elektronenspins ein bestimmter Bereich im Zeemanband zugeordnet wird, sich somit eine Substruktur innerhalb des Bandes einstellt. Elektronenspins können nicht ohne weiteres zwischen diesen Strukturen wechseln, so dass eine Behinderung des Temperaturangleichs innerhalb eines Bandes folgt. Das Verhältnis von HFS und temperatursausgleichender dipolarer Wechselwirkung der Elektronen ist somit mitbestimmend für die erreichbare Polarisation des nukleonischen Spinsystems.

Wichtige Aussage der EST Theorie ist, dass die Maximalpolarisation nur durch Kühlung bzw. Heizen des Spin-Spin-Wechselwirkungsreservoir bestimmt, also unabhängig von der Nukleonenlarmorfrequenz und damit der untersuchten Kernsorte ist. Unterschiedliche Kernsorten innerhalb einer Probe sollten also bei ein und derselben Mikrowellenfrequenz das Maximum ihrer Polarisation aufweisen. Durch den Temperaturkontakt zum elektronischen Wechselwirkungsreservoir sollte es außerdem möglich sein, eine Kernsorte über die andere zu polarisieren.

2.2 Apparative Umsetzung

Die prinzipiellen Überlegungen der vorangehenden Abschnitte zeigen, welche Komponenten für die technische Realisierung eines polarisierten Targets notwendig sind. Abbildung 2.4 zeigt die Komponenten des Bochumer Polarisierten Targets als Blockbild.

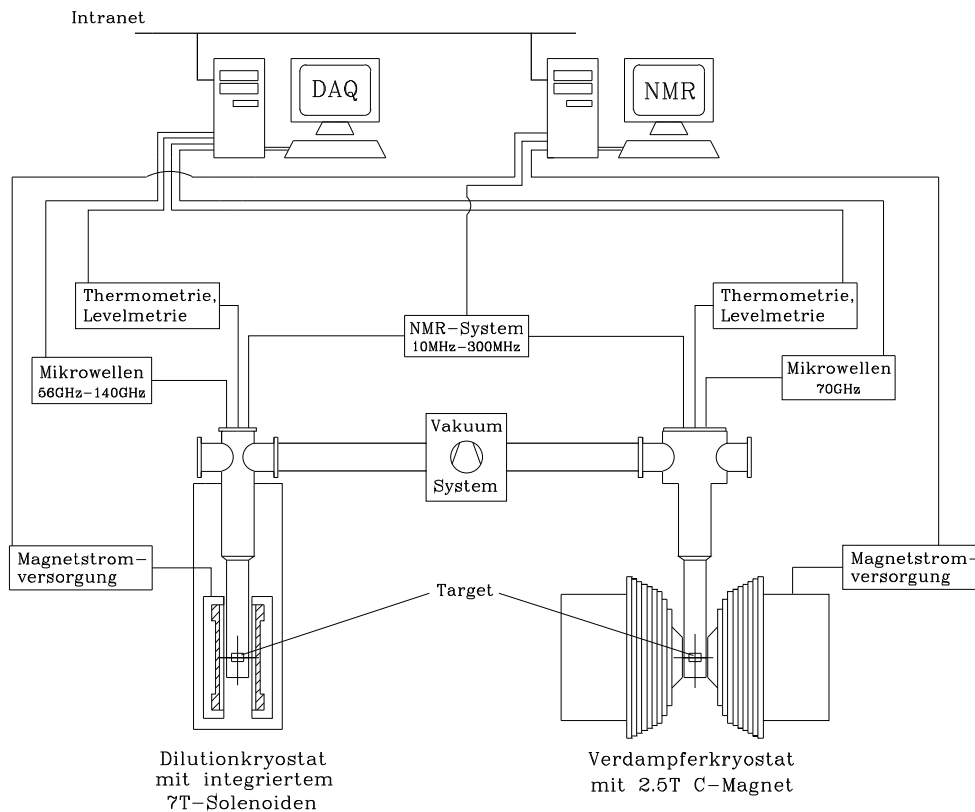


Abbildung 2.4: Blockbild des Polarisierten Targets

Grundsätzlich stehen zwei Systeme zur Verfügung:

- **Der ^4He -Verdampferkryostat kombiniert mit einem 2.5 T normalleitenden Magneten.**

Diese Anlage ist für den Betrieb bei einer Temperatur von 1 K ausgelegt und ermöglicht durch ihre relativ schnelle Abkühlzeit von nur etwa 2–3 Stunden bis zur Erreichung des Betriebsmodus und der Toploader-Ausführung ein verhältnismäßig schnelles Vermessen verschiedener Proben. Ausführliche Darstellung zu dieser Apparatur findet sich in [Har 97], eine kurze Zusammenfassung im Anhang.

- **Der $^3,^4\text{He}$ -Mischkryostat mit integriertem 7 T supraleitenden Solenoiden.** Mit einer Basistemperatur von etwa 60 mK und der Möglichkeit verschiedene Magnetfelder zu erzeugen, lassen sich in dieser Anlage Proben unter Rahmenbedingungen moderner Streuexperimente untersuchen. Darüberhinaus gestattet die Va-

riabilität des Solenoiden systematische Untersuchungen von Magnetfeldabhängigkeiten der Polarisationsseigenschaften. Auch dieser Kryostat ist in Toploadertechnik ausgeführt und gestattet dadurch ein für einen Dilutionkryostaten vergleichsweise schnelles und problemloses Wechseln der Probe. Eine Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise des Mischkryostaten findet sich im Anhang A.

Die beiden Magnetsysteme haben jeweils eine Feldabweichung von $\Delta B/B \approx 2 \cdot 10^{-4}$. Diese Homogenität muss im Hinblick auf die DNP gefordert werden, da sie eine annähernd gleiche Larmorfrequenz der quasifreien Elektronen im Material gewährleistet. Größere Unterschiede würden auf Abweichungen der optimalen Polarisationsfrequenz innerhalb des Materials, verbunden mit Einbußen in der erreichbaren Polarisation führen.

Das Vakuumsystem beider Anlagen ist der $3000\text{ m}^3/h$ -Rootspumpstand, der für die notwendige Dampfdruckerniedrigung im ^4He -Verdampferbetrieb bzw. zusätzlich für die Umwälzung des ^3He im Dilutionmode des Mischkryostaten sorgt.

Zur dynamischen Polarisation werden Mikrowellensysteme benötigt, deren Frequenz der elektronischen Larmorfrequenz bei gewähltem Magnetfeld entspricht. Das Bochumer PT verfügt über Mikrowellengeneratoren mit Centerfrequenzen von 56 GHz , 70 GHz , 98 GHz und 140 GHz , wodurch Messungen bei Magnetfeldern von 2 T , 2.5 T , 3.5 T und 5 T ermöglicht werden. Alle Generatoren bestehen aus IMPATT-Dioden, die (bis auf den 56 GHz -Oszillator) rechnergestützt kontrolliert und angesteuert werden können. Eine exemplarische Übersicht über das 70 GHz -System findet sich in [Sch 98].

Die Bestimmung der Nukleonpolarisation erfolgt über das kernmagnetische Resonanzverfahren (NMR⁵). Der Frequenzbereich von 10 MHz bis 300 MHz ermöglicht es, Protonen bei Magnetfeldern von etwa 0.25 T bis 7 T und Deuteronen bis hinab zu 1.5 T zu vermessen. Herzstück dieser Apparatur ist die Liverpool NMR-Box, die eine Messung im Continuous-Wave Modus ermöglicht, d.h. durch Hochfrequenzeinstrahlung geringer Intensität in das Material werden kleine Anteile der Polarisation zerstört und die Reaktion des Systems darauf gemessen.

Auf die Bestimmung der Polarisation aus dem gemessenen NMR-Signal wird in Kapitel 5 ausführlicher eingegangen. Technische Details zum verwendeten NMR-System finden sich in [Rei 94] und den darin enthaltenen Referenzen.

Die Aufbereitung, Darstellung und Archivierung der Polarisations-signale ist automatisiert und erfolgt über eine Experiment Slow Control (ESC) Software, die in LabVIEW⁶ programmiert und auf Intel⁶-Prozessor basierten PCs unter MS-Windows⁶ installiert ist. Diese Software überwacht und steuert auch die Stromversorgungen für die Polarisationsmagnete. Ein weiterer PC überwacht die Funktion der Kryoanlage; die Thermometriedaten werden von einer 8-Kanal-Widerstandsmessbrücke aufgenommen und an den Rechner übermittelt. ^3He -Eingangsdruck und ^3He -Fluss, sowie der Zustand der Heliumnachfüllautomatik werden über einen ADC ebenfalls an diesen Rechner weitergegeben, der darüber hinaus auch die Kontrolle und Steuerung der Mikrowellengeneratoren übernimmt. Die benutzte Software ist Server-Client-fähig und ermöglicht so die Überwachung der gesamten PT-Anlage auch von anderen Rechnern.

⁵Nuclear Magnetic Resonance

⁶Hierbei handelt es sich um eingetragene Warenzeichen.

Kapitel 3

Das Deuteron als Neutronentarget

Polarisierte Neutronentargets stehen wegen des Zerfalls des freien Neutrons in Reinform nicht zur Verfügung, man nutzt daher für Streuexperimente die Neutronenpolarisation innerhalb des Deuterons. Da das zur Polarisationsmessung verwendete NMR-System allerdings nur die gesamte Kernmagnetisierung messen kann, ist eine Korrektur der bestimmten Deuteronenpolarisation auf die interessierende Neutronenpolarisation notwendig. Wie hoch diese Korrektur zu sein hat, wird im folgenden hergeleitet.

Das Deuteron stellt den gebundenen Zustand zwischen Proton und Neutron dar. Sein Gesamtspin ist $S = 1$, das magnetische Moment beträgt $\mu = 0.8574\mu_K$ und weicht damit um etwa 2.5 % von der Summe der magnetischen Momente der beiden Nukleonen ab. Das bedeutet, zur Beschreibung des Deuteronengrundzustands reicht der 3S_1 -Zustand allein nicht aus. Es ist die Beimischung von höheren Bahndrehimpulsen notwendig. Wegen der positiven Parität des Deuterons ist der P-Zustand mit $l=1$ nicht erlaubt, so dass der nächsthöhere D-Zustand zur Beschreibung herangezogen werden muss. Durch verschiedene theoretische Ansätze unter nur-Berücksichtigung des S- und D-Zustandes kann das Deuteron im Grundzustand dargestellt werden durch einen ca. 95 %igen 3S_1 -Zustand mit einer etwa 5 %igen Beimischung des 3D_1 -Zustandes¹. Unterschiedliche Kernmodelle führen zu einer Beimischung des D-Zustandes, die zwischen 4 % und etwa 6.5 % liegen; der Mittelwert liegt bei $(4.9 \pm 1.0) \%$ [Ron 97].

Die Mischung der beiden Zustände führt dazu, dass die gemessene Deuteronenpolarisation nicht mit der Neutronenpolarisation übereinstimmt.

Der S-Zustand ist dadurch charakterisiert, dass Protonen- und Neutronenspin parallel ausgerichtet sind und zu dem extern beobachtbaren Gesamtspin $J=1$ koppeln. Für die Polarisation der Nukleonen bedeutet der D-Zustand, dass diese sich antiparallel zum Bahndrehimpuls ausrichten müssen, um mit dem Bahndrehimpuls den Gesamtspin erzeugen zu können (vgl. Abb. 3.1).

Ein reiner S-Zustand führt zu einer kugelsymmetrischen Wellenfunktion des Deuterons, die Beimischung des D-Zustandes bewirkt eine Abweichung von der Kugelgestalt und damit ein elektrisches Quadrupolmoment von $Q = 0.282 e fm^2$ (e = Elementarladung).

¹Gemeint ist damit die Wahrscheinlichkeit, mit der der entsprechende Zustand auftritt.

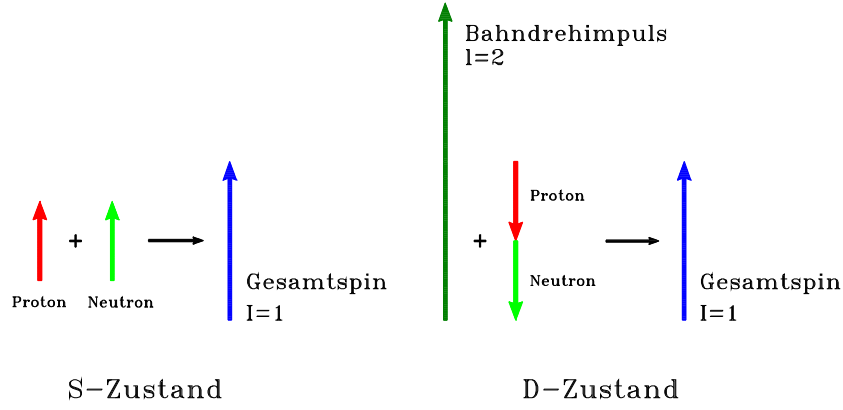


Abbildung 3.1: *Spinzustände des Deuterons.*

Die Deuteronenzustände spalten im externen Magnetfeld in das Triplet

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

auf und stellen sich als Kopplung des Bahndrehimpulses und der Nukleonenspins mit Hilfe der Clebsch-Gordon Koeffizienten wie folgt dar:

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

wobei die Zustände $|S\ m_S\rangle = |1\ 1\rangle_S, |1\ 0\rangle_S, |1\ -1\rangle_S$ der Summe der Nukleonenspins im Magnetfeld sich aus den Zuständen der einzelnen Nukleonenspins ergeben:

$$\begin{aligned}
 |1\ 1\rangle_S &= \left|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right\rangle \\
 |1\ 0\rangle_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left|\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right\rangle \\
 |1\ -1\rangle_S &= \left|\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\right\rangle.
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Nukleonenzustandes in einem gegebenen Deuteronenzustand lässt sich durch die Quadrate der korrespondierenden Clebsch-Gordon Koeffizienten angeben.

Für den Zustand $|1\ 1\rangle$ des Deuterons erhält man als Anteil des Neutronenspins, der entgegen dem Deuteronenspin ausgerichtet sind eine Wahrscheinlichkeit von

$$\left(\sqrt{\frac{3}{5}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{3}{10}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{3}{5}} \cdot 0\right)^2 = 0.75$$

entsprechend für $|1\ 0\rangle$:

$$\left(\sqrt{\frac{3}{10}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{3}{10}} \cdot 0\right)^2 = 0.50$$

und für $|1 - 1\rangle$

$$\left(\sqrt{\frac{3}{5}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{3}{10}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{1}{10}} \cdot 0\right)^2 = 0.75$$

Das bedeutet, werden N_1 der Deuteronen im Zustand $|1 1\rangle$ gemessen, so befinden sich von diesen etwa 5 % im D-Zustand, in dem 75 % der Neutronen antiparallel zum Deuteronenspin ausgerichtet sind. Im Zustand $|1 0\rangle$ beträgt dieser Anteil 50 % und für den $|1 - 1\rangle$ -Zustand ebenfalls 75 %.

Die Bestimmung der Neutronenpolarisation folgt aus Gl.(2.5) zu

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

wobei für die Besetzungszahlen $N_{\frac{1}{2}}$ bzw. $N_{-\frac{1}{2}}$ der beiden Spinniveaus mit dem oben Gesagtem gilt:

$$\begin{aligned} N_{\frac{1}{2}} &= 95.1 \% N_1 + 4.9 \% \cdot 75 \% N_{-1} + 4.9 \% \cdot 25 \% N_1 + 50 \% N_0 \\ N_{-\frac{1}{2}} &= 95.1 \% N_{-1} + 4.9 \% \cdot 75 \% N_1 + 4.9 \% \cdot 25 \% N_{-1} + 50 \% N_0 . \end{aligned}$$

N_1 , N_{-1} und N_0 sind die Besetzungszahlen der entsprechenden Deuteronenniveaus.

Einsetzen ergibt:

$$P_n = 0.9265 \cdot \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_{-1} + N_0} \stackrel{(2.6)}{=} 0.9265 \cdot P_d \quad (3.2)$$

Das heißt, die Neutronenpolarisation ist damit um relativ 7.35 % geringer als die gemessene Deuteronenpolarisation.

Kapitel 4

Targetmaterial Butanol

4.1 Allgemeines

Butanol gehört zu der Gruppe der einwertigen Alkohole und hat die Summenformel $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ('H-Butanol') bzw. in deuterierter Form $\text{C}_4\text{D}_9\text{OD}$ ¹ ('D-Butanol'). Es existieren insgesamt vier Konstitutionsisomere, zwei primäre, ein sekundäres und ein tertiäres Butanol, die sich durch unterschiedliche Atomanordnungen voneinander unterscheiden und verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen (vgl. Tabelle 4.2).

Der räumliche Aufbau der Moleküle ist bestimmt durch die 4-Bindigkeit der Kohlenstoffatome und einer damit verbundenen sp^3 -Hybridisierung der bindenden Atomorbitale, die sich in tetraedischer Richtung erstrecken und zu einer Zickzack-Form der Kohlenstoffketten in den primären und dem sekundären Butanol führen. Das tertiäre Butanol kann in seiner Gesamtheit als Tetraedermolekül angesehen werden, mit einem C-Zentralatom, sowie drei Methyl- und einer Hydroxylgruppe auf den Ecken des Tetraeders.

Einige Eigenschaften der im Butanol auftretenden Bindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Bindung	Länge [<i>pm</i>]	Diss.-Energie [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	ΔEN	Anteil Ionenbindung
H-H	74	435.4	2.1-2.1=0	0
C-C	154	347.8	2.5-2.5=0	0
C-H	109	410.6	2.5-2.1=0.4	0.07
C-O	143	360,0	2.5-3.5=1.0	0.20
O-H	96	464.7	3.5-2.1=1.4	0.29

Tabelle 4.1: *Eigenschaften der Atombindungen, ΔEN bezeichnet die Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner.*

Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von C, O und H sind die C-O-, O-H- und C-H-Bindungen polar, woraus molekulare Dipolmomente resultieren, die dazu

¹Soweit nicht anders vermerkt, bezieht sich in diesem Kapitel die Bezeichnung Butanol gleichermaßen auf die hydrogenisierte wie auf die deuterierte Form.

gewünschten) spinbehafteten und damit polarisierbaren Wasserstoffkernen tragen die Anteile der spinbehafteten Kerne aus der natürlichen Isotopenmischung von Kohlenstoff und Sauerstoff zum polarisierbaren Hintergrund bei. Den größten Beitrag liefert dabei mit einem natürlichen Vorkommen von etwa 1.1 % der Spin-1/2-Kern ^{13}C . Mit einem Anteil von ca. 0.04 % ^{17}O (Spin 5/2) in der natürlichen Mischung, kann ein hiervon erzeugter Untergrund dahingegen vernachlässigt werden.

Für Streuexperimente ferner wichtig ist die Dichte der (gewünschten) Streuzentren im Material. Diese Größe wird durch den sogenannten Dilutionfaktor f angegeben, der – nur für das Material betrachtet – definiert ist als Verhältnis der polarisierbaren zur Gesamtzahl der interessierenden Kerne. Im Fall des ^1H -Butanols führt dies auf $f = \frac{10}{74} = 0.135$, für D-Butanol ergibt sich $f = \frac{10}{42} = 0.238$. Letzterer Wert verringert sich entsprechend bei nicht vollständiger Deuterierung des Materials. Für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete D-Butanol wird vom Lieferanten³ ein Deuterierungsgrad von 99.5 % angegeben.

Eigenschaft	1-Butanol	Iso-Butanol	2-Butanol	tert-Butanol
Molmasse [g/mol]	74.12 (H) / 84.18 (D)			
Sdp. [$^{\circ}\text{C}$]	117.5	108.4	99.5	82.2
Smp. [$^{\circ}\text{C}$]	−89.5		−114.7	25.5
Flammpkt [$^{\circ}\text{C}$]	35 (D)	28 (H)		
Zündtemp. [$^{\circ}\text{C}$]	340 (D)	430 (H)		
Dichte [g/cm^3]	0.8098 (H) 0.9197 (D)	0.8011 (H) 0.9098 (D)	0.8080 (H) 0.9177 (D)	0.7856 (H) 0.8922 (D)
Viskosität [cP]	2.95 (20 $^{\circ}\text{C}$)	4.70 (15 $^{\circ}\text{C}$)	4.21 (15 $^{\circ}\text{C}$)	3.30 (30 $^{\circ}\text{C}$)
Dipolmoment [D]	1.66	1.79		1.66
Dielek.Konstante	17.1 (25 $^{\circ}\text{C}$)	17.7 (25 $^{\circ}\text{C}$)	15.8 (25 $^{\circ}\text{C}$)	10.9 (30 $^{\circ}\text{C}$)
Lösl. in H_2O [g/l]	7.9	9.5	12.5	∞
RCA-Wert	24 (H)	100 (H)	200 (H)	> 2000 (H)
Dilutionfaktor	0.135 (H) / 0.238 (D)			

Tabelle 4.2: *Einige Eigenschaften der Butanolisomere. Falls nicht anders bezeichnet, beziehen sich die Werte sowohl auf H- wie auf D-Butanol bei Standardbedingungen. Der RCA-Wert gibt die relative Färbemöglichkeit bei Bestrahlung mit ionisierender Strahlung an. Eingetragene Werte stammen teilweise aus [Kro 79].*

³Fa. Deutero GmbH, Kastellaun

4.2 Dotierungssubstanzen

Der Prozess der dynamischen Nukleonpolarisation ist nach den Ausführungen in Kapitel 2 an das Vorhandensein von quasifreien Elektronen im Material gebunden. Da die für das Polarisierende Target eingesetzten Materialien Diamagnetika sind, müssen ihnen paramagnetische Zentren durch Dotierung zugeführt werden.

Üblicherweise wurden bislang die organischen Substanzen (Alkohole, Diöle) durch Mischung mit chemischen Radikale bzw. Erzeugung der Radikale durch chemische Reaktion im Material selbst dotiert, während die Dotierung mittels ionisierender Strahlung den anorganischen Materialien (Ammoniak, Lithiumhydride) vorbehalten war.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Alkohole strahlendotiert und auf ihre Polarisierbarkeit hin untersucht.

Im folgenden soll dargestellt werden, wie das zu untersuchende Material DNP-fähig gemacht wird. Vorab folgt eine kurze Übersicht über die chemischen Radikale, die zur Dotierung eingesetzt wurden.

Aus der Menge der chemischen Radikale haben sich für den Einsatz als Dotierungsmaterial die Nitroxidradikale Porphyrexid und TEMPO⁴, sowie die organischen Cr(V)-Komplexe EHBA⁵ und EHBA-d₂₂, bewährt.

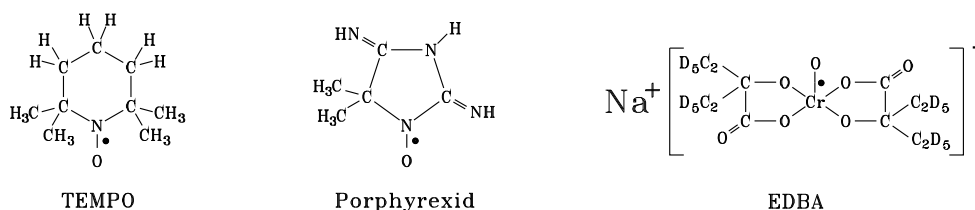


Abbildung 4.2: Struktur der benutzten chemischen Radikale. Der Punkt (•) kennzeichnet den Ort des quasifreien Elektrons.

Porphyrexid wird bereits seit mehr als 30 Jahren als chemisches Radikal für die Dotierung organischer Targetmaterialien benutzt [Man 69]. Es liegt in kristalliner Form als rötlich-oranges Pulver vor. Das Molekül ist ringförmig aufgebaut und Träger des Radikals ist die ungesättigte Stickstoff-Sauerstoffbindung, die bei Raumtemperatur allerdings relativ instabil ist, so dass die Substanz unter Kühlung (0°C bis 6°C) gelagert werden muss. Porphyrexid ist nur sehr schwer bzw. gar nicht in Butanol löslich, wodurch eine Zugabe von Wasser als Lösungsmittel notwendig wird. Dadurch wird der Dilutionfaktor der mit diesem Radikal dotierten Probe geringfügig schlechter. Auf die Vorteile der Wasserzugabe hinsichtlich der strukturellen Stabilität der präparierten Probe wird später eingegangen.

Als Alternative zu dem mittlerweile nicht mehr im Handel erhältlichen Porphyrexid findet seit einigen Jahren die chemisch ähnliche Substanz TEMPO Anwendung. Auch bei diesem Radikal liefert eine nicht-abgesättigte Stickstoff-Sauerstoff-Bindung das quasi-freie Elektron. Hinsichtlich der Einfachheit bei der Präparation des Targetmaterials hat

⁴2,2,6,6-TetraMethyl-Piperidin-1-Oxyl

⁵Sodium bis[2-Ethyl-2-Hydroxybutyrato(2-)]-oxochromat(V)monohydrat

Eigenschaft	Porphyrexid	TEMPO	EDBA
Summenformel	$C_5H_9N_4O$	$C_9H_{18}NO$	$Na^+[C_{12}D_{20}O_7Cr \cdot D_2O]^-$
Struktur	ringförmig	ringförmig	Chelatkomplex
Radikaltyp	$NO^\bullet$	$NO^\bullet$	Cr(V)
Molekulgewicht	141.15	156.25	391.46
Schmelzpunkt	162 °C	36 °C–39 °C	
Flammpunkt	175 °C	67 °C	
Dilutionfaktor	$\kappa_p = \frac{18}{150} = 0.1154$	$\kappa_p = \frac{9}{141} = 0.0638$	$\kappa_d = \frac{44}{391} = 0.1125$
Dichte		$1 \frac{g}{cm^3}$	
Löslichkeit Wasser	gut	schwer	gut
Löslichkeit Butanol	schwer	gut	gut
Farbe	tiefrot	rot-orange	rot-violett
liegt vor als	krist. Pulver	krist. Pulver	krist. Pulver
Bezugsquelle	Fluka AG, Schweiz	Sigma Aldrich	M. Krumpolc

Tabelle 4.3: *Eigenschaften der benutzten chemischen Radikale. Über nicht eingetragene Werte liegen keine verlässlichen Daten vor.*

TEMPO den Vorteil, dass es direkt in Butanol löslich ist. Äußerlich ist es dem Porphyrexid ähnlich, es liegt ebenfalls als kristallines Pulver von rötlicher Färbung vor. In mit TEMPO dotiertem Polyethylen und Polymerfolien konnten hohe dynamische Polarisierungen erreicht werden [Bun 95]. Der Einsatz in Butanol führte zu Werten, die mit Porphyrexid-dotiertem Material vergleichbar sind (Protonenpolarisationen von -89.2% / $+80.5\%$ und Deuteronenpolarisationen von -38.4% / $+32.2\%$, jeweils im Dilutionmode bei $2.5\ T$ [Plü 97]).

TEMPO ist wie Porphyrexid nicht in perdeuterierter Form erhältlich, so dass auch für die Dotierung von deuteriertem Material auf die 1H -Form zurückgegriffen werden muss. Wegen der geringen Einmischungsmengen beträgt der Anteil der H-Atome allerdings weniger als 0.5% (TEMPO) bzw. unter 0.3% (Porphyrexid) und liegt damit in der Größenordnung des Anteils der nicht deuterierten Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen in dem verwendeten Butanol.

Das Radikal EHBA-Cr(V) wird ebenfalls seit vielen Jahren erfolgreich als Dotierungssubstanz für Alkohole benutzt. Chemisch handelt es sich dabei um einen einkernigen Metallkomplex mit Chrom als Koordinationszentrum. Das ungepaarte Elektron wird geliefert aus dem d-Orbital des Chroms [Bun 84].

EHBA hat im Vergleich zu den Nitroxidradikalen eine fast 2.5fache Molmasse (vgl. Tabelle 4.3) und das Radikal ist in Lösung relativ instabil (Zerfallsrate etwa 2% pro Stunde [Bül 95]), eingefroren in einen Festkörper bleibt ein Zerfall allerdings aus und mit EHBA präparierte Proben bleiben unter Flüssigstickstoff-Kühlung viele Jahre DNP-fähig. Seit etwas mehr als 10 Jahren liegt EHBA auch in vollständig perdeuterierter Form als EHBA-Cr(V)- d_{22} (im weiteren kurz EDBA⁶ genannt) vor [Kru 90]. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der genannten chemischen Radikale finden sich in Tabelle (4.3).

⁶Diese Bezeichnung ist im Handel üblich für den Komplex $C_{10}H_{20}N_2O_4$, wird im folgenden aber dennoch benutzt, da sie sich im Bereich des Polarisierten Targets eingebürgert hat.

4.3 Präparation

4.3.1 Chemische Dotierung

Folgende drei Schritte sind für die Präparation des Targetmaterials notwendig:

- Desoxygenieren des Butanol (ggf. auch des Wassers)
- Einmischen der Radikale
- (Struktur- und) Formgebung durch Einfrieren in Flüssigstickstoff

Erster Schritt der Targetpräparation ist das Desoxygenieren des Butanols. Dazu wird reines Stickstoffgas (Reinheitsgrad 99.99 %) für etwa 10 min bis 15 min durch die Flüssigkeit geleitet⁷, um gelösten Sauerstoff zu entfernen. Sauerstoff ist paramagnetisch und kann sich ungünstig auf die Relaxationszeiten der polarisierten Probe auswirken [Man 69].

Im zweiten Schritt werden die Radikale in das Butanol eingemischt. Porphyrexid ist in Butanol nur sehr bedingt löslich und erfordert als Lösungsmittel Wasser (dieses sollte ebenso wie das Butanol durch Stickstoffgas desoxygeniert werden). Die Beimengung kann auf zwei Arten erfolgen: entweder wird die erforderliche Menge Wasser dem Butanol zugegeben und das Radikal anschließend in dieser Mischung aufgelöst, oder es wird zunächst das Radikal in das Wasser eingemischt und diese Lösung dem Butanol zugesetzt⁸. TEMPO und EDDB benötigen kein zusätzliches Lösungsmittel und können direkt in das Butanol eingemischt werden.

Anschließend wird die Lösung für mehrere Minuten geschüttelt, um das zugesetzte Radikal vollständig zu lösen. Dieser Prozess kann durch vorsichtiges Aufwärmen der Lösung auf Temperaturen von 35 °C (TEMPO) bis 50 °C (Porphyrexid) beschleunigt werden. Eventuell ungelöste Kristalle sollten durch Filtration aus der Lösung entfernt werden.

Die Zusammensetzung der unterschiedlich dotierten Proben, die im Rahmen dieser Arbeit vermessen wurden, sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Im letzten Schritt des Präparationsverfahrens wird die Lösung eingefroren. Je nach Verwendungszweck kann das Material zu einem Block gefroren werden, oder in Kügelchen mit Durchmessern von 1 mm bis 2.5 mm.

Das Blocktarget liefert den maximal möglichen Füllfaktor des Targetcontainers. Für Kügelchen beträgt die Raumausfüllung bei dichtester Packung theoretisch maximal 74 %, experimentell werden aber nur etwa 64 % erreicht [Roh].

Im Hinblick auf Strahlexperimente muss ein Kompromiss gefunden werden zwischen der einerseits höheren Luminosität eines Blocktargets und der besseren Kühleigenschaften des Kügelchentargets. Herstellung und Einsatz eines Butanol-Blocktargets ist beschrieben

⁷Wegen des hohen Preises von deuteriertem Butanol sollte dieser Prozess nicht zu lange durchgeführt werden, da die Verdunstungsrate beim Desoxygenieren stark ansteigt.

⁸Eine Vergleichsmessung zwischen zwei Porphyrexid-dotierten H-Butanolproben, die nach der einen bzw. der anderen Methode präpariert wurden, brachte keine signifikanten Unterschiede in den Polarisatoneigenschaften.

Material	Zusammensetzung [%]			Dilution- faktor [%]	Spindichte [$10^{19} \text{ e}^-/\text{g}$]	Färbung
	DBu	Radikal	D ₂ O			
EDBA-DBu	91.4	4.0	4.6	23.14	6.153	dkl.-violett
Porphyrexid-DBu	94.5	0.5	5.0	23.54	2.133	tief-rot
TEMPO-DBu	99.5	0.5	–	23.69	1.927	rötlich-gelb

Tabelle 4.4: Zusammensetzung der chemisch dotierten Proben. Die angegebenen Prozentwerte beziehen sich auf die Masse.

in [Plü 97]. Für die vorliegende Arbeit wurde ausschließlich die Kügelchenform gewählt, weil sie neben der einfacheren Herstellung auch den Vorteil bietet in den verschiedenen großen Targetcontainern der beiden Bochumer Kryostate eingesetzt werden zu können. Darüberhinaus wird durch Umspülen der einzelnen Kügelchen mit Flüssighelium die durch die eingestrahlten Mikrowellen eingebrachte Wärme besser weggekühlt, das gesamte Target weist damit eine gleichmäßigere Temperatur auf.

Zur Herstellung der Kügelchen wird die Butanol-Radikal(-Wasser)-Mischung mit Hilfe einer Spritze in flüssigen Stickstoff getropft. Hierbei stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung: das Material kann direkt in den Stickstoff getropft werden, oder einem Flüssigstickstoffstrom, der durch eine Glashelix läuft, zugesetzt werden. Bei ersterer Methode ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeitsoberfläche glatt ist. Die auf diese Oberfläche gebrachten Butanoltropfen nehmen Kugelgestalt an, frieren innerhalb von 6 s bis 8 s (abhängig von ihrer Größe) und sinken in den Stickstoff ein, wenn die Oberfläche gestört wird. Sinken die Kugeln vorher ein, so treten Gaseinschlüsse auf oder die Kügelchen bersten. Diese Methode liefert Kügelchen von gleichartiger Form und glasig-amorpher Struktur, kann aber nur bedingt für die Fertigung größerer Mengen angewandt werden⁹.

Zur Herstellung größerer Mengen Targetmaterials wird das Butanol in einen Flüssigstickstoffstrom getropft, der eine Flüssigstickstoff-gekühlte Glasspirale durchfließt. Am unteren Ende der Glasspirale befindet sich ein in Flüssigstickstoff stehender Auffangbehälter für die Butanolkügelchen (vgl. Abb. (4.3)). Nach dieser Methode können mit einer Frequenz von etwa 1 s^{-1} die Kügelchen getropft werden. Auf ihren Weg durch die Glashelix formen sich die Kügelchen von glasig amorpher Struktur.

Nachteil dieser Methode ist, dass die gefrorenen Kügelchen kleine Einschlüsse, vermutlich Stickstoffgas, enthalten, die den Dilutionfaktor herabsetzen. Für die Laboruntersuchungen der Polarisationsseigenschaften stellt dies kein Problem dar, da die Dichte des Targets nicht einspielt. Bei Strahlexperimenten allerdings wird die Luminosität durch die geringere Dichte abhängig von der Größe der Einschlüsse etwas kleiner.

Bei beiden Methoden kann die Größe der Kügelchen durch Änderung des Kanülendurchmessers der Spritze variiert werden.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurde die eine wie die andere Präparationsmethode benutzt, abhängig von der Menge des benötigten Materials. Die Durchmesser der Kügelchen betragen für alle präparierten Proben 1.8 mm bis 2.2 mm.

⁹Eine nach dieser Methode arbeitende Apparatur zur Herstellung größerer Mengen Targetmaterials ist beschrieben in [Ash 76].

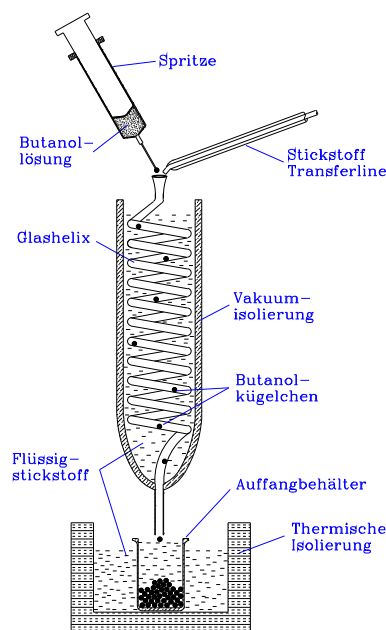


Abbildung 4.3: Glaswendel zur Herstellung der Butanolkugeln.

Sehr wichtig im Hinblick auf gute Polarisationsseigenschaften des Materials ist die Erzeugung des glasartigen Zustandes. Nach Messungen von Takala und Niinikoski verhindert die Glasformation die Clusterung der zugesetzten paramagnetischen Moleküle und damit einhergehend eine Verminderung der erreichbaren Maximalpolarisation sowie eine Zunahme der Spin-Gitter-Relaxation [TN 90].

Die glasige Erstarrung wird durch die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt; ist diese hoch genug wird die Bildung einer kristallinen Phase effektiv unterdrückt. Die Bildung der Wasserstoffbrücken im Butanol begünstigt die Glasformation, da eine Umordnung der Moleküle zur kristallinen Struktur behindert wird. Eine hohe Viskosität der Lösung verhindert ebenfalls eine Kristallisation und die Fehlordnung der flüssigen Phase bleibt im festen Zustand weitgehend erhalten. Die Viskosität kann durch Beimengung von etwa 2.5 %–6.5 % Wasser soweit erhöht werden, dass sich einerseits Gläser mit guten Polarisationsseigenschaften bilden, andererseits eine Devitrifikation des gefrorenen Materials bei Erwärmung ausbleibt. Kalorimetrische Messungen, die in diesem Zusammenhang von [TN 90] durchgeführt wurden, zeigen dies für EHBA-dotierte Butanolproben eindeutig. Polarisationsmessungen an einerseits mit TEMPO, andererseits mit Porphyrexid dotierten H-Butanolproben kommen zu demselben Ergebnis. Während die TEMPO-dotierte Probe ihre Polarisationsfähigkeit nach Aufwärmen auf etwa 160 K verlor, zeigte das Porphyrexid-dotierte Material keine diesbezüglichen Einbußen. Nach Verflüssigung und Wieder-Einfrieren der Proben war auch das TEMPO-dotierte Material wieder voll polarisationsfähig [Zaw 98], so dass der Grund für dieses Verhalten in der Wasserzugabe bei der Porphyrexid-dotierten Probe zu suchen ist.

Optisch ist die amorphe Struktur des gefrorenen Materials durch ein glasig-durchsichtiges Aussehen gekennzeichnet, während Kristallisation das Material opak erscheinen lässt. Auf diese Weise kann das präparierte Material vorsortiert werden, noch bevor eine zeitaufwändige Polarisationsmessungen im Kryostaten durchgeführt wird.

4.3.2 Strahlendotierung

Bei dieser Art der Dotierung werden die Radikale im Material selbst erzeugt. Setzt man das Material ionisierender Strahlung aus, so können infolge atomarer bzw. molekularer Anregungs- und Ionisationsprozesse paramagnetische Zentren einerseits durch Einfang freier Elektronen, andererseits durch Auflösung einer chemischer Bindungen entstehen. Einzelheiten hierzu finden sich in Kapitel 7.1.

Die hier untersuchten Proben wurden unter flüssigem Argon bei einer Temperatur von 90 K mit 20 MeV-Elektronen dotiert. Die Bestrahlung fand statt am Einschusslinac der Bonner Beschleunigungsanlage ELSA unter Verwendung eines Gaskühler-Bestrahlungskryostaten. Dieser Kryostat ist eigentlich nur für den Temperaturbereich bis hinab zu 120 K ausgelegt [Mei97], um aber dennoch bei tiefen Temperaturen arbeiten zu können, wurde ein spezieller Einsatz benutzt, der mit Flüssigargon gefüllt werden und in den Bestrahlungsbereich eingesetzt werden konnte.

Das Butanol wurde, wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben (natürlich ohne Zusatz der chemischen Radikale) in Kügelchenform gefroren und in kleine Säckchen gefüllt¹⁰. Die Säckchen dienten der Vereinfachung der Handhabung und machten es möglich, unterschiedliche Proben in einer Sitzung zu bestrahlen. Sie dienen gleichzeitig auch als platzsparendes Behältnis für die Lagerung des bestrahlten Materials im Probendewar.

Für die Bestrahlung wurden die Proben in den Flüssigargon-Einsatz gebracht, was zu leichten Schwierigkeiten bei der Platzierung führte, da es vorkommen konnte, dass sich die Säckchen nicht exakt im Strahlfleckbereich befanden und das Material damit nicht die volle Intensität des Elektronenstrahls sah.

Es wurden D-Butanolproben mit und ohne Zusatz von schwerem Wasser bei verschiedenen Expositionszeiten bestrahlt, um unterschiedliche Radikalkonzentrationen zu erzeugen. Desweiteren wurde zur Überprüfung der EST-Theorie an dem strahlendotiertem Material eine teildeuterierte Butanolprobe präpariert, sowie für Vergleichsmessungen auch ¹H-Butanol.

Die Radikaldichte wurde dabei mit Hilfe der Elektronenspinresonanz bestimmt. Die Fläche unter dem vom ESR-Spektrometer gelieferten Absorptionssignal ist proportional zur Konzentration der paramagnetischen Zentren. Da die Größe dieser Fläche auch von apparativen Parametern abhängt, ist für eine Absolutbestimmung der Radikaldichte die Kalibration gegen eine Probe bekannter Spindichte notwendig. Im vorliegenden Fall wurde zu diesem Zweck mit TEMPO dotiertes D-Butanol präpariert, dessen Spindichte sich aus der Einwaage des Radikals errechnen lässt und zu einem Wert von $(2.0575 \pm 0.2286) \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{g}$ führte. Von dieser Mischung wurden 15 Proben gezogen und zur Bestimmung der Streuung jeweils 7 mal vermessen, was einen Mittelwert mit Standardabweichung von $(101.23 \pm 13.07) \text{ FE}$ ergab. Aus diesem Wert folgt der Kalibrationsfaktor zu:

$$2.0325 \cdot 10^{17} \frac{\text{e}^-/\text{g}}{\text{FE}} .$$

¹⁰Die Säckchen bestehen aus handelsüblichem Gardinstoff, vermutlich ein Polyestergewebe.

Nr.	Probe	Exposition [s]	ESR-FE	Spindichte [$10^{19} \text{ e}^- / \text{g}$]
1	DBu	120	46.38 ± 5.72	0.96 ± 0.12
2	DBu + 5 % D_2O	120	50.45 ± 6.90	1.05 ± 0.14
3	DBu	600	101.20 ± 14.61	2.10 ± 0.30
4	DBu + 5 % D_2O	600	107.89 ± 15.43	2.24 ± 0.32
5	DBu	300	93.49 ± 11.91	1.94 ± 0.25
12	HBu	90		
13	HBu + 5 % H_2O	600		
15	$\text{C}_4\text{D}_9\text{OH}$		69.94 ± 10.26	1.45 ± 0.21
	TEMPO-DBu		99.21 ± 11.03	2.06 ± 0.23

Tabelle 4.5: *Expositionszeiten und erzeugte Radikaldichte der strahlendotierten Proben. Zum Vergleich ist der Wert der Kalibrationsprobe (TEMPO-DBu) mit angegeben.*

Die Messung der strahlendotierten Proben erfolgte analog; es wurden je 7 Stichproben gezogen, die jeweils 7 mal vermessen wurden. Mit Hilfe des Kalibrationsfaktors errechnen sich aus den erhaltenen Werten die in Tabelle 4.5 aufgeführten Radikaldichten. Die angegebenen Fehler folgen aus der Statistik der Einzelmessungen und der Fehlerfortpflanzung durch die Kalibration.

Die Bestrahlung der Proben 1+2 und 3+4 erfolgte jeweils gleichzeitig. Augenfällig ist, dass die Konzentration der paramagnetischen Zentren nicht mit der Bestrahlungszeit skaliert. Grund hierfür ist vermutlich eine unterschiedliche Positionierung der Proben während der Exposition und damit eine nicht vergleichbare Ausleuchtung des Materials durch den Elektronenstrahl. Inwieweit möglicherweise Sättigungseffekte bei der Erzeugung der Radikale auftreten, lässt sich aufgrund der wenigen Daten nicht sagen.

Das intensive Elektronenbombardement führt zu einer Färbung des Butanols abhängig von der Dauer der Bestrahlung. Die schwach bestrahlten Proben weisen eine hell-violette, die lang bestrahlten eine tief-violett bis schwarze Färbung auf, wobei nicht alle Kügelchen einer Charge gleich intensiv gefärbt wurden. Neben sehr dunklen traten auch helle Kügelchen auf, was vermuten lässt, dass die Bestrahlung nicht homogen über den gesamten Probenbereich verlief.

Kapitel 5

Nachweis dynamischer Nukleonenpolarisation

5.1 Allgemeines

Die Messung der Polarisation erfolgt über das kernmagnetische Resonanzverfahren (NMR¹). Dazu wird senkrecht zum Polarisationsfeld eine Spule um das Material gebracht. Strahlt man über diese Spule ein schwaches Hochfrequenzfeld nahe der Kernlarmorfrequenz mit ω ein, werden die Besetzungszahlen der Zeemanniveaus durch Umlappen einiger Spins geändert. Das Messprinzip der NMR ist, die Reaktion der elektrischen Eigenschaften des Material-Spulensystems auf diese Änderung zu bestimmen. Dazu wird seriell zur Spule ein Kondensator geschaltet, so dass sich ein Schwingkreis ergibt. Die Änderung der Besetzungszahlen im Material führt zu einer Änderung der makroskopischen Magnetisierung und kann beschrieben werden durch eine komplexe Suszeptibilität

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) . \quad (5.1)$$

Die beiden Summanden stehen dabei im Zusammenhang mit dem dispersiven ($\chi'(\omega)$) bzw. dem absorptiven Anteil ($\chi''(\omega)$) des detektierten Signals [Rei 94].

Die Magnetisierung des Materials führt auch zu einer Änderung der Induktivität $L(\omega)$ und Impedanz $Z(\omega)$ der Spule:

$$\begin{aligned} L(\omega) &= L_0(1 + 4\pi\eta\chi(\omega)) \\ \Rightarrow \quad Z(\omega) &= \underbrace{R + i\omega L_0 \cdot 4\pi\eta\chi''(\omega)}_{Z_R} + \underbrace{i\omega L_0(1 + 4\pi\eta\chi'(\omega))}_{Z_L} , \end{aligned}$$

wobei L_0 = Induktivität der leeren Spule, η = Füllfaktor, abhängig vom Spulenvolumen und dessen Auffüllung mit Material² und R = Ohmscher Widerstand der Spule.

¹Nuclear Magnetic Resonance

²Beschreibt die Kopplung zwischen Material und Spule.

Das bedeutet, χ'' trägt zum ohmschen Widerstand bei, während χ' den induktiven Widerstand ändert.

Die Güte des Schwingkreises wird also insgesamt beeinflusst. Durch Änderung des Ohmschen Widerstandes kommt es zu einem mittleren Leistungsverlust $\overline{P}$ in der stromdurchflossenen Spule, der als Spannungsänderung detektiert werden kann.

$$\overline{P} = \frac{1}{2} I_0^2 (Z_R - R) = \frac{1}{2} I_0^2 \omega L_0 \cdot 4\pi\eta\chi''(\omega) \propto \chi''(\omega) \quad (5.2)$$

mit I_0 = Spulenstrom.

Wegen der Proportionalität zwischen χ'' und der makroskopischen Magnetisierung, ist der Leistungsverlust zurückzuführen auf eine Änderung der Besetzung der Kernzeemanniveaus und damit der Polarisation des Materials. Der Proportionalitätsfaktor beinhaltet sowohl Abhängigkeiten vom Nukleonensystem selbst, als auch apparative Einflüsse und muss für jede Messung durch Kalibration gewonnen werden. Diese so genannte TE-Kalibration ist Gegenstand des Abschnittes 5.3.

Für die Detektierung kleiner Signale bedient man sich der 'Signal-Average' Methode, bei der der abzufahrende Frequenzbereich in Kanäle unterteilt wird. Das Frequenzband wird n -mal durchfahren ('n-Sweeps') und die Signale der entsprechenden Kanäle aufaddiert. Die Signalhöhe wächst dadurch um den Faktor n , das statistische Rauschen nur um den Faktor $\sqrt{n}$, so dass man eine Nettoverbesserung des S/R-Verhältnisses um $\sqrt{n}$ bekommt. Systematische Fehler, die auf apparative Einflüsse zurückgehen, werden dadurch minimiert, dass mit derselben Sweepzahl, mit der das Resonanzsignal detektiert wird, außerhalb der Resonanz ein Signal genommen und von dem Resonanzsignal subtrahiert wird ('Abzug'). Weitere Ausführungen hierzu und zu technischen Einzelheiten der NMR-Apparatur finden sich in [Rei 94].

5.2 Resonanzsignalform von Deuteronen im Butanol

Bringt man Deuteronen mit ihrem Kernspin $I=1$ in ein externes Magnetfeld, so führt die Zeemanaufspaltung zu einer Aufhebung der Energieentartung und abhängig von der magnetischen Quantenzahl $m = -1, 0, 1$ stellen sich drei äquidistante Energieniveaus $|m\rangle$ ein. Die Frequenzen für die Übergänge $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ und $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ wären gleich und in der Kernresonanzspektroskopie führe dies zu einer einzigen Resonanzlinie.

Im chemisch gebundenen Zustand des Butanolköls allerdings existieren elektrische Feldgradienten am Kernort, die annähernd entlang der C-D- und O-D-Bindungsachse lokalisiert sind. Die Wechselwirkung dieser Feldgradienten mit dem Quadrupolmoment des Deuterons führt zu einer Verschiebung der Zeemanniveaus (vgl. Abb. 5.1). Wenn der Feldgradient axialsymmetrisch bezüglich der Bindungsrichtung ist, stellt sich die Energie des m -entsprechenden Niveaus wie folgt dar:

$$E_m = -\hbar\omega_0 m + \hbar\omega_q (3 \cdot \cos^2 \Theta - 1) (3m^2 - I(I+1)) , \quad (5.3)$$

wobei der erste Summand die Energie des ungestörten Zeemanniveaus und der zweite die Quadrupolwechselwirkungsenergie darstellt. Für ω_q gilt $\hbar\omega_q = \frac{1}{8} eQ \cdot eq$ mit eQ dem

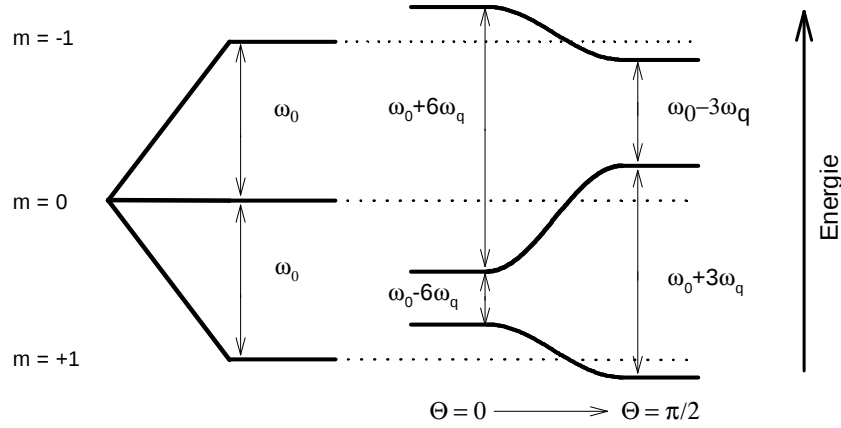


Abbildung 5.1: *Energieniveaus des Deuteronenspinsystems im externen Magnetfeld, links ohne, rechts mit Berücksichtigung der Quadrupolwechselwirkung.*

Quadrupolmoment und $eq = \partial^2 \Phi / \partial z^2$ dem elektrischen Feldgradienten. Θ ist der Winkel zwischen dem externen Magnetfeld und der Richtung des elektrischen Feldgradienten.

Die Resonanzfrequenzen ω_+ und ω_- , die zum positiven Übergang $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ bzw. zum negativen $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ gehören, sind:

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \mp 3\omega_q(3\cos^2 \Theta - 1) \quad (5.4)$$

und genügen wegen $0 \leq \cos \Theta \leq 1$ der Bedingung

$$\begin{aligned} \omega_0 + 6\omega_q &\leq \omega_+ \leq \omega_0 + 3\omega_q \\ \omega_0 + 6\omega_q &\geq \omega_- \geq \omega_0 - 3\omega_q, \end{aligned}$$

wobei jeweils die rechte Seite der Ungleichung für $\Theta = \pi/2$, die linke für $\Theta = 0$ gilt.

Üblicherweise werden die benutzten Butanolproben amorph gefroren (siehe Kapitel 4.2), was über makroskopische Bereiche zu einer Gleichverteilung der O-D- und C-D-Bindungen und damit der elektrischen Feldgradienten führt. Wird ein bestimmter Frequenzbereich von der NMR abgetastet, so finden sich für jede Frequenz des NMR-Fensters Zustände, die aufgrund des passenden Winkels Θ die Resonanzbedingung 5.4 erfüllen und im Spektrum eine Linie erzeugen.

Die Intensität der Resonanzlinien, die sich aus vielen dieser Einzellinien aufbauen ist proportional zur deren Anzahl, die – wegen der räumlichen Isotropie der Feldgradienten – nur von der Dichte $\frac{dN}{d\Omega}$ der C-D- und O-D-Bindungen pro Winkелеlement abhängig sein kann.

Isotropie bedeutet

$$\frac{dN}{d\Omega} = \text{const.} \quad \text{mit} \quad d\Omega = \sin \Theta d\Theta.$$

Damit gilt die Proportionalität

$$\frac{dN}{d\Theta} \propto \sin \Theta .$$

Das heißt, die Linienintensität weist bei $\Theta = \pi/2$ ein Maximum auf und verschwindet für $\Theta = 0$.

Für das Deuteronenresonanzsignal bedeutet das, dass für die Frequenzen

$$\omega_+ = \omega_0 - 3\omega_q \quad \text{und} \quad \omega_- = \omega_0 + 3\omega_q \quad (5.5)$$

Intensitätsmaxima auftreten, die einen Abstand von $6\omega_q$ haben³.

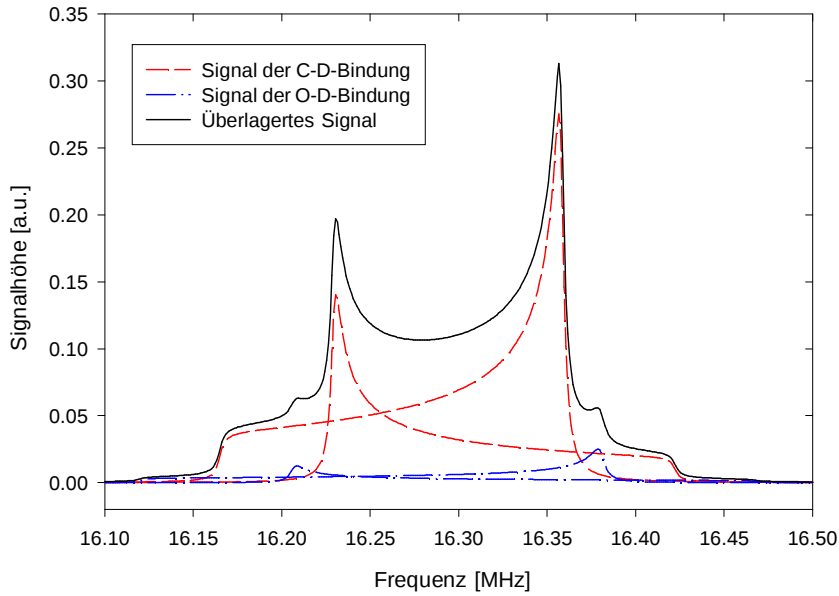


Abbildung 5.2: Zusammensetzung des Deuteronensignals aus den Beiträgen der C-D- und O-D-Bindung.

Das Gesamtsignal baut sich aus den beiden Signalteilen auf, die zum Übergang $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ bzw. $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ gehören (vgl. Abb. 5.2). Die Resonanzlinie zum Übergang $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ startet für Winkel $\Theta = 0$ mit $\omega_- = \omega_0 - 6\omega_q$ und einer korrespondierenden Intensität I_- , nimmt an Intensität bis um Maximum bei $\Theta = \pi/2$ ($\omega_- = \omega_0 + 3\omega_q$) zu und endet hier in einem Peak.

Der Übergang $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ produziert ein vergleichbares Resonanzsignal, das allerdings bei $\omega_+ = \omega_0 - 3\omega_q$ stark gepeakt startet und mit zunehmender Frequenz (zunehmendem Winkel) kleiner wird, um bei $\omega_+ = \omega_0 + 6\omega_q$ ($\Theta = 0$) mit endlicher Intensität I_+ abzubrechen.

³Gleichung (5.5) gibt eine einfache Möglichkeit, die Quadrupolkopplungsstärke aus dem detektierten Signal durch Messung des Peakabstandes abzuschätzen. Eine exakte Bestimmung ist auf diese Weise aber nicht möglich, da dipolare Effekte die Peaks zusammenrücken lassen [Dul 96] und somit der Wert für ω_q unterschätzt wird.

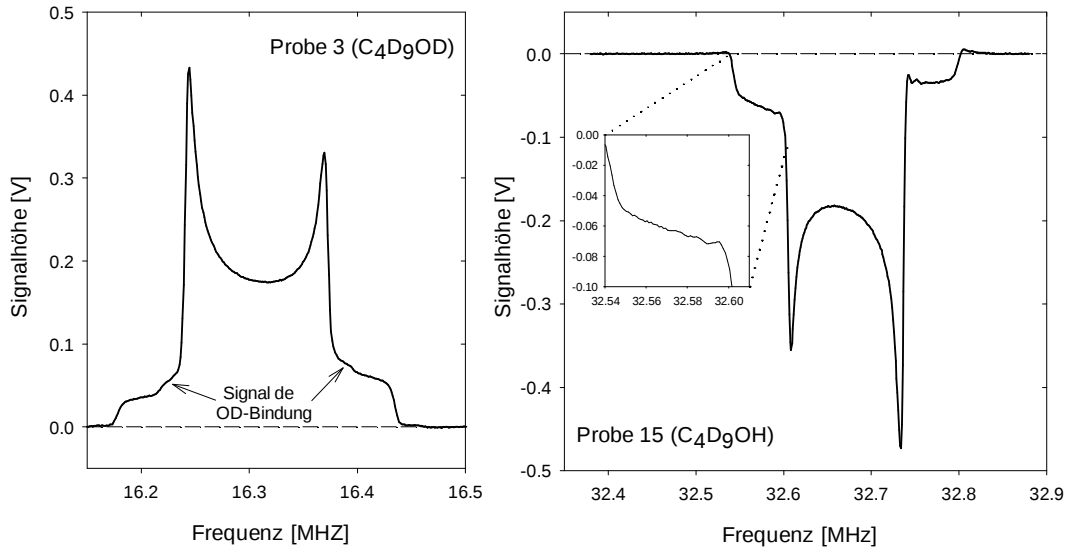


Abbildung 5.3: Deuteronensignale mit und ohne Beitrag der O-D-Bindung (unterschiedliche Polarisationsrichtungen). Die Struktur in der rechten Schulter des rechten Signals hat apparative Ursachen.

Die im Butanolmolekül auftretenden O-D-Bindung hat gegenüber den C-D-Bindungen einen um etwa 10% größeren Wert für den elektrischen Feldgradienten [Kad 75]. Das bedeutet, die Energieniveaus der Deuteronen aus dieser Bindung spalten gemäß Gl.(5.3) entsprechend höher auf, was zu größeren Übergangsfrequenzen $\omega_{\pm}$ und damit größerem Abstand der Intensitätsmaxima führt. Das Verhältnis der O-D- zu der C-D-Bindungen beträgt für das Butanol 1 : 9, entsprechend ist die Intensität des Signals aus der O-D-Bindung mit diesen Faktor unterdrückt. Die Form der Resonanzlinie bleibt aber die gleiche wie im Falle der C-D-Bindung, da die dafür verantwortlichen Mechanismen gleichen Ursprungs sind.

Das gesamte Deuteronenresonanzsignal stellt sich aus der Überlagerung der C-D- und O-D-Resonanzsignale dar. In Abb. 5.3 ist ein dynamisch polarisiertes Signal dargestellt, in dem die Beiträge beider Bindungen erkennbar sind. Dominiert wird dieses Signal von dem Beitrag der C-D-Bindungen, der der O-D-Bindung ist nur deshalb erkennbar, weil ihr Peakabstand so groß ist, dass sie als Struktur in den Flanken sichtbar wird.

Zur Überprüfung der EST-Theorie an strahlendotiertem Material wurde eine teildeuterte Butanolprobe, C_4D_9OH , polarisiert (vgl. Kapitel 8.5). Das dynamische Signal dieser Probe sollte nach dem oben gesagten nur Resonanzlinienbeiträge aus den C-D-Bindungen haben und damit keine weitere Struktur in den Seiten aufweisen. Im rechten Teil der Abb. 5.3 ist ein dynamisches Signal dieser Probe dargestellt und man erkennt deutlich, dass es keinen Hinweis auf ein unterlagertes Signal gibt. Beide in der Abb. 5.3 dargestellten Signale stammen von strahlendotierten Proben und unterscheiden sich nur in der Hydroxylgruppe des Moleküls, d.h. der Unterschied in den Resonanzstrukturen ist ebenfalls hierauf zurückzuführen, so dass die im linken Signal auftretenden Strukturen tatsächlich von den Beiträgen der O-D-Bindung herrühren.

5.3 TE-Methode

Im thermischen Gleichgewicht (TE⁴) kann bei definierter Temperatur und Magnetfeldstärke aus der Boltzmannverteilung Gl.(2.3) die natürliche Polarisation mit Hilfe der Brillouin-funktion (siehe Kapitel 2) bestimmt werden.

Wegen der Quadrupolwechselwirkung ist die TE-Polarisation ebenfalls abhängig vom Winkel Θ , allerdings kann eine Korrektur wegen der geringen Stärke der Wechselwirkung im Butanol von $\omega_q/\omega_0 \approx 10^{-3}$ [Dul 96] vernachlässigt werden. Die Fläche unter dem NMR-Absorptionssignal ist ein Maß für die Polarisation und kann somit auf die TE-Flächeneinheiten A_{TE} kalibriert werden.

$$P_{TE} = \frac{4 \tanh \frac{g\mu B}{2kT}}{3 + \tanh^2 \frac{g\mu B}{2kT}} = C \cdot \int_{\omega_1}^{\omega_2} \mathcal{S}(\omega) d\omega \propto A_{TE} \quad (5.6)$$

$\mathcal{S}(\omega)$ ist dabei die Differenz des von der NMR detektierten Resonanzsignals $\mathcal{S}_R(\omega)$ und dem so genannten Abzugssignal $\mathcal{S}_A(\omega)$. Letzteres gewinnt man, indem das Polarisationsfeld um etwa 10 % reduziert und ein Signal aufgenommen wird. Durch die Erniedrigung des Magnetfeldes ist die NMR nicht mehr in Resonanz mit dem Spinsystem und es ergibt sich ein Signal, welches NMR-eigene (im wesentlichen frequenzabhängige) Fehlerfaktoren beinhaltet. Die Subtraktion dieses Signals von dem Resonanzsignal führt dazu, dass diese Art der Fehler im Differenzsignal nicht mehr auftauchen.

Die Integrationsgrenzen müssen dabei so gewählt werden, dass eine möglichst fehlerfreie Bestimmung der Fläche unterhalb des Signals möglich ist und sind damit abhängig von der Breite des Resonanzsignals. Für D-Butanol beträgt diese etwa 260 kHz, außerhalb dieses Bereiches wird nur noch eine Grundlinie detektiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Polarisationsmessungen an diesem Material eine NMR-Fenster-Breite von 500 kHz, d.h. ein Sweepbereich von ± 250 kHz um die Resonanzfrequenz ω_0 gewählt.

Die Polarisation des dynamischen Signals ergibt sich mit Gl.(5.6) in einfacher Weise aus dem Verhältnis der gemessenen Signalfächeneinheiten (A_{dyn}) zu den kalibrierten TE-Flächeneinheiten:

$$\begin{aligned} P_{dyn} &= C \cdot \int_{\omega_1}^{\omega_2} \mathcal{S}_{dyn}(\omega) d\omega = \frac{P_{TE}}{\int_{\omega_1}^{\omega_2} \mathcal{S}(\omega) d\omega} \cdot \int_{\omega_u}^{\omega_o} \mathcal{S}_{dyn}(\omega) d\omega \\ \Rightarrow P_{dyn} &= P_{TE} \cdot \frac{A_{dyn}}{A_{TE}} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Die beschriebene Kalibration wird ausgeführt bei Temperaturen um 1 K, in dem die Zeiten für den Aufbau des TE-Signals im Minutenbereich liegen. Um einen möglichst geringen statistischen Fehler zu bekommen, werden viele Signale mit hohen Sweepzahlen (1000 bis 2000) aufgenommen und deren Mittelwert zur Bestimmung des Kalibrationsfaktors in Gl.(5.6) benutzt.

Wegen der großen Breite des Deuteronensignals im Butanol von 260 kHz verglichen mit

⁴Thermal Equilibrium

einem Protonensignal (etwa 60 kHz) und der um einen Faktor 5 geringeren natürlichen Polarisation bei 1 K , ist die Signalhöhe des Deuteronensignals um einen Faktor von mehr als 20 geringer als im Fall des Protonennachweises⁵. Damit verbunden ist ein entsprechend schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis, so dass die Sensitivität des Detektorsystems erhöht werden muss. Für die Messungen im ^4He -Kryostaten wurde daher ein Targetcontainer mit innenliegender 10windiger Spule benutzt. Ein mit diesem System aufgenommenes TE-Signal ist in Abb. 5.4 dargestellt. Die Messung im Dilutionkryostaten konnte nur mit einer sattelförmigen Anordnung der Spule (6 Windungen) durchgeführt werden, da das Magnetfeld parallel zur Kryostatachse verläuft und eine senkrecht dazu angebrachte Spule hoher Windungszahl aufgrund der geringen Abstände zwischen den einzelnen Windungen ($< 1\text{ mm}$) für die benutzen Mikrowellen nicht mehr passierbar gewesen wäre (Wellenlänge 2.1 mm bis etwa 5.4 mm). Dieses Problem taucht beim ^4He -Kryostaten nicht auf, da der zugehörige C-Magnet ein Feld senkrecht zur Kryostatachse bereitstellt, somit die NMR-Spule parallel zur Achse in Richtung der Mikrowelleneinstrahlung angebracht werden konnte. Der Nachweis eines TE-Signals mit der Sattelspule war wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses leider nicht möglich.

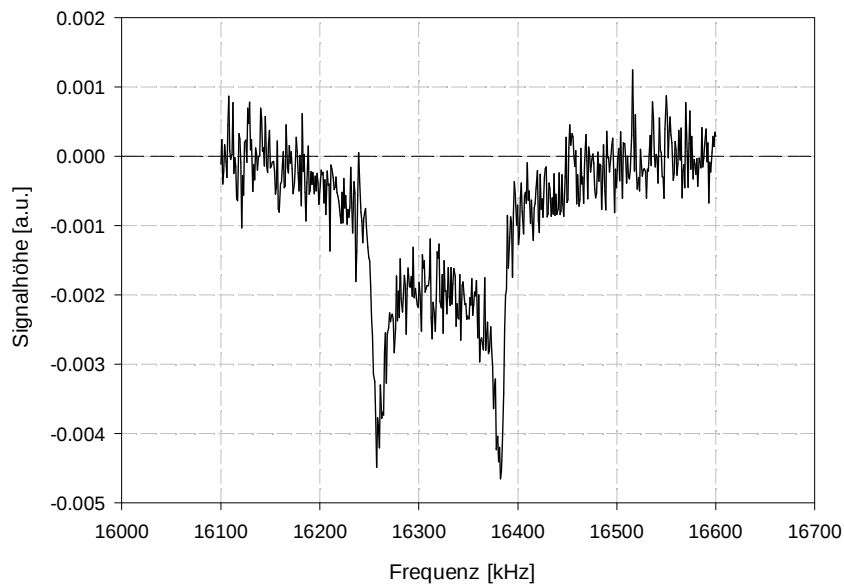


Abbildung 5.4: Natürliches Signal von *D*-Butanol.

Die bei der TE-Methode auftretenden Fehler können einerseits in der Bestimmung der TE-Temperatur und des Magnetfeldes liegen, andererseits statistischer Natur durch die Mittelwertbildung der TE-Flächeneinheiten sein. Letztere Fehlerquelle kann prinzipiell durch Aufnahme entsprechend vieler Signale beliebig klein gehalten werden. Der Fehler bei der Feldwertbestimmung kann durch die hohe Präzision, mit der sich aus der NMR-Frequenz das Feld errechnen lässt ($\Delta B/B \approx 10^{-4}$) vernachlässigt werden.

⁵Diese Abschätzung ist quantitativ nur richtig, wenn Deuteronen- wie Protonennachweis unter denselben NMR-Bedingungen stattfinden. Hier soll dieses Zahlenbeispiel nur die Schwierigkeit bei der Detektion von Deuteronensignalen verdeutlichen.

Als eine der beiden Hauptfehlerquelle bleibt damit die Temperaturmessung. Diese erfolgt im ^4He -Kryostaten über einen Kohlewiderstand, der gegen einen kommerziellen Germanium-Temperatursensor kalibriert wurde. Die Fehler, die sich aus der Kalibration ergeben liegen im Bereich von $\pm 1\%$. Die Temperaturkonstanz des Kryostaten während der Aufnahme der TE-Signale liegt bei etwa $\pm 1.5\%$, so dass sich ein Gesamtfehler von kleiner $\pm 2\%$ für die Temperaturbestimmung ergibt.

Die zweite Hauptfehlerquelle mit $\pm 4\%$ ist der statistische Fehler bei der Bestimmung der Fläche des natürlichen Signals. Andere Fehlerquellen liegen in der Nachweis- und Verstärkerelektronik und machen insgesamt einen Fehler von ca. $\pm 1.5\%$ aus. Die Einzelheiten hierzu finden sich in [Rei 94].

Insgesamt ergibt sich ein Fehler der nach der TE-Methode bestimmten dynamischen Polarisation von betragsmäßig kleiner als 5% .

5.4 Asymmetriemethode

Die Besetzung der Energieniveaus des im Magnetfeld befindlichen Deuterons ist boltzmannverteilt mit

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

wobei E_m die Energie des m -ten Niveaus ist und für die reinen (ungestörten) Zeemanniveaus

$$E_m = -\hbar\omega_0 \cdot m$$

mit $m = -1, 0, +1$ beträgt.

Der Einfluss der Quadrupolwechselwirkung (Gl.(5.3)) führt zu einem zusätzlichen Energieterm, der entsprechend auf die Besetzungszahlen wirkt. Unter dessen Berücksichtigung ergeben sich für die Besetzung der einzelnen Zustände

$$\begin{aligned} N_1 &= N \cdot \exp(\beta\hbar\omega_0 - \beta\hbar\omega_q \cdot (3\cos^2\Theta - 1)) \\ N_{-1} &= N \cdot \exp(-\beta\hbar\omega_0 - \beta\hbar\omega_q \cdot (3\cos^2\Theta - 1)) \\ N_0 &= N \cdot \exp(2\beta\hbar\omega_q \cdot (3\cos^2\Theta - 1)), \end{aligned} \quad (5.8)$$

wobei N eine Normierungskonstante ist und $\beta = (kT)^{-1}$ der Abkürzung wegen eingeführt wurde.

Das Verhältnis der Besetzungszahlen der äußeren Niveaus ist

$$\frac{N_1}{N_{-1}} = \exp(2\beta\hbar\omega_0) \stackrel{\text{def}}{=} r^2 \quad (5.9)$$

und definiert damit den so genannten Asymmetrieparameter r , auf dessen Bedeutung später eingegangen wird.

Nach Gl.(2.6) ist die Polarisation des Spin-1-Systems definiert als Besetzungszahldifferenz der äußeren Zeemanniveaus, normiert auf die Gesamtzahl der Spins

$$P_1 = \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} = \frac{4 \cdot \tanh \frac{g\mu B}{2kT}}{3 + \tanh^2 \frac{g\mu B}{2kT}}.$$

Mit

$$\begin{aligned}
 \frac{N_0}{N_{-1}} &= \exp(\beta \hbar \omega_0 + 3 \beta \hbar \omega_q (3 \cos^2 \Theta - 1)) \\
 &= r \cdot \exp(3 \beta \hbar \omega_q (3 \cos^2 \Theta - 1)) \\
 &= r \cdot \exp(3 \frac{\omega_q}{\omega_0} (\beta \hbar \omega_0 (3 \cos^2 \Theta - 1))) \\
 &= r^{1+3 \frac{\omega_q}{\omega_0} (3 \cos^2 \Theta - 1)}
 \end{aligned}$$

folgt damit für die Polarisation

$$P(r, \Theta) = \frac{r^2 - 1}{r^2 + 1 + r^{1+3 \frac{\omega_q}{\omega_0} (3 \cos^2 \Theta - 1)}} . \quad (5.10)$$

Für D-Butanol ist die Quadrupolwechselwirkung schwach, das Verhältnis ist $\omega_q/\omega_0 \approx 10^{-3}$, und es ergibt sich in erster Näherung die einfache θ -unabhängige Formel für die Polarisation

$$P = \frac{r^2 - 1}{r^2 + 1 + r} . \quad (5.11)$$

Die Übergangsintensitäten $I_{\pm}$ stellen sich ebenso als Funktion der Asymmetrie dar:

$$\begin{aligned}
 I_+ &\propto N_1 - n_0 \propto \left(r^2 - r^{1+3 \frac{\omega_q}{\omega_0} (3 \cos^2 \Theta - 1)} \right) \cdot \left(r^{1+\frac{\omega_q}{\omega_0} (3 \cos^2 \Theta - 1)} \right)^{-1} \\
 I_- &\propto N_0 - n_{-1} \propto \left(r^{1+3 \frac{\omega_q}{\omega_0} (3 \cos^2 \Theta - 1)} - 1 \right) \cdot \left(r^{1+\frac{\omega_q}{\omega_0} (3 \cos^2 \Theta - 1)} \right)^{-1} .
 \end{aligned}$$

Ihr Verhältnis ist

$$\frac{I_+}{I_-} = \frac{r^2 - r^{1+3 \frac{\omega_q}{\omega_0} (3 \cos^2 \Theta - 1)}}{r^{1+3 \frac{\omega_q}{\omega_0} (3 \cos^2 \Theta - 1)} - 1} , \quad (5.12)$$

was unter Vernachlässigung der schwachen Quadrupolwechselwirkung sich reduziert auf

$$\frac{I_+}{I_-} = \frac{r^2 - r}{r - 1} = r . \quad (5.13)$$

An dieser Stelle erkennt man, dass der Asymmetrieparameter r seinen Namen des Verhältnisses der Übergangsfrequenzen wegen trägt und ein Maß für die Überhöhung des einen gegenüber dem anderen Peak im Absorptionsspektrum darstellt.

Um die Polarisation über Gl.(5.11) berechnen zu können ist das Verhältnis der Übergangsintensitäten (5.12) bzw. (5.13) notwendig.

Die Übergangsintensitäten sind proportional zur Besetzungszahldifferenz des Niveaus zwischen denen der Übergang stattfindet. Jeder einzelne Übergang erzeugt einen additiven Beitrag zu entsprechenden Linie im Absorptionsspektrum, so dass die Linienhöhe im Resonanzsignal sich direkt aus der Anzahl dieser Übergänge und damit der Intensität $I_{\pm}$ ergibt. Das Intensitätsverhältnis (5.13) kann damit zur Polarisationsbestimmung durch das Verhältnis der Peakhöhen ersetzt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Peakhöhen nicht von

der Grundlinie des Signals aus gemessen werden, sondern in der in Abb. 5.5 dargestellten Weise. Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, baut sich das Deuteronensignal aus zwei Teilen auf, die jeweils in einem Peak enden. Der benachbarte Schulterbereich eines Peaks gehört also zum jeweils anderen Teilsignal und darf daher bei der Bestimmung der Übergangsintensität nicht berücksichtigt werden. Die Peakhöhe ergibt sich somit durch den Abstand zwischen der Spitze des einen und der im Schulterbereich angefitteten Verlaufsfunktion des anderen Peaks.

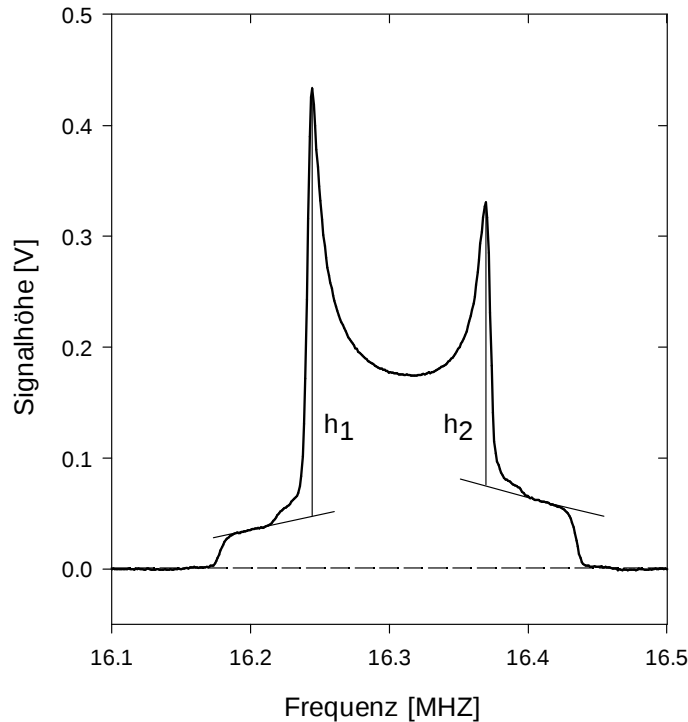


Abbildung 5.5: Deuteronensignal mit eingezeichneten Peakhöhen. Für eine erste Abschätzung der Polarisation aus dem Spitzenverhältnis kann der Schulterbereich wie eingezeichnet durch eine Gerade approximiert werden.

Diese Methode setzt voraus, dass die auszumessenden Signale im Gleichgewicht genommen wurden. Signale des Polarisationsaufbaus während der DNP weisen ein nicht der Polarisation entsprechendes Verhältnis der Peakhöhen auf.

Grundlegend für die Richtigkeit der Polarisationsbestimmung über die Asymmetriemethode ist außerdem die Annahme, dass die Polarisation homogen über die gesamte Probe verteilt ist. Existieren Inhomogenitäten, so führen die Beiträge höher polarisierter Bereiche zu einer entsprechenden Asymmetrie, die weniger stark polarisierten mit geringeren Peakhöhenunterschieden diesen überlagert, so dass das resultierende Signal die Asymmetrie der hoch polarisierten Bereiche aufweist. Das gesamte Signal wird in diesem Fall zwar kleiner sein, als ein Signal einer homogen hoch polarisierten Probe, aber das Peakhöhenverhältnis ist davon nicht betroffen und die daraus ermittelte Polarisation überschätzt den wahren Wert unter Umständen um mehrere Faktoren.

Dieses Problem tritt bei der TE-Methode nicht auf, da bei ihr das Signal integral ausgewertet wird und eventuell vorhandene Inhomogenitäten in der Polarisation korrekt berücksichtigt werden. Ein Vergleich der nach beiden Methoden bestimmten Polarisation ist in Abb. 5.6 zu sehen. Im Rahmen der Fehler stimmen die Ergebnisse überein, so dass davon ausgegangen werden kann, durch die DNP eine homogene Polarisation zu erzeugen, die auch nach der Asymmetriemethode korrekt berechnet werden kann.

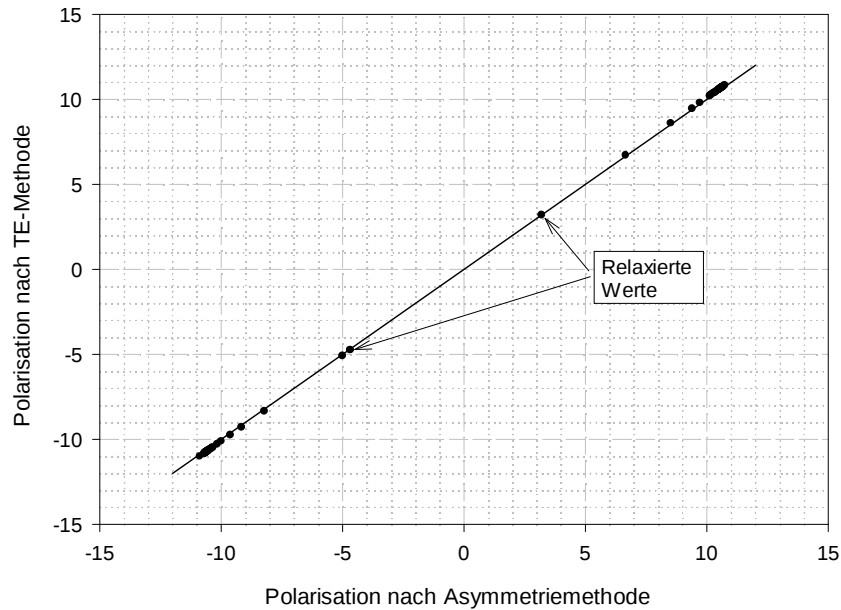


Abbildung 5.6: Vergleich zwischen TE- und Asymmetriemethode bei Messungen im Temperaturbereich von 1 K. Die gekennzeichneten Datenpunkte sind Werte des relaxierten Systems, aus denen mit hoher Genauigkeit die Abweichung beider Methoden bestimmt werden kann.

Für die im Dilutionkryostaten vermessenen Proben konnte aus den im Abschnitt 5.3 genannten Gründen kein TE-Signal genommen werden, so dass die Polarisation ausschließlich über die Asymmetriemethode berechnet wurde.

Dazu wurden die aufgenommenen Signale einer mathematischen Funktion angepasst und daraus die Peakhöhen ermittelt. Der Fit berücksichtigt unter anderem die Quadrupolwechselwirkung über ω_q , die dipolare Verbreiterung und die Asymmetrie in den elektrischen Feldgradienten, jeweils für die C-D- und O-D-Bindungen, sowie eine Reihe weiterer Faktoren, über die apparative und systematische Faktoren einfließen und die als Parameter angepasst werden können. Sehr ausführliches hierzu findet sich in [Dul 96].

Aus den so gewonnenen Peakasymmetrien wird die Polarisation berechnet und mit den gemessenen Flächeneinheiten ins Verhältnis gesetzt. Abb. 5.7 zeigt die Darstellung dieser beiden Größen gegeneinander. Um auch für kleiner Polarisationssignale und solche, die während des Polarisationsaufbaus genommen wurden, verlässliche Werte angeben zu können, wird aus der graphischen Darstellung ein Umrechnungsfaktor zwischen Asymmetrie und Flächeneinheiten durch lineare Regression gewonnen. Die Anpassung erfolgt dabei

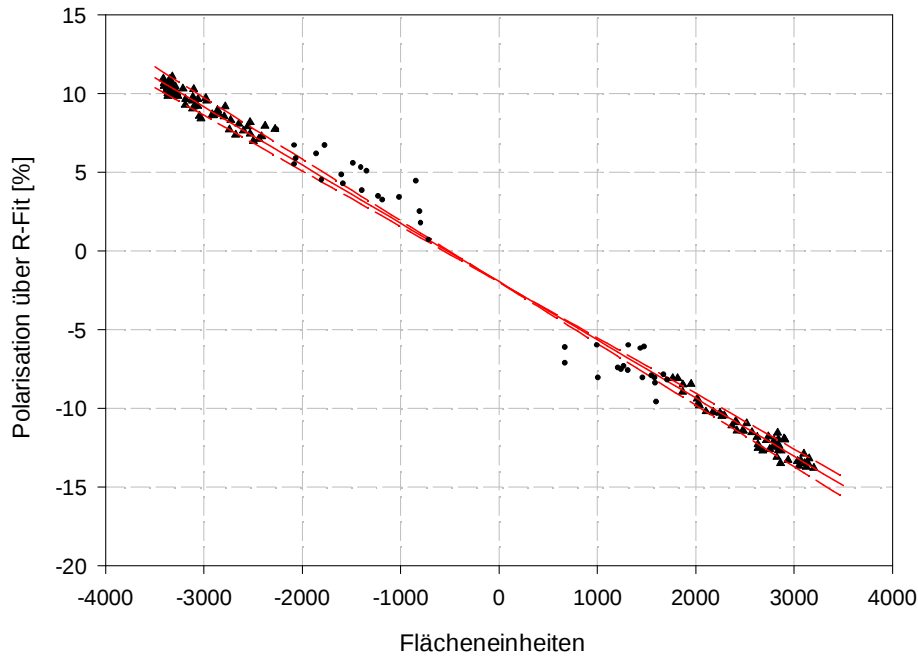


Abbildung 5.7: Zur Bestimmung des Umrechnungsfaktors zwischen gemessenen Flächeneinheiten und Deuteronenpolarisation nach der Asymmetriemethode. Die Regressionsgerade wurden nur an die Werte hoher Polarisation angefitet.

an die hohen Polarisationswerte, für die das System im Gleichgewicht war.

Die Unsicherheit, mit der die nach der Asymmetriemethode bestimmten Polarisation angeben lässt, ergibt sich aus drei Anteilen:

- Fehler in der Bestimmung der Asymmetrie, d.h. Abweichung des mathematischen Fits von den Datenpunkten,
- Fehler in der Bestimmung der Flächeneinheiten,
- Fehler im Umrechnungsfaktor, der von der Variation der Geraden herrührt.

Der Fehler in den Flächeneinheiten ist dabei gegenüber den anderen beiden zu vernachlässigen⁶. Die Unsicherheit in der Bestimmung des Peakhöhenverhältnisses ergibt sich direkt aus der Variation der einzelnen Fitparameter und bestimmt auch den Fehlern bei der Bestimmung der Ausgleichsgeraden für den Umrechnungsfaktor.

Für alle durchgeführten Messungen liegt die Summe dieser Fehlerquellen in der Größenordnung von $\pm 5\%$ relativ.

⁶Nicht wie im Fall der TE-Methode hat man es hier mit hochpolarisierten Signalen und einem entsprechend guten S/R-Verhältnis zu tun.

Kapitel 6

Polarisationsmessungen an chemisch dotiertem D-Butanol

6.1 Frühere Untersuchungen

Anfang der 90er Jahre wurden von Trentalange et al. am PSI und CERN Messungen durchgeführt, die der Auswahl des Targetmaterials für das NA47 Experiment der SMC dienen sollte [Tre 90]. Die Untersuchungen erstreckten sich dabei auf die deuterierten Materialien 1,2-Propandiol- d_8 und 1-Butanol- d_{10} , jeweils dotiert mit Cr(V)-Komplexe. Polarisationsmessungen bei verschiedenen Magnetfeldstärken ergaben Maximalpolarisationen, die mit steigenden Feldstärken fielen. Bei 5.0 T konnte in beiden Substanzen keine dynamische Polarisation mehr gemessen werden. Dieses Verhalten ist im Rahmen der gängigen Theorien der DNP ohne weiteres nicht zu verstehen, da für höhere Magnetfeldstärken auch höhere Nukleonpolarisationen erwartet werden.

Im Rahmen der ersten Untersuchungen an TEMPO-dotiertem D-Butanol konnte dieser Effekt qualitativ ebenfalls gemessen werden [Plü 97]. Es zeigte sich jedoch, dass bei einer Magnetfeldstärke von 5.0 T noch dynamisch polarisiert werden konnte, wenn auch mit geringerer Maximalpolarisation als bei 2.5 T .

Vergleichende Polarisationsmessungen bei Feldstärken von 2.0 T und 2.5 T wurden in Bochum sowohl an EDDBA- als auch an TEMPO-dotiertem D-Butanol bei einer Temperatur von 1 K durchgeführt [Gro 98] und zeigten ein Ansteigen der erreichbaren Maximalpolarisation mit dem Feld. Zu diesem Ergebnis kamen auch Takabayashi et al., die bei Feldstärken von 2.0 T , 2.25 T und 2.5 T EDDBA-dotiertes D-Butanol vermessen haben [Tak ??]. Die Ergebnisse dieser Messungen lassen vermuten, dass sich das Maximum der erreichbaren Polarisation bei Feldstärken um die 2.5 T findet.

Bereits Anfang der 70er Jahre wurde von Borghini und Scheffler Porphyraxid-dotiertes D-Butanol bei Magnetfeldern von 2.5 T und 5.0 T untersucht und kein anomales Verhalten festgestellt [Bor 71b, Bor 71c]. Die erreichte Maximalpolarisation lag bei 5.0 T mit 26 % nur wenig über dem Wert von 22 % bei 2.5 T (jeweils gemessen bei einer Temperatur von

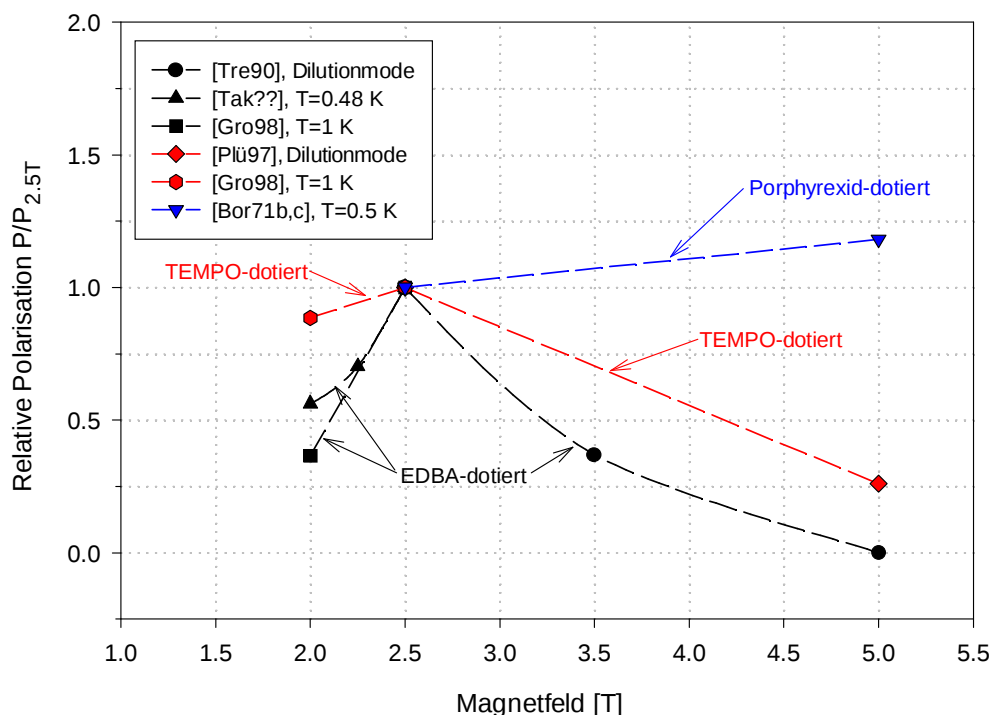


Abbildung 6.1: Magnetfeldabhängigkeit der dynamischen Polarisation von chemisch dotiertem D-Butanol (Literaturwerte). Der besseren Übersicht wegen sind die von den Autoren angegebenen Fehler nicht eingetragen, liegen aber in der Größenordnung von $\pm 5\%$ relativ.

0.5 K), so dass, falls auch in diesem Material ein anomaler Effekt auftritt, zu erwarten ist, das Maximum der Polarisation zwischen den beiden gemessenen Feldstärken zu finden.

In Abb. 6.1 sind die von den verschiedenen Gruppen erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Ein Vergleich der Datensätze untereinander ist aber mit Vorsicht anzustellen und kann nur qualitativer Natur sein, da die Polarisationsergebnisse in unterschiedlichen experimentellen Setups und bei verschiedenen Temperaturen genommen wurden. Neben der Polarisations-temperatur können insbesondere Unterschiede in der Probengröße, der benutzten NMR-Spule, der Mikrowellenleitung und der Magnetfeldhomogenität dazu führen, dass selbst für den Fall identischer Proben sich die Polarisationsergebnisse der verschiedenen Gruppen unterscheiden würden. Um aber dennoch einen aussagetreffenden Vergleich anstellen zu können, sind die Daten bezogen auf den Polarisationswert bei 2.5 T der jeweiligen Messreihe in die Grafik eingetragen.

6.2 Messung der Magnetfeldabhängigkeit

Um eine für die mögliche Erklärung des anomalen Polarisationsverhaltens notwendige Vergleichbarkeit zu bekommen, wurden die mit den drei Radikalen dotierten D-Butanolproben unter möglichst konstanten Bedingungen in der Bochumer Polarisationsapparatur bei Magnetfeldern von 2.0 T (nur EDBA), 2.5 T, 3.5 T und 5.0 T polarisiert und vermessen. Alle Messungen wurden durchgeführt im Dilutionmode des Kryostaten unter weitestgehend

konstanter Leistung der eingekoppelten Mikrowellen. Diese wurde kontrolliert von dem in der Messkammer befindlichen Ruthenium-Oxid-Messwiderstand, welcher als Temperatursensor kalibriert wurde, während der DNP allerdings Mikrowellen absorbiert und als (nicht-kalibriertes) Bolometer dient¹.

Die Abb. 6.2 bis 6.4 zeigen die Aufbaukurven der dynamischen Polarisation und den jeweiligen Fit an die Datensätze zur Bestimmung der erreichbaren Maximalpolarisation. Gefittet wurde der Endbereich der Daten mit einer einfachen exponentiellen Funktion der Form

$$y = y_0 + a \left(1 - e^{-b \cdot x} \right) . \quad (6.1)$$

Die Fitparameter haben dabei folgende Bedeutung:

- y_0 Polarisationswert zur Zeit $x = 0$
- $a + y_0$ Maximalpolarisation für $x \rightarrow \infty$
- b inverse Zeitkonstante für den Anstieg von y_0 auf 63 % von a ,
Maß für die Geschwindigkeit des Polarisationsaufbaus.

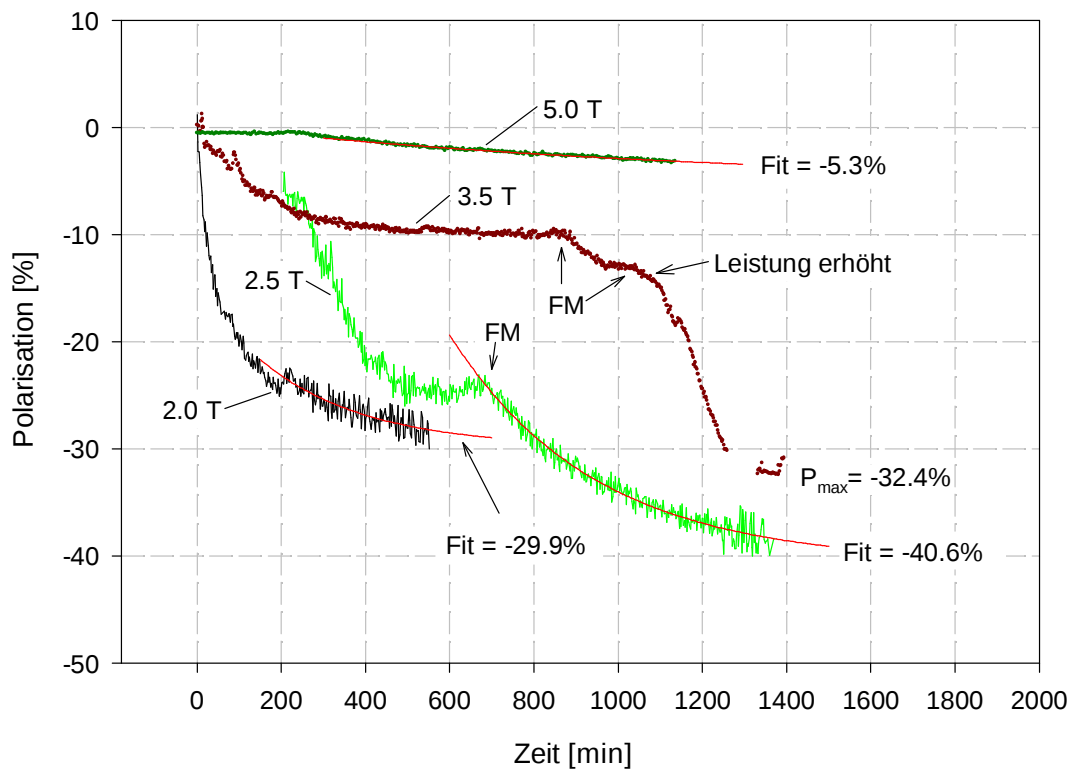


Abbildung 6.2: *Polarisationsaufbaukurven von EDBA-dotiertem D-Butanol*

¹Vorausgesetzt wurde dabei, dass die Frequenzabhängigkeit der Mikrowellenabsorption nur gering ist, um somit den Vergleich der Datensätze möglichst exakt zu halten

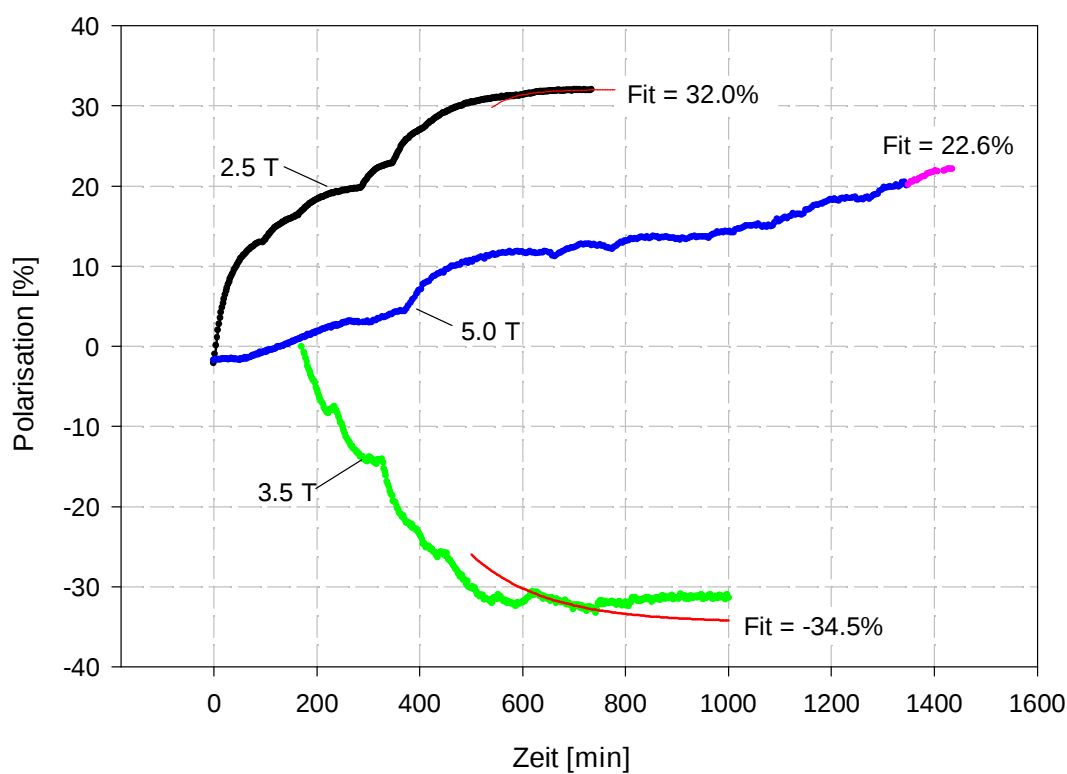


Abbildung 6.3: Polarisationsaufbaukurven von Porphyraxid-dotiertem D-Butanol

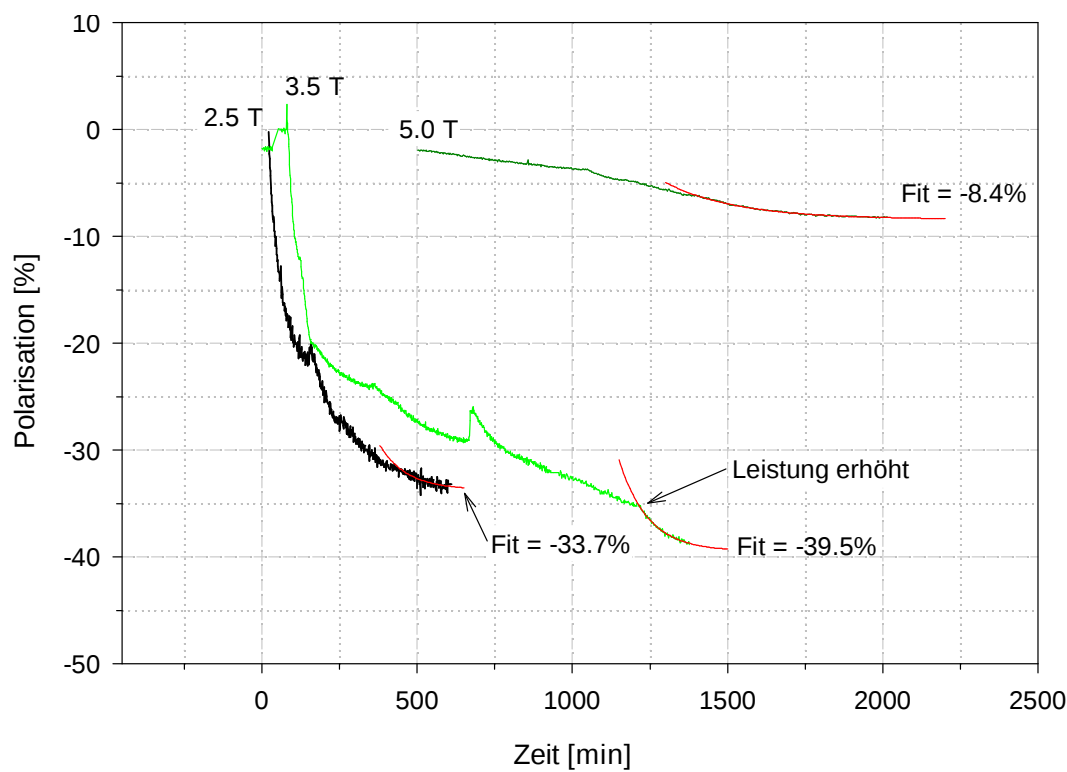


Abbildung 6.4: Polarisationsaufbaukurven von TEMPO-dotiertem D-Butanol

Die wellenförmige Struktur der Aufbaukurven ist Folge der Vorgehensweise bei der Polarisation: es wird eine Frequenz eingestellt und bis zum deutlichen Abfall der Zuwachsraten polarisiert, anschließend die Frequenz geändert und so weiter fort gefahren, bis die optimale Polarisationsfrequenz erreicht ist. Die Suche nach der optimalen Mikrowellenleistung erfolgt analog und sollte nicht gleichzeitig mit der Änderung der Frequenz erfolgen, um die Parameterabhängigkeit voneinander getrennt zu halten.

Die Polarisation der EDDBA-dotierten Probe (Abb. 6.2) erfolgte bei 2.5 T und 3.5 T erfolgte ab den mit *FM* bezeichneten Stellen mit einer Modulation der Mikrowellenfrequenz um einige 10 MHz um die jeweilige Polarisationsfrequenz.

Dieses Material ist eine Stichprobe des SMC-Targets, in welchem die polarisationsverbessernden Eigenschaften der Frequenzmodulation 1992 nachgewiesen wurden [Ade 93].

Eine anschauliche Erklärung, warum Frequenzmodulation eine Steigerung der Maximalpolarisation und eine Verringerung der Polarisationsaufbauzeiten nach sich zieht, erhält man durch Betrachtung des Ensembles der quasifreien Elektronen in der Probe. Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt zu einer Verschiebung der Elektronen-Larmorfrequenz und einer Verbreiterung des elektronischen Zeemanniveaus. Werden Mikrowellen innerhalb des entstandenen Larmorfrequenzbandes eingestrahlt, so führt dies zu Übergängen nur der Elektronen mit der passenden Larmorfrequenz. Flip-Flop-Übergänge benachbarter Elektronen tragen diesen Zustand zu den Elektronen deren Larmorfrequenz nicht resonant ist. Ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung schwach, d.h. die Relaxationszeiten der Elektronen in der Größe der mittleren Wechselwirkungszeit für einen Flip-Flop, so können nur wenige Elektronen durch das eingestrahlte Mikrowellenfeld beeinflusst werden. Entsprechend geringer ist die Anzahl der Nukleonen, die durch gekoppelte Übergänge mit den Elektronen polarisiert werden können und entscheidend für die erreichbare Maximalpolarisation und Aufbauzeit der Nukleonen ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Spindiffusion zu der nukleonischen Relaxationszeit.

Frequenzmodulation führt dazu, dass das Mikrowellenfeld auf anzahlmäßig mehr Elektronen wirkt, somit mehr Nukleonen in diesem ersten Schritt der DNP polarisiert werden können und durch die Spindiffusion ein größerer Anteil der Probe erreicht werden kann, bevor Relaxationsprozesse den Spintransport unterbinden. Dies ist gleichbedeutend mit einer höheren Polarisation die zeitlich schneller erreicht wird. Diese Erklärung stellt den Modulationseffekt als eine (nur) materialabhängige Eigenschaft dar, allerdings scheint die Cavity, in der die Probe polarisiert wird, mithin die Verteilung des Mikrowellenfeldes, einen entscheidenden Einfluss zu haben. So konnte in ^6LiD im Bochumer Kryostaten durch Frequenzmodulation kein Polarisationsgewinn erzielt werden, während dieselbe Probe im Kryostaten des COMPASS-Experimentes (CERN) durch FM zu höheren Werten polarisiert wurde.

Die bei 2.5 T durchgeführten Messungen ergaben im Fit für die Maximalpolarisation der EDDBA-dotierten Proben einen Wert von -26.3% ohne Frequenzmodulation; bei Einschalten der FM und Variation um $\pm 10\text{ MHz}$ um die Polarisationsfrequenz von 69910 MHz konnte eine Steigerung der Polarisation auf maximal -40.6% mit einer Aufbauzeit von ca. 400 min (63 % des Polarisationsgewinnes) erreicht werden.

Bei 3.5 T stieg die Maximalpolarisation durch Frequenzmodulation von -10% auf etwa

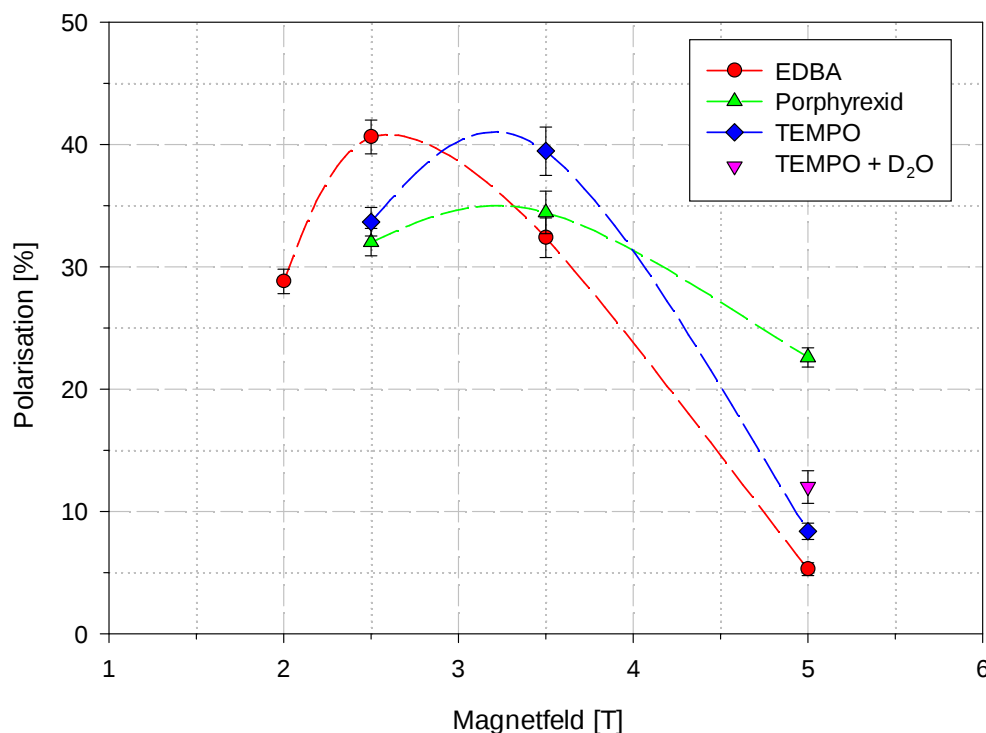


Abbildung 6.5: Magnetfeldabhängige Polarisation der chemisch dotierten D-Butanolproben

–18 %. Eine gleichzeitige Erhöhung der Mikrowellenleistung führte zu einem weiteren Anwachsen, wobei der anfänglich hohe Polarisationsanstieg (vgl. Abb. 6.2) nur bis etwa –30 % gehalten werden konnte und anschließend stark abflachte. Versuche durch Änderung von Mikrowellenfrequenz und -leistung wieder einen stärkeren Anstieg zu erzielen blieben erfolglos. Als Maximalpolarisation wurde ein Wert von –32.4 % gemessen. Die Lücke in der Aufbaukurve ist durch Probleme mit der NMR-Apparatur verursacht.

Sowohl bei der TEMPO- als auch bei der Porphyrexid-dotierten Probe konnte kein Polarisationsgewinn durch FM bei 2.5 T und 3.5 T gemessen werden.

Der 56 GHz-Oszillator für die Messung bei 2.0 T ließ sich nur auf ± 20 MHz stabil auf die Polarisationsfrequenz einstellen, so dass dadurch die Polarisationsfrequenz von sich aus moduliert wurde. Die bei 5.0 T gemessenen Polarisationen wurden ohne FM erreicht, da die verwendete IMPATT-Diode eine Variation der Mittenfrequenz nicht zuließ.

In Abb. 6.5 sind die Ergebnisse der Feldabhängigkeitsmessung dargestellt, wobei der besseren Übersicht wegen jeweils der Betrag der gemessenen Polarisationen eingetragen ist. Die entsprechenden vorzeichenbehafteten Ergebnisse finden sich in Tabelle 6.1.

Alle drei Proben zeigen ein eindeutig anomales Verhalten bei hohen Magnetfeldern.

Die von Borghini und Scheffler bei einer Temperatur von 0.5 K gemessene positive Tendenz für Porphyrexid-dotiertes D-Butanol konnte im Dilutionmode nicht bestätigt werden², allerdings zeigten sich verglichen mit den beiden anderen Proben deutlich höhere Maximalpolarisationen bei 5.0 T.

²Dies lässt eventuell auf eine Temperaturabhängigkeit beim Auftreten des anomalen Effektes schließen, allerdings reichen die vorhandenen Daten nicht aus, um hierüber eine klare Aussage treffen zu können.

Substanz	Polarisation in [%] bei einem Magnetfeld von			
	2.0 T	2.5 T	3.5 T	5.0 T
EDBA-DBu	+28.8/−29.9	−40.6	−32.4	−5.3
Porphyrexid-DBu	—	+32.0	−34.5	+22.6
TEMPO-DBu	—	−33.7	−39.5	−8.4
TEMPO-DBu+D ₂ O	—	—	—	+12.0

Tabelle 6.1: *Polarisationsergebnisse der chemisch dotierten Proben*

Der Vermutung, dass das Nitroxidradikal $\text{NO}^\bullet$ an sich für diese relativ hohe Polarisation verantwortlich ist, steht das Ergebnis der Messung an TEMPO-dotiertem Material entgegen. Die Probe mit diesem Nitroxidradikal ergab eine Maximalpolarisation von -8.4% bei 5.0 T .

Die mit -5.3% vergleichsweise niedrige Maximalpolarisation im EDBA-dotiertem Material schließt ebenfalls aus, dass der D_2O -Anteil in der Porphyrexid-dotierten Probe allein einen polarisationserhöhenden Effekt hat. Um zu überprüfen, ob eine Kombination von Nitroxidradikal und D_2O -Zugabe zu höheren Polarisationen bei 5.0 T führt, wurde eine TEMPO-dotierte Probe mit dem für Porphyrexid-Dotierung üblichen Anteil an D_2O von 5% versetzt und polarisiert. Die Aufbaukurve dieser Messung als Vergleich zur Messung an der ungewässerten Probe findet sich in Abb. 6.6.

Die Maximalpolarisation der D_2O -versetzten Probe liegt mit etwa 12% zwar über der der ungewässerten Probe, jedoch ist dies eher auf die unterschiedlichen Polarisationstemperaturen als auf den D_2O -Anteil zurückzuführen. Unterschiede in der Aufbauzeit rühren von unterschiedlichen Verweildauern bei einer Polarisationsfrequenz, verschiedenen Mikrowellenleistungen und der unterschiedlichen Polarisationstemperaturen her.

Die durchgeführten NMR-Messungen zeigen, dass weder die chemische Bindung, dem das quasifreie Elektron des Radikals entstammt, noch eine Zugabe von D_2O das Verhalten der untersuchten Proben bei hohen Magnetfeldern erklären kann. Ob der Grund in der strukturellen Eigenschaft des amorph gefrorenen D-Butanols zu finden ist, wurde an strahlendotiertem Material überprüft. Polarisationsmessungen an diesen Proben (siehe Kapitel 8) haben allerdings ergeben, dass höhere magnetische Felder zu höheren Maximalpolarisationen führen. Auch ist aufgrund dieser Ergebnisse auszuschließen, dass dotiertes D-Butanol prinzipiell das anomale Verhalten zeigt.

Als magnetfeldabhängige Größen spielen hier vermutlich die g-Faktoren der verwendeten Radikale ein. Anisotropien der g-Faktoren führen zu einer Verbreiterung des ESR-Spektrums und können als inhomogene Verbreiterungsmechanismen ähnlich wie eine ausgeprägte Hyperfeinstruktur für voneinander isolierte Substrukturen im elektronischen Zeemanband verantwortlich sein. Das bedeutet, die dipolare Wechselwirkung der Elektronen untereinander wäre nur noch innerhalb solcher Subbänder ungestört möglich, dazwischen jedoch unterdrückt. Eine homogene Spin-Spin-Wechselwirkungstemperatur innerhalb des gesamten Zeemanbandes würde sich nicht einstellen und die durch DNP erreichbare Nukleonenpolarisation fiel geringer aus. Dieser Effekt wirkt sowohl auf das Protonen- wie auch auf das Deuteronensystem.

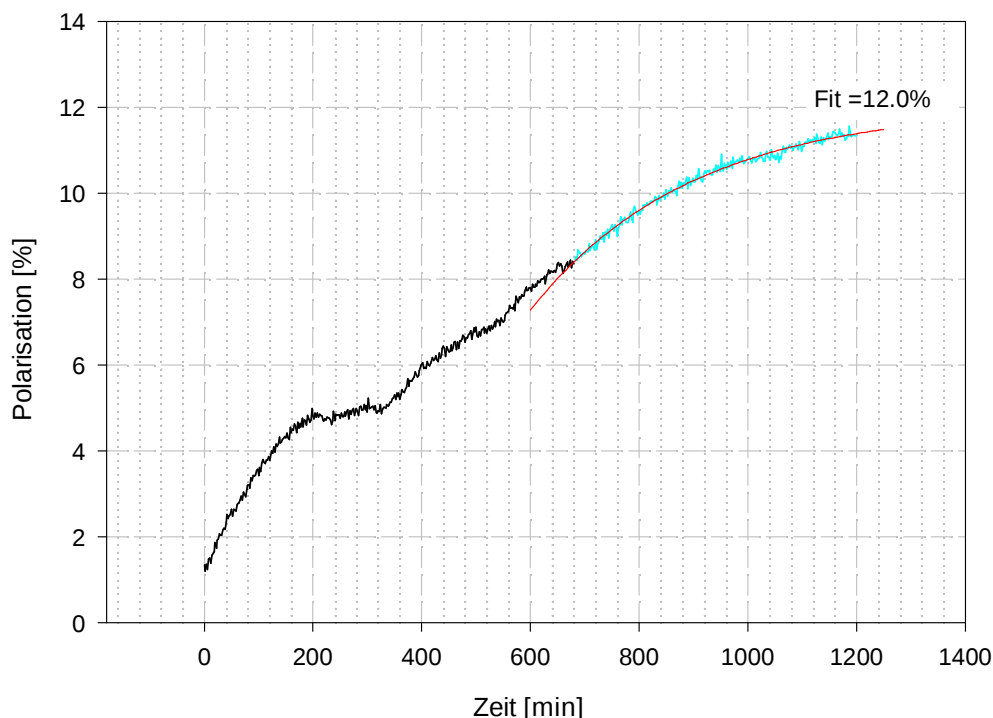


Abbildung 6.6: Aufbaukurve der mit D_2O -versetzten TEMPO-D-Butanolprobe bei 5 T.

Mit zunehmenden Magnetfeld steigt der Einfluss der g-Faktor-Anisotropie, die ESR-Linienbreite nimmt zu und Bereiche des Zeemanbandes werden immer weiter voneinander separiert. Die EST-Theorie kann nur noch innerhalb der Substrukturen den Polarisationsmechanismus beschreiben. Aufgrund der fehlenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Bandbereichen würde die Annahme, dass hier ein Mechanismus analog dem des DSSE wirksam ist, die anomale Magnetfeldabhängigkeit erklären:

In diesem Bild liegen die optimalen Polarisationsfrequenzen bei der Differenz der elektronischen und nukleonischen Larmorfrequenz $\nu_e \pm \nu_n$. Eine Verbreiterung der ESR-Linie führt zu einer Überlappung der Übergangswahrscheinlichkeiten für beide Richtungen der Nukleonenpolarisation, die umso stärker ist, je breiter die Linie wird. Wegen $\nu_n^{\text{Proton}} \approx 6.5 \nu_n^{\text{Deuteron}}$ ist der vollständige Überlapp in den Deuteronensystemen eher erreicht, als in den Protonensystemen.

Zur abschließenden Überprüfung, inwieweit diese Annahmen zutreffend sind, lässt sich nur aufgrund der durchgeführten Polarisationsmessungen nicht beurteilen. Notwendig ist die Kenntnis der ESR-Linienbreite bei hohen Magnetfeldern. Die in Bochum benutzte ESR-Apparatur ist ein kommerzielles X-Band-Spektrometer und lässt Messungen nur bei 0.35 T zu. Ein derzeit noch im Aufbau befindliches Hochfeld-Tiefteperatur-ESR-Spektrometer [Hec] für den Einsatz in dem ^4He -Verdampferkryostaten, wird die Möglichkeit bereitstellen unter Polarisationsbedingungen spektroskopische Untersuchungen durchzuführen, die zur endgültigen Aufschlüsselung des anomalen Polarisationsverhaltens führen können.

Kapitel 7

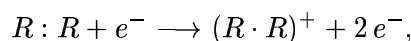
ESR-Untersuchungen des strahlendotierten Butanols

Wie im vorhergehendem Kapitel dargestellt, wurde D-Butanol strahlendotiert, um systematische Untersuchungen der anomalen Magnetfeldabhängigkeit für nicht materialfremde Dotierung zu ermöglichen. Mit dieser für Alkohole unüblichen Art der Dotierung bestand das Interesse, die im Elektronenstrahl erzeugten Radikale mit Hilfe der ESR¹-Spektroskopie zu klassifizieren.

Im folgendem Abschnitt wird kurz auf die Schädigungen eingegangen, die durch das intensive Elektronenbombardement im Material entstehen können, bevor die Ergebnisse der ESR-Messungen vorgestellt werden.

7.1 Wirkung der ionisierenden Strahlung

Allgemein erzeugt eine solche Bestrahlung Schäden im Material, die prinzipiell zur Bildung verschiedener Radikale führen können, wobei der primäre Schritt neben einer Bildung angeregter Zustände die Entfernung von atombindenden Elektronen aus Molekülen durch viele Stöße und sukzessive Energieabgabe ist.



R bezeichnet dabei ein Molekülteil.

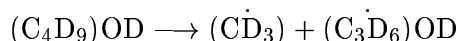
Im gefrorenen Butanol sind neben der Bildung solcher positiven Radikale dabei nachstehende Folgeprozesse denkbar:

- Aufbrechen einer C-D-Bindung, Bildung eines $(C_4\dot{D}_8)OD$ -Radikals²,
- Aufbrechen der O-D-Bindung, Bildung von $(C_4D_9)\dot{O}$,
- Einfangen des Elektrons als stabiles paramagnetisches Zentrum im Molekülverband.

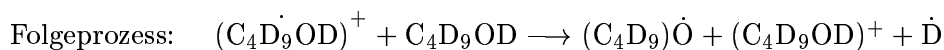
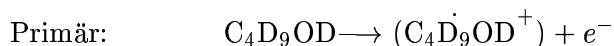
¹Elektronen Spin Resonanz

²Der Punkt deutet dabei an, dass an dieser Stelle des Moleküls ein Radikal lokalisiert ist.

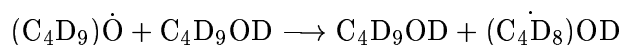
Denkbar ist aber auch eine Bildung von Radikalen durch ein Aufbrechen der C-Kette und Fragmentierung des Moleküls in kleinere Bruchstücke, z.B. der Form



N. Symons gibt für den Ablauf dieser Prozesse an H-Alkoholen nachstehende Reaktionen an [Sym 80]. Da die Ersetzung von H- durch D-Atomen die chemischen Bindungen nicht durchgreifend ändern sollte, wird die Gültigkeit dieser Schritte für D-Butanol ebenfalls als zutreffend angenommen.

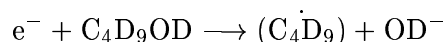


Die hohe Reaktivität des Alkoxy-Radikals $\text{C}_4\text{D}_9\dot{\text{O}}$ führt auf



$\text{C}_4\dot{\text{D}}_8\text{OD}$ ist bei tiefen Temperaturen stabil und es wird angenommen, dass es die Hauptform der vorhandenen Radikale stellt.

Das freie Elektron des Primärprozesses kann entweder stabil eingefangen werden, oder z.B. zu einer Reaktion der Form



beitragen. Als stabil im Molekülverband eingelagertes Elektron kann es als sogenanntes Farbzentrum auftreten und der Probe eine charakteristische Färbung verleihen.

Neben den beschriebenen Prozessen ist es aber auch möglich, dass sich das 1-Butanol-Molekül in eine der energetisch stabileren Konformationen (siehe Kapitel 4.1) umwandelt und die Radikalproduktion an diesen Isomeren stattfindet, bzw. eine Umwandlung nach Primär- oder Folgeprozess stattfindet.

7.2 Spektroskopische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der Radikalstruktur wurden die Spektren der bestrahlten D-Butanolproben aufgenommen. Die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des ungepaarten Elektrons und der umliegenden Nukleonen führt zu einer Hyperfeinstrukturaufspaltung, die im ESR-Spektrum erkennbar ist und aus der Rückschlüsse auf die Umgebung des paramagnetischen Zentrums, d.h. seiner molekularen Position gezogen werden können.

Da im D-Butanol als spinbehaftete Nukleonen nur die Deuteriumatome vorhanden sind³, muss die HFS-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Deuteronen stattfinden, was im

³Bis auf etwa 1 % ¹³C (Spin 1/2) und ca. 0.04 % ¹⁷O (Spin 5/2) aus den natürlichen Isotopenmischungen des Kohlenstoffs bzw. Sauerstoffs.

Fälle von äquivalent gebundenen Deuteronen in $(2n+1)$ HFS-Linien resultieren sollte. Eine Erhöhung dieser Linienzahl ist bei unterschiedlicher Bindung der Deuteronen (und damit unterschiedlicher HFS-Kopplungskonstanten) möglich (vgl. Abb. 7.1).

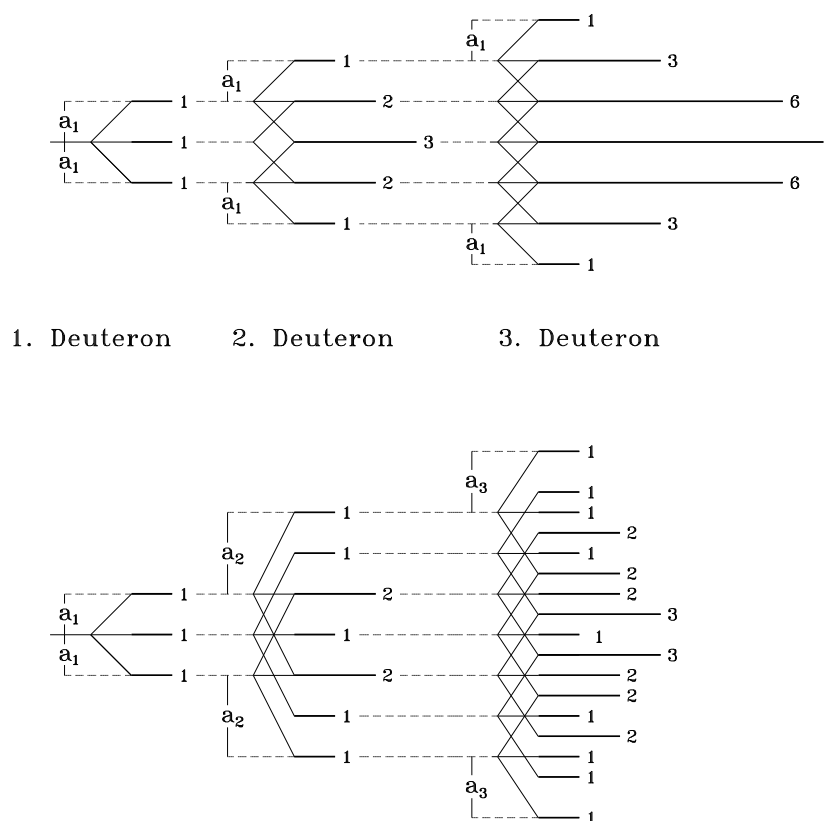


Abbildung 7.1: Beispiel für die Kopplung dreier Deuteronen, die die Abhängigkeit der Linienanzahl von der Kopplungskonstanten verdeutlicht. Oben bei gleicher Kopplungskonstanten a_1 , unten im Falle verschiedener Konstanten, wobei $a_2=2a_1$ und $a_3=1.5a_1$ gewählt wurde. Die eingetragenen Zahlen geben die Entartung des Zustandes an.

Alle bestrahlten Proben weisen eine mehr oder weniger intensive rot- bis dunkel-violette Färbung auf, die bei Lagerung der Probe unter Flüssigstickstoff und Lichtabschluss erhalten bleibt. Diese Farbe kann in Zusammenhang mit dem Vorhandensein eines stabil in das Molekülgefüge eingelagerten Elektrons, eines sogenannten Farbzentrums, gebracht werden. Unter Lichteinwirkung bleicht die Probe innerhalb von 5 min bis 10 min vollständig aus. In Abbildung 7.2 ist das ESR-Spektrum einer tief-violett gefärbten Probe dargestellt, dem das Spektrum derselben Probe nach Ausbleichen überlagert ist. Außer einer Abnahme der Zentrenkonzentration um etwa 6 % lässt sich erkennen, dass sich die Struktur des Spektrums im wesentlichen nur bezüglich des Zentralpeaks ändert, der damit als Resonanzsignal unter anderem des Farbzentrums identifiziert ist.

Andere als die Farbe erzeugende Zentren, die durch das Bleichen ebenfalls zum Verschwinden gebracht wurden, tragen offenbar nicht zur (aufgelösten) Hyperfeinstruktur bei. Ihr Vorhandensein ist spekulativ und für das Weitere ohne Belang. Aufgrund der besseren

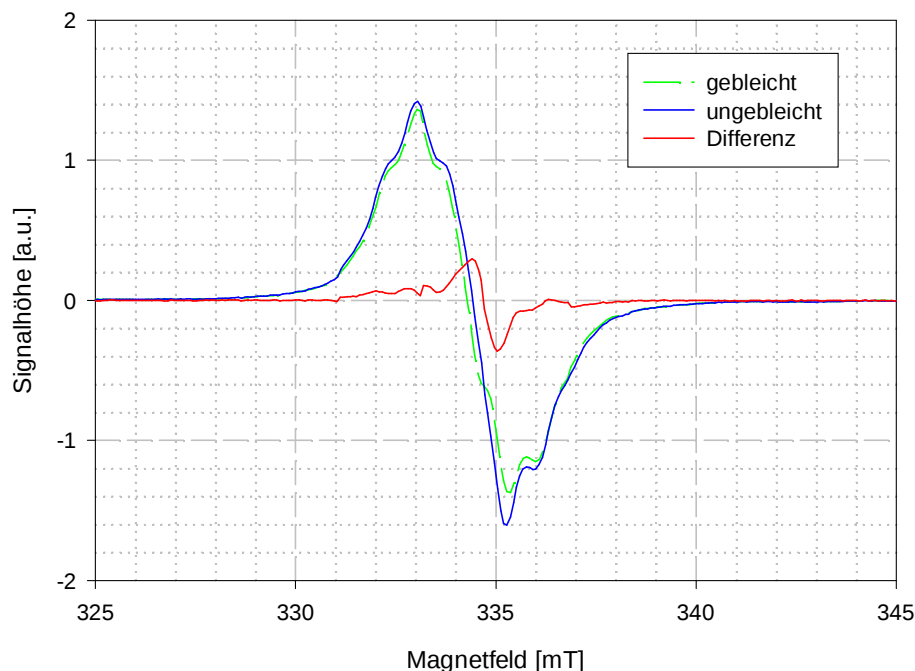


Abbildung 7.2: Vergleich der ESR-Spektren einer gebleichten und einer ungebleichten strahlendotierten D-Butanolprobe

Auflösung der Spektren wurden die folgenden ESR-Untersuchungen auf gebleichte Proben reduziert.

Im Sinne einer Systematisierung des Vergleichs zu dem chemisch dotiertem Material wurde auch D₂O-versetztes D-Butanol bestrahlt. ESR-Messungen sollten zeigen, inwieweit eine Radikalproduktion im zugesetzten Wasser stattfindet. Das Spektrum dieser Probe zeigt keine Hinweise auf Radikale vom Typ OD⁻ und im Vergleich zu einer ungewässerten Probe lassen sich keine grundlegenden Unterschiede feststellen (vgl. Abb. 7.3). Eine Wasserzugabe zur möglichen Stabilisierung der amorphen Struktur (siehe Kapitel 4.3.1) kann damit erfolgen, ohne dass mit einer grundsätzlichen Änderung der Radikalbildung im Material gerechnet werden muss.

Im Butanol existieren mit der C-D- und der O-D-Bindung Deuteronen, die nicht gleichwertig innerhalb des Moleküls gebunden sind. Inwieweit die OD-Gruppe Einfluss auf das entstehende Spektrum hat, wurde durch Bestrahlung von teildeutertem Butanol (C₄D₉-OH) überprüft. Das ESR-Spektrum dieser Probe ist in Abb. 7.4 dem der bestrahlten C₄D₉-OD überlagert.

Ein signifikanter Unterschied ist nicht zu erkennen, so dass im Falle einer Erzeugung von Radikalen des Typs (C₄D₈)–OD das sauerstoffgebundene Wasserstoffatom keinen Einfluss auf die (aufgelöste) HFS-Struktur hätte.

Vergleichende Untersuchungen unter anderem an Elektronen-bestrahltem Methanol, Propanol und Butanol haben ergeben, dass sich mit hoher Wahrscheinlichkeit Radikale vom Typ $\dot{R} - OH$ in diesen Alkoholen bilden [Alg 59].

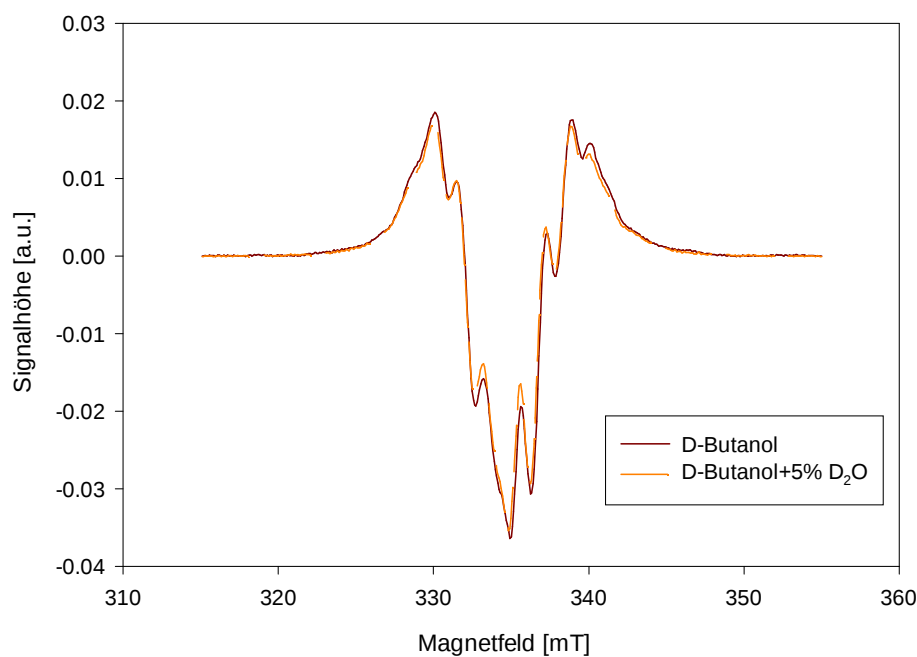


Abbildung 7.3: Vergleich der ESR-Spektren zweier Proben, von denen die eine mit D₂O versetzt wurde. Zur besseren Detailauflösung ist das doppelt differenzierte Absorptionssignal dargestellt.

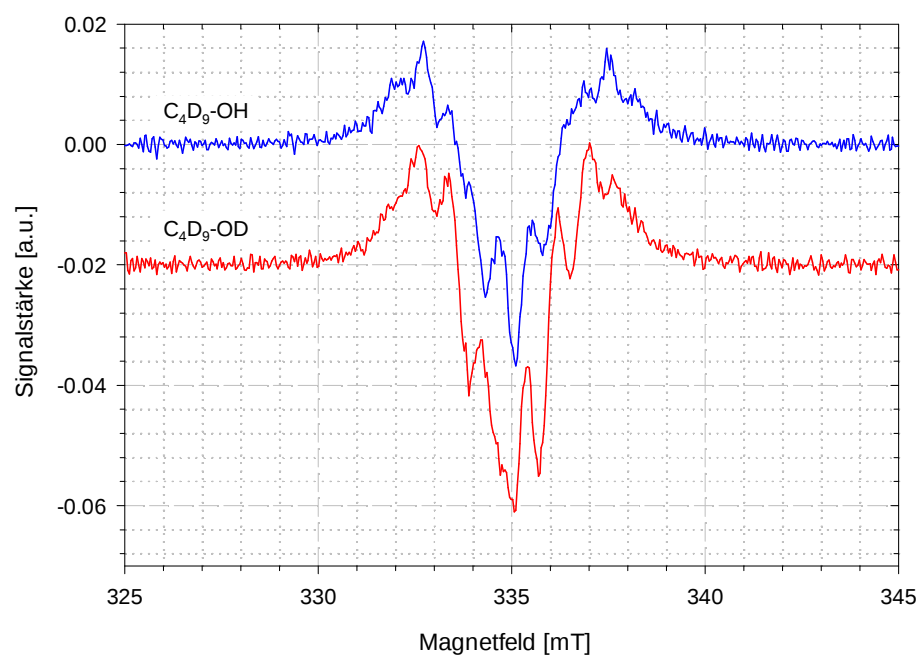


Abbildung 7.4: Vergleich der (doppelt differenzierten) Absorptionsspektren von C₄D₉OD und C₄D₉OH. Die Spektren weisen die gleiche Anzahl von HFS-Linien auf, wenn auch mit unterschiedlicher Ausprägung und einer leichten Verbreiterung im Falle des C₄D₉OH.

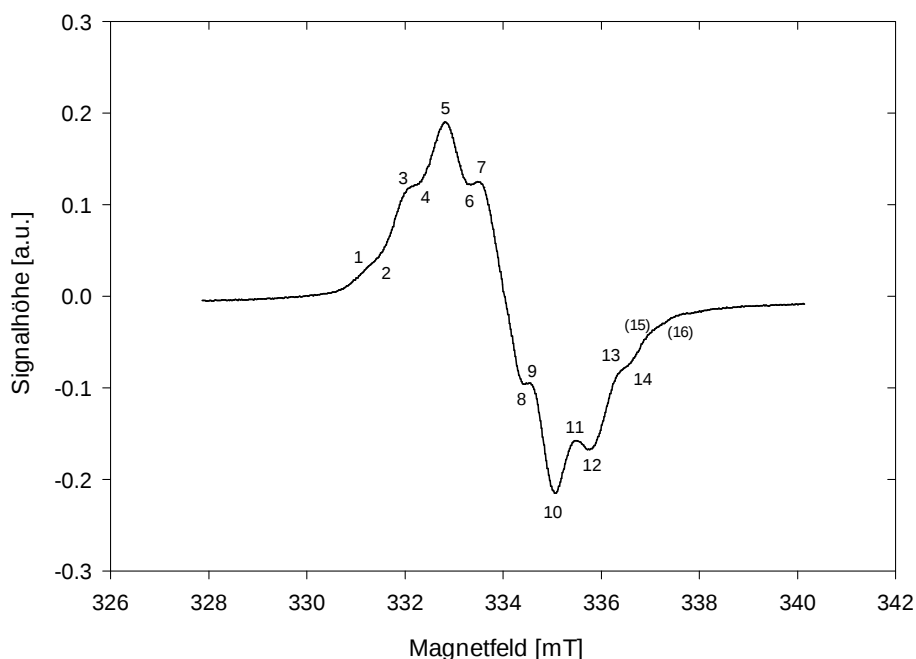


Abbildung 7.5: Erkennbare HFS-Struktur im strahlendotierten D-Butanol. Die eingetragenen Zahlen nummerieren mögliche HFS-Linien (siehe Text), wobei wegen der Differentiation des Spektrums jeweils ein Zahlenpaar einer HFS-Linie zugeordnet wird.

Gamma-Bestrahlung von verschiedenen teildeutierten Methanolen und Ethanolen [ZL 59] führte ebenfalls zu dem Schluss, dass der Verlust eines Carbonyl-Wasserstoffatoms die Radikalbildung dominiert. In dem teildeutierten 1-Butanol $C_3D_7CH_2OH$ konnte die Radikalstruktur $C_3D_7(\dot{C}H)OH$ eindeutig identifiziert werden⁴ [Goe]. Da die chemischen Bindungen von H und D sich nicht unterscheiden sollten, würde dies auf das vollständig deuterte Butanol übertragen bedeuten, dass mit der Bestrahlung hauptsächlich Deuteronen des α -C-Atoms, d.h. des hydroxylgruppennächsten c-Atoms, entfernt werden. Inwieweit sich das gezeigte Spektrum aus Radikalen der Butanolisomere oder Addition von Fragmentradikalen zusammensetzt, lässt sich aufgrund der durchgeführten Messungen nicht sagen. Aus der HFS-Struktur in Abb. 7.5 lassen sich mindestens sieben HFS-Linien erkennen, die der Wechselwirkung eines Elektrons mit drei äquivalent gebundenen Deuteronen entspricht. Eventuell können noch weitere Linien interpretiert werden (eingeklammerte Zahl), die aufgrund der vergleichsweise schlechten Auflösung des Spektrums nicht oder nur schlecht sichtbar sind. Ob es sich dabei dann um den Einfluss weiterer Deuteronen handelt, oder ob sie ihren Ursprung in unterschiedlichen Kopplungskonstanten der beteiligten Kerne haben, müssen weitere Messungen an schwächer dotierten Proben zeigen, bei denen diese Effekte nicht durch hohe Radikaldichten (und damit hoher Signalstärke) verdeckt werden.

Sieben HFS-Linien wären verträglich mit einem Radikal der Form $CD_3C_2D_4\dot{C}DOD$. Die Auszeichnung dieser molekularen Position gegenüber einer anderen, hat seine mögliche

⁴Die Präparation dieses Materials erfolgte allerdings nicht am Beschleuniger, sondern mit Hilfe einer Strontium-90-Quelle.

Ursache in dem induktiven Effekt, welcher die Bindung des Wasserstoffs am hydroxylgruppennahem Kohlenstoff schwächt.

Obwohl die Dissoziationsenergie der C-C-Bindung geringer als die der C-D-Bindung ist, scheint ein Aufbrechen letzterer eher einzutreten, als ein Aufbruch der C-C-Bindung und damit Fragmentierung des Moleküls. Der Grund hierfür ist im sogenannten Cage-Effekt zu suchen. Danach kann es bei tiefen Temperaturen dazu kommen, dass sich Molekülfragmente nach Dissoziation nicht weit genug voneinander entfernen, so dass eine Rekombination wahrscheinlich wird. Entscheidend für diesen Prozess ist die Beweglichkeit der Molekülteile. Da diese unter anderem von der Masse abhängig ist, würde eine Rekombination größerer Fragmente eher stattfinden, als eine von Wasserstoff und dem verbleibendem Molekülrest [FR 34].

7.3 Temperaturstabilität der Radikale

Ein wichtiger Punkt hinsichtlich der Einsetzbarkeit der bestrahlten Proben als polarisiertes Target ist die Temperaturstabilität der erzeugten Radikale. Zwar finden die Polarisationsexperimente in einem Temperaturbereich weit unterhalb der Temperatur statt, bei dem die Radikale erzeugt wurden, dennoch kann es zu einer Temperaturerhöhung während des Beladevorgangs des Kryostaten kommen, wenn die (vorbereitete) Probe aus dem Stickstoffdewar genommen und in den Kryostaten gebracht wird.

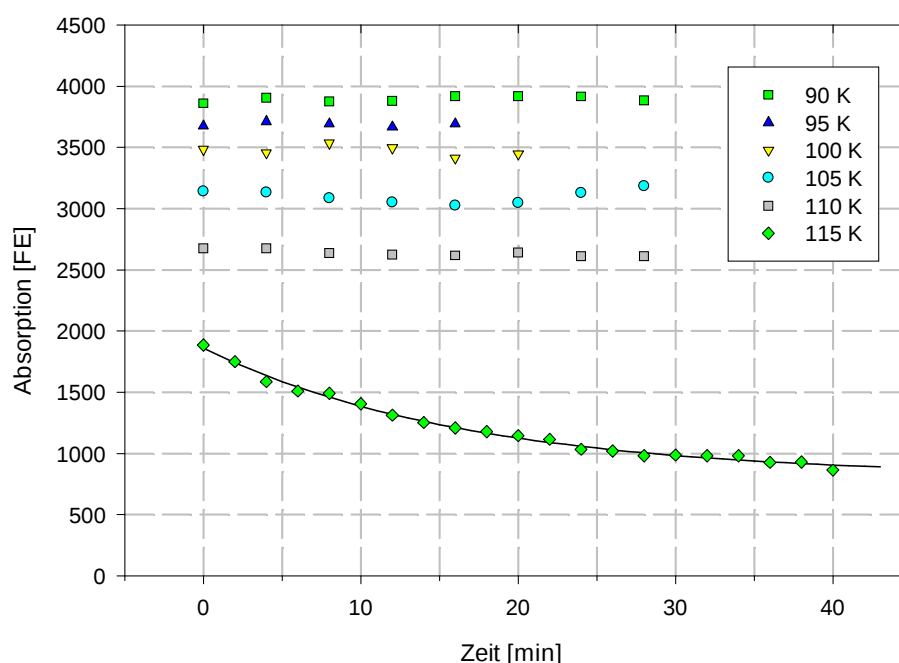


Abbildung 7.6: Temperaturstabilität der strahlenerzeugten Radikale. Der Übersicht wegen sind die Fehler nicht eingetragen, bewegen sich aber für die Ordinate bei etwa $\pm 15\%$ (vgl. Tabelle 4.5), die Temperatur ließ sich bis auf ca. $\pm 2\text{ K}$ genau einstellen.

Zur Messung der Temperaturstabilität wurde im Temperaturbereich ab 90 K (Erzeugungstemperatur) bis zum Verschwinden des Absorptionssignals das bestrahlte Material spektroskopiert (vgl. Abb. 7.6).

Es zeigt sich, dass die Radikaldichte bis zu einer Temperatur von etwa 110 K nicht nennenswert abnimmt⁵, bei Erhöhung auf 115 K allerdings ein schneller Abbau einsetzt. Die Daten wurden für diesen Temperaturwert an eine einfache Exponentialfunktion angepasst, aus der sich eine Halbwertszeit von

$$T_{1/2} \approx 36 \text{ min}$$

errechnen lässt.

Nach Erhöhung der Temperatur auf 120 K war kein Absorptionssignal mehr zu sehen. Eine anschließende Begutachtung der Probe ließ allerdings noch die glasartige Struktur erkennen.

Die Temperatur von 120 K liegt noch unterhalb des Devitrifikationspunktes, so dass eine D₂O-Zugabe zur Stabilisierung der amorphen Struktur beim strahlendotierten Butanol keinen Vorteil bringt und somit in Hinblick auf den besseren Dilutionfaktor ausbleiben kann.

⁵Die Unterschiede der Absorptionssignalstärke nach Temperaturänderung ist auf apparative Gegebenheiten zurückzuführen.

Kapitel 8

Polarisationsmessungen an strahlendotiertem Butanol

8.1 Bekannte Ergebnisse

Der Versuch mit Hilfe ionisierender Strahlung auch Alkohole zu dotieren und hohe Polarisationsergebnisse zu erreichen wurde bereits Ende der 70er Jahre unternommen. D. Crabb berichtet von H-Butanolproben, die bei 77 K und 0.5 K Protonenstrahl-dotiert und bei $0.5\text{ K}/2.5\text{ T}$ vermessen wurden [Cra 80]. Für das unter Flüssigstickstoff bestrahlte Material wurde eine Maximalpolarisation von -4% gemessen, zusätzliche Bestrahlung bei 0.5 K konnte die maximal erreichbare Polarisation auf 12% anwachsen lassen. Die Relaxationszeit bei 0.5 K war mit 200 min vergleichsweise lang.

Untersuchungen, die in diesem Zusammenhang an einer bei 77 K Neutronen-bestrahltem Butanol durchgeführt wurden, erreichten einen maximalen Polarisationswert von etwa 10% , wobei für die bei 77 K bestrahlten Proben ein linearer Zusammenhang zwischen Strahlungsdosis und erreichbarer Maximalpolarisation unabhängig von der Art der Strahlung festgestellt wurde.

Die Bestrahlung mit hochenergetischen Photonen bei 1 K führte zu Polarisationen mit einem maximalen Wert von -8% .

Nach etwa 200 min Expositionszeit im Elektronenstrahl und einer akkumulierten Dosis von ca. $2.3 \cdot 10^{14}$ Elektronen wurde eine Butanol/Wasser-Probe in einem Magnetfeld von 5.0 T bei 1 K polarisiert und vermessen. Die dabei erreichte Polarisation lag bei etwa -11% [Kri 80].

All diesen Messungen sind lange Bestrahlungszeiten verbunden mit verhältnismäßig geringen Polarisationswerten gemein.

Diese an H-Butanol durchgeführten Messungen lassen erwarten, dass bei Strahlendotierung deuterierter Materialien die erreichbaren Polarisationen noch geringer ausfallen würden. Der Grund für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlung lag deswegen weniger in der Erwartung hoher Polarisationswerte als mehr in der Erzeugung eines anderen Typus von Radikalen im organischem Material, so dass Vergleichsmessungen zum chemisch dotiertem Material unter diesem Aspekt durchgeführt werden konnten.

8.2 Messungen bei 1 K

Inwieweit die durch Elektronenbeschuss erzeugten Radikale DNP-fähig sind, wurde durch Polarisationsmessungen untersucht. Insgesamt wurden fünf Proben (drei ohne und zwei mit Wasserzugabe) mit verschiedenen Expositionszeiten bestrahlt und im ^4He -Verdampferkryostaten bei 1 K/2.5 T polarisiert und vermessen. Die Abbildungen 8.1 zeigen jeweils die Aufbau- und Relaxationskurven der gemessenen Proben, die korrespondierenden Werte für Maximalpolarisation und Aufbauzeiten finden sich in Tabelle 8.1. Die angegebenen Maximalpolarisationen ergeben sich durch Fit der Messpunkte nach Gl.6.1. Die Relaxationszeit ist die Zeit, in der die anfängliche Polarisation auf 37 % ($= 1/e$) abgefallen ist, entsprechend ist unter Aufbauzeit die Zeit zu verstehen, in der 63 % ($= 1 - e^{-1}$) der Maximalpolarisation erreicht werden.

Ein Vergleich der Aufbauzeiten der verschiedenen Proben untereinander ist nur sehr bedingt möglich. Zwar wurden die Messungen mit demselben Setup durchgeführt, doch bedingt jeder Probenwechsel ein Unterbrechen des ^4He -Betriebsmodus mit teilweise Aufwärmen des Kryostaten¹. Nach Wiedererreichen des ^4He -Betriebsmodus kann der Arbeitspunkt bei einer leicht anderen Temperatur liegen. Unterschiedliche Mikrowellenleistungen während der DNP und nicht zuletzt die Vorgehensweise bei der Polarisation haben einen entscheidenden Einfluss auf die gemessenen Aufbauzeiten.

Die angegebenen Relaxationszeiten bleiben insofern vergleichbar, als sie nur von den Parametern Magnetfeld und Temperatur abhängig sind. Das Magnetfeld kann bei allen Messungen mit $\Delta B/B \leq 2 \cdot 10^{-4}$ als ausreichend stabil und miteinander vergleichbar angesehen werden. Die Temperatur ist bei den jeweiligen Relaxationszeiten mit angegeben und ermöglicht dadurch den qualitativen Vergleich der Relaxationszeiten untereinander bei Berücksichtigung der prinzipiellen Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Abbildung 8.8 in Kapitel 8.4).

Die Bestimmung der dynamischen Polarisation erfolgte teilweise durch die TE-Methode, um einen verlässlichen Vergleich zu den über die Asymmetriemethode erhaltenen Werten zu bekommen. Die Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden in Grenzen von $\pm 1\%$ führt auf Fehler der dynamischen Signale von $\pm 5\%$ relativ (vgl. Kapitel 5.4).

Im Rahmen dieser Fehlergrenzen stimmen die erreichten Maximalpolarisationen für die paarweise bestrahlten Proben 1 und 2, sowie 3 und 4 überein. Vergleicht man diese Gruppen untereinander, so sind die erreichten Polarisationen für die Gruppe I (Probe 1 und 2) und Gruppe II (Probe 3 und 4 sowie Probe 5²) konsistent mit der Annahme, dass höhere Radikalkonzentrationen zu kürzeren Relaxationszeiten und damit verbunden geringeren Maximalpolarisationen führen (vgl. Kapitel 2.1).

Die gemessenen Polarisationswerte von 10 % – 12 % liegen noch über den Werten, die im Bochumer ^4He -Kryostaten für EDDB- und TEMPO-dotierten Proben mit 8 % bzw. 7 % bei 1 K erreicht wurden.

¹Im wesentlichen durch Einbringen der lediglich 77 K-vorgekühlten Probe.

²Probe 5 wurde zwar separat bestrahlt, zählt aber dennoch zu dieser Gruppe, da die Radikaldichte – im Rahmen der Fehler – mit der der Proben 3 und 4 übereinstimmt.

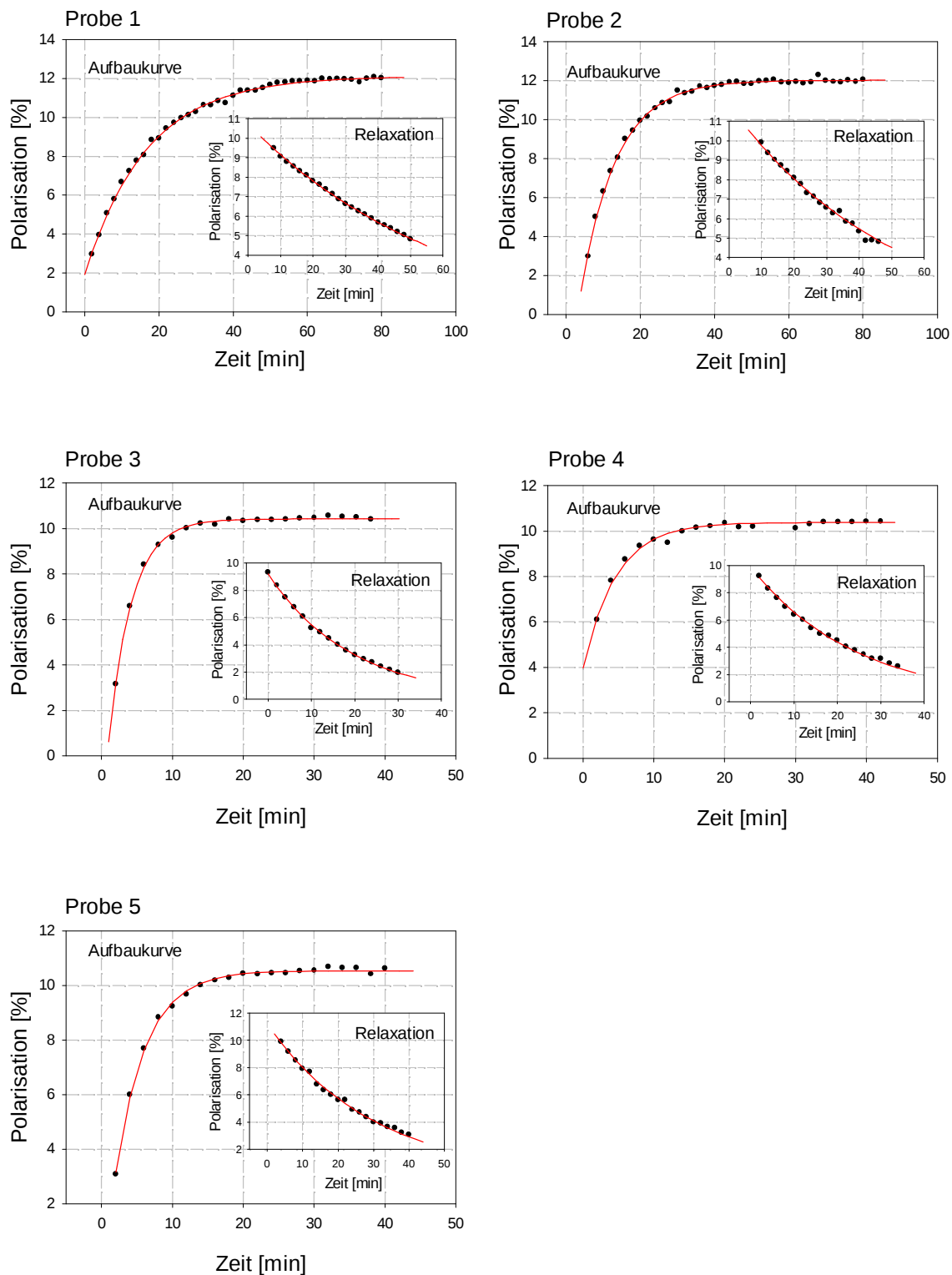


Abbildung 8.1: Aufbaukurven der strahlendotierten Proben bei einer Polarisationstemperatur von etwa 1 K. Die eingelagerten Abbildungen zeigen jeweils die Relaxation bei einem Magnetfeld von 2.5 T.

Proben Nummer	$P_{\max}$ [%]	Relaxation		Aufbauzeit [s]	Radikaldichte [$10^{19} \text{e}^-/\text{g}$]
		Zeit [s]	Temp. [mK]		
1	11.9	3600		781	0.96
2	12.7	2924	1051	800	1.05
3	10.1	1148	1023	242	2.10
4	10.4	1481	962	100	2.24
5	12.7	1154	1038	727	1.94

Tabelle 8.1: *Polarisationswerte des strahlendotierten Butanols bei 1 K und 2.5 T. Bei den geraden Probennummern handelt es sich um mit D_2O -versetztes D-Butanol.*

Auffällig sind die verhältnismäßig langen Aufbauzeiten. Während diese bei chemisch dotierten Proben in der Größenordnung von 1 min bis 2 min liegen, übertreffen die strahlendotierten diese Werte teilweise um das sechsfache³.

Ein Grund dafür könnte die Radikaldichte in den Proben sein, die für einen schnelleren Polarisationsaufbau mehr Zentren erfordern. Allerdings sprechen die erreichten Maximalpolarisationen gegen eine noch höhere Dotierung des Materials. Hierbei zeigt sich, dass von den gemessenen Radikalkonzentrationen die geringere hinsichtlich des Erreichens hoher Polarisationswerte die geeignetere ist. Die Ursache der langen Aufbauzeiten ist also eher in dem dynamischen Gleichgewicht zwischen polarisationsaufbauenden Mechanismen (Übertrag der Elektronenpolarisation auf die Nukleonen, Spindiffusion) und Relaxationsvorgängen zu suchen. Eine Behinderung der Spindiffusion durch zusätzlich bei der Bestrahlung erzeugten Zentren, die nicht DNP-fähig sind, vom Nukleon aber als Relaxationskanal genutzt werden können, ist wenig wahrscheinlich. Die vergleichsweise langen Relaxationszeiten der bestrahlten Proben lassen darauf schließen, dass Zentren solcher Art nur im geringen Umfang vorhanden sind.

Eine Erklärung des Unterschieds zu den chemisch dotierten Proben wäre im EST-Bild über eine schwächere Kopplung des nukleonischen an das elektronische Spinensemble in den strahlendotierten Proben gegeben. Einerseits übertragen im primären Prozess nur wenige Elektronen ihre Polarisation auf die Nukleonen und der Polarisationsaufbau findet entsprechend langsamer statt. Andererseits stellt die schwache Kopplung nur wenige Relaxationskanäle zur Verfügung, so dass der nukleonische Polarisationsabbau bei abgeschalteten Mikrowellen langsamer verläuft. Bei gleicher Geschwindigkeitskonstanten für die Spindiffusion würde dies für das strahlendotierte Material im Vergleich zu dem chemisch dotiertem die längeren Aufbau- und Relaxationszeiten und die höhere Endpolarisation (als Folge des dynamischen Gleichgewichts zwischen Polarisationsaufbau und Relaxation) erklären.

Ein Maß für die Wechselwirkung der Elektronen mit den benachbarten Nukleonen stellt die Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum dar. Dabei hat sich gezeigt, dass ein schmales Spektrum (kleinere HFS-Kopplungskonstante) sich günstig auf die erreichbare Polarisation auswirken kann. Diese Beobachtung bestätigt sich im Vergleich der strahlendotierten mit den chemisch dotierten Proben. Die erreichten Polarisationen liegen für letztere mit

³Dieser Vergleich ist mit der notwendigen Vorsicht anzustellen, da die Aufbauzeiten auch stark vom verwendeten apparativen Setup abhängen können.

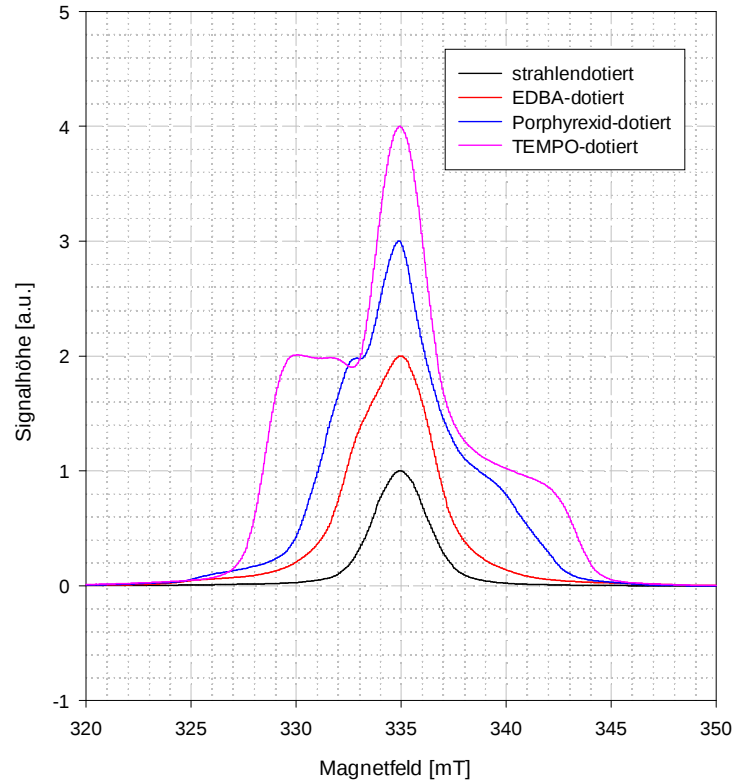


Abbildung 8.2: *ESR-Absorptionsspektrum im Vergleich, von innen nach außen für strahlendotiertes, EBDA-, Porphyrexid- und TEMPO-dotiertes D-Butanol. Der besseren Übersicht wegen sind die einzelnen Absorptionssignale mit konstanten Faktoren gestreckt. Die Form der Linien ist durch die anisotrope HFS bestimmt.*

vergleichsweise breitem ESR-Spektrum in allen Messungen unter denen des strahlendotierten Materials. In Abb. 8.2 sind zum Vergleich die Absorptionsspektren der verschiedenen Proben dargestellt.

8.3 Messungen im Dilutionmode

Verglichen mit den von [Kri 80] angegebenen Polarisationswerten für H-Butanol bei einem Magnetfeld von 5.0 T und im Vergleich zu den Ergebnissen der chemisch dotierten D-Butanolproben im 1 K -Modus lassen die bei $1\text{ K}/2.5\text{ T}$ erhaltenen Ergebnisse erwarten, dass im Dilutionmode hohe Polarisationen im strahlendotiertem Material zu erreichen sind.

Von den 5 bestrahlten Proben wurden nur die Nummern 1–3 vermessen. Aufgrund der ähnlichen Radikaldichte (vgl. Tabelle 4.5) der Proben 3 und 5 (bzw. 4) wurde auf eine Untersuchung letzterer verzichtet. Die Probe 4 wurde ebenfalls nicht vermessen, da sie sich von Probe 3 nur durch die D_2O -Zugabe unterscheidet, die weder in der ESR-Spektroskopie, noch bei Polarisationsmessungen im 1 K -Modus signifikante Unterschiede aufwiesen. Eine Überprüfung, inwieweit eine D_2O -Zugabe zu verschiedenen Verhalten der Polarisationsseigenschaften im Dilutionmode führt, wurde an den Proben 1 und 2 durchgeführt.

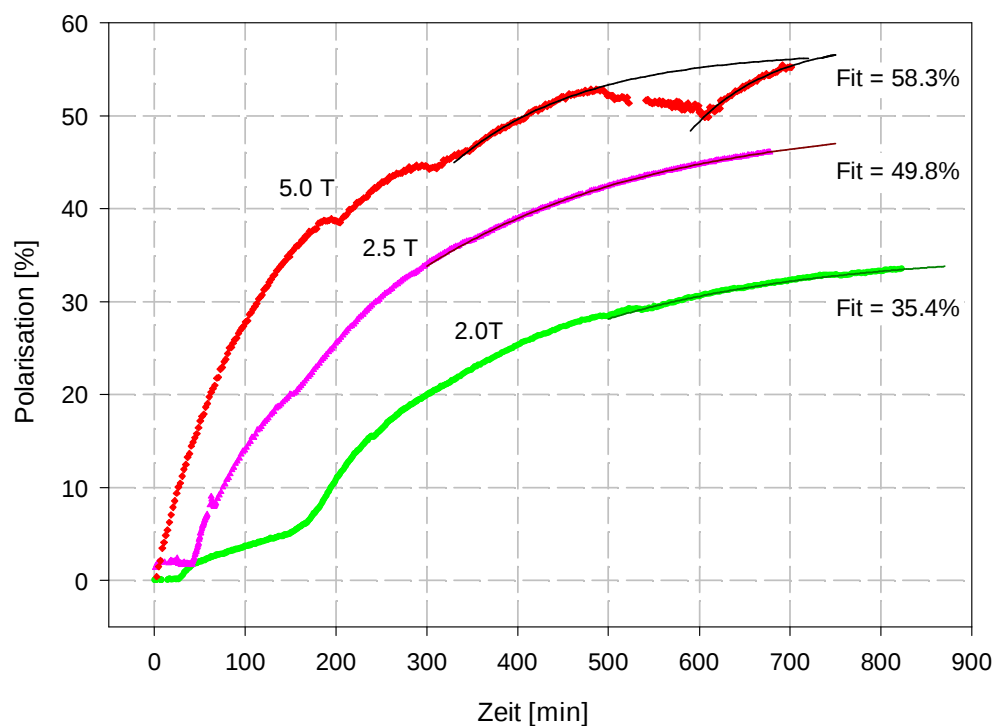


Abbildung 8.3: Polarisationsaufbau Probe 1.

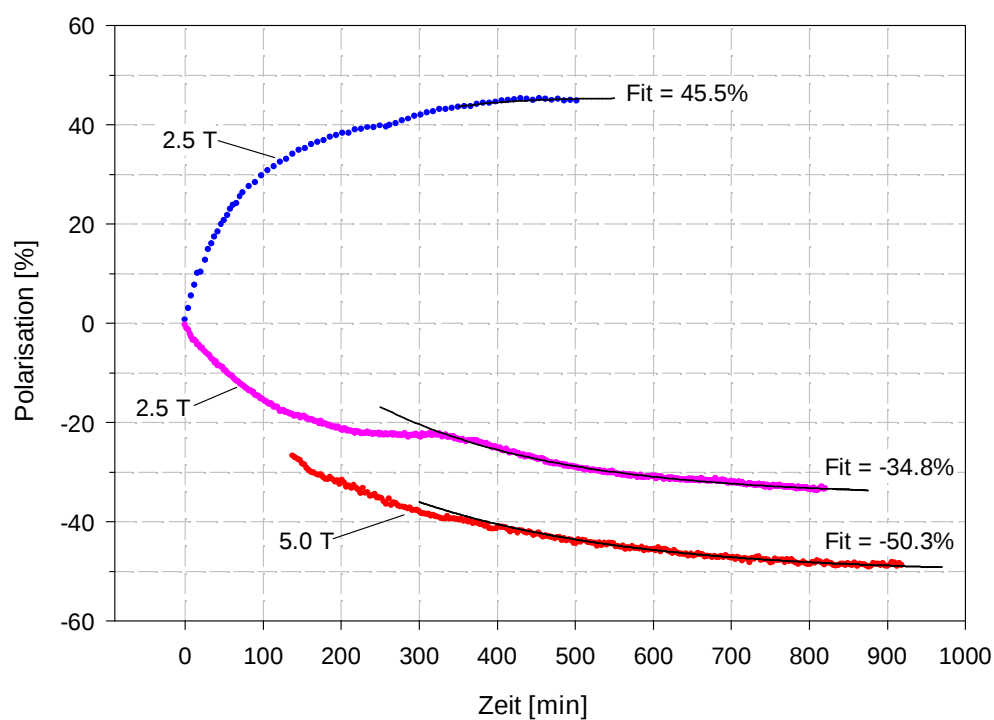
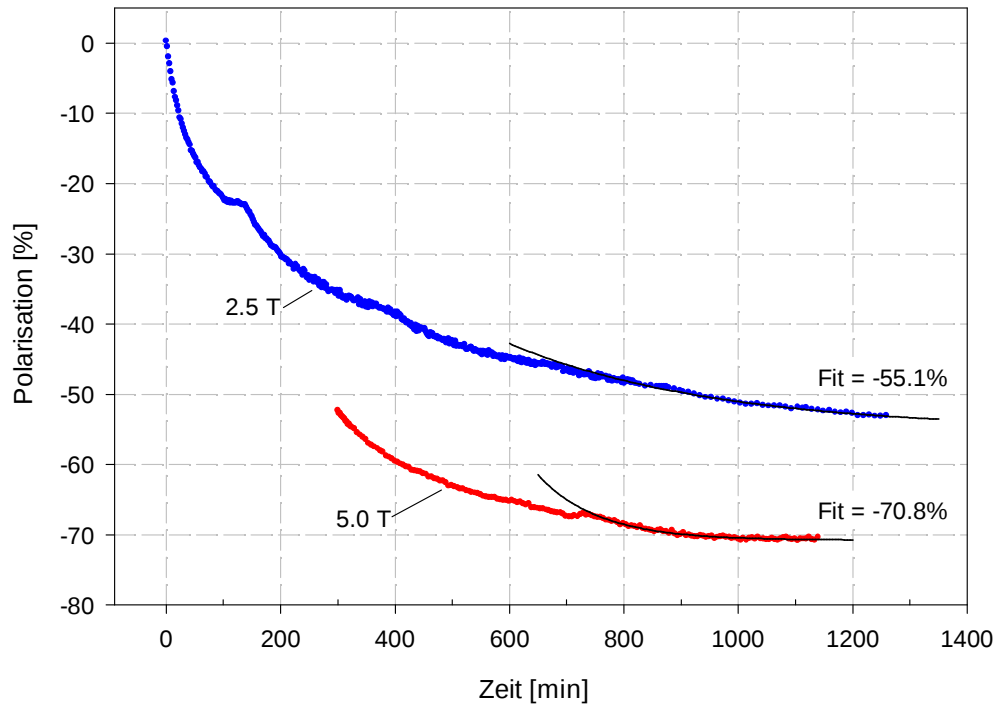


Abbildung 8.4: Polarisationsaufbau Probe 2.

Abbildung 8.5: *Polarisationsaufbau Probe 3.*

Die Bestimmung der Polarisationswerte erfolgte für diese Messungen ausschließlich über die Asymmetriemethode, da mit der benutzten Sattelspule kein TE-Signal genommen werden konnte. Die in Tabelle 8.2 eingetragenen Maximalpolarisationen ergeben sich durch Fit mit Gl.(6.1) an die Aufbaukurven in den Abbildungen 8.3 bis 8.5. Die Fehler sind der Übersicht wegen nicht eingetragen, liegen aber für alle Messungen bei etwa $\pm 4.5\%$ relativ.

Auffällig sind die im Vergleich zu den chemisch dotierten Proben wachsenden Polarisationswerte bei steigendem Magnetfeld. Die schwach bestrahlten Proben 1 und 2 erreichen mit fast 50 % bzw. 45 % Maximalpolarisation bei 2.5 T Werte, die deutlich über denen liegen, die mit chemisch dotierten D-Butanol bei diesen Feldstärken bislang erreicht wurden. Messungen bei 5.0 T führte auf Polarisationen von etwa 58 % für Probe 1 und etwas über 50 % für Probe 2. Der Unterschied in der erreichten Maximalpolarisation für die von der Radikalkonzentration vergleichbaren Proben 1 und 2 rührt von den unterschiedlichen Polarisierungstemperaturen her. Während die Messung an Probe 1 bei etwa 160 mK bis 170 mK durchgeführt wurde, lagen die Temperaturen für Probe 2 bei der 2.5 T-Messung bei ca. 180 mK und bei der 5.0 T-Messung mit ca. 200 mK deutlich über den Werten der Probe 1.

Die mit Standardkonzentration dotierte Probe 3 übertrifft die 2.5 T-Werte mit einer gemessenen Maximalpolarisation von 55 % deutlich und der bei 5.0 T gemessene Wert von über 70 % ist die höchste Deuteronenpolarisation, die je in Butanol gemessen wurde.

Eine quantitative Aussage über die Aufbauzeiten der Polarisierung lässt sich aus den in Abschnitt 8.2 genannten Gründen nicht exakt machen. Die in Tabelle 8.2 angegebenen Werte sind daher als Abschätzung zu verstehen, die aber einen qualitativen Vergleich untereinander zulassen.

	Polarisation [%] bei einem Magnetfeld von		
	2.0 T	2.5 T	5.0 T
Probe 1	35.4 (170)	49.8 (160)	58.3 (170)
Aufbau [min]	240	210	150
Probe 2	—	45.5 (180)	−50.3 (200)
Aufbau [min]	—	100	N/A
Probe 3	—	−55.1 (170)	−70.8 (170)
Aufbau [min]	—	280	N/A

Tabelle 8.2: *Ergebnisse der Feldabhängigkeitsmessungen an strahlendotiertem D-Butanol. Die eingeklammerten Werte geben die ungefähre Polarisationsstemperatur in Millikelvin an. Für Probe 2 und 3 können keine Aufbauzeiten bei 5.0 T angegeben werden, da der Startwert der Polarisation vom 2.5 T-Wert übernommen wurde.*

Unterschiede zwischen den Proben 1 und 2 bei der 2.5 T-Messung sind wiederum auf die höhere Polarisationsstemperatur der Probe 2 zurückzuführen. Die trotz höherer Radikalkonzentration mit etwa 280 min deutlich längere Aufbauzeit bei Probe 3 im Vergleich zu Probe 1 (etwa 210 min, beide bei 2.5 T) ist einerseits ebenfalls ein Temperatureffekt, andererseits war die Leistung der eingestrahlten Mikrowellen geringer als bei den beiden anderen Proben⁴. Insgesamt liegen die Aufbauzeiten des strahlendotierten Materials über dem, was in dem chemisch dotiertem erreichbar ist. Zwar sind die für die bestrahlten Proben gemessenen Werte in einem Bereich, der auch für das chemisch dotierte Material aus den Abb. 6.2 bis 6.4 abgeschätzt werden kann, jedoch sind diese nicht repräsentativ, da die Mikrowellenleistung für die Polarisationsvergleichsmessungen relativ gering gewählt wurden. Hohe Leistungen⁵ führen zu Aufbauzeiten im chemisch dotiertem Material, die selbst im Dilutionmode in der Größenordnung von nur etwa 60 min liegen. Im strahlendotiertem Material liegt die Aufbauzeit selbst bei hoher Leistung um etwa einen Faktor 2 darüber. Die hohen Polarisationswerte hingegen lassen das strahlendotierte D-Butanol als aussichtsreichen Kandidaten für den Einsatz in Streuexperimenten erscheinen. Im folgenden Abschnitt wird näher auf diesen Aspekt eingegangen.

8.4 Frozen Spin Mode

Die für das Experiment wünschenswerten hohen Polarisationswerte werden mit Hilfe von Magneten hoher Flussdichte, meistens Solenoiden, die den Targetbereich umschließen, erzeugt. Diese Anordnung gestattet es nicht, Experimente durchzuführen, bei denen die Strahlachse senkrecht zur Polarisationsrichtung liegt, da der Targetbereich durch den Solenoiden abgeschirmt wird. Bei paralleler Ausrichtung von Strahlachse und Polarisationsrichtung kommt es unter Umständen zu einer nicht akzeptablen Einschränkung bzgl. des

⁴Dass trotz der höheren Mikrowellenleistung die Polarisationsstemperatur niedriger war, ist auf eine bessere Einstellung des Kryostaten (³He/⁴He-Gemisch, ³He-Fluss) während der Messung von Probe 1 zurückzuführen.

⁵Bei der Wahl der Mikrowellenleistung ist ein Kompromiss zwischen einerseits tiefer Polarisationsstemperatur und andererseits schnellem Polarisationsaufbau zu finden. Als 'hohe Leistung' ist in diesem Sinne die Leistung zu verstehen, die ein (gewähltes) Optimalverhältnis dieser beiden Größen zulässt.

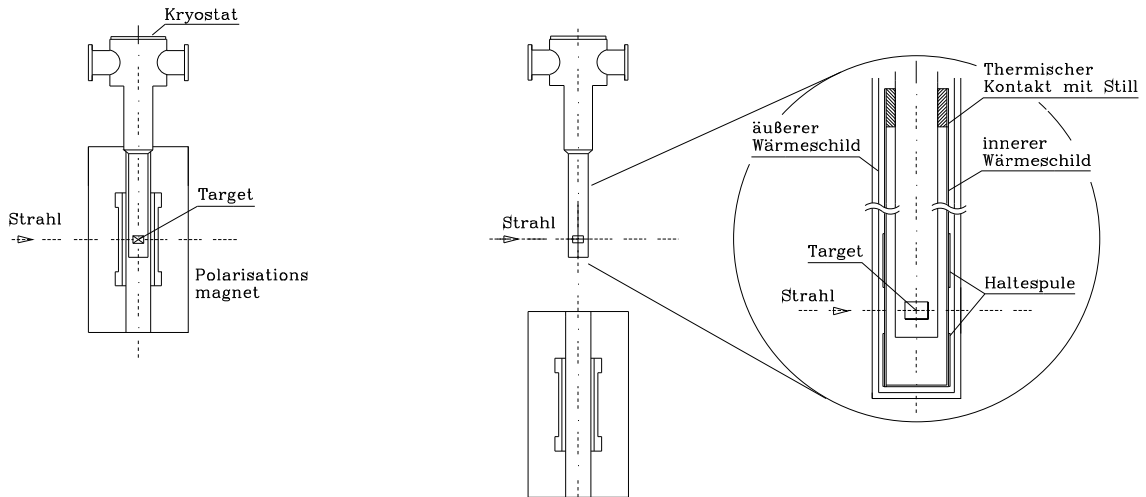


Abbildung 8.6: *Prinzip des Frozen Spin Mode. Links der Polarisationsmode, in welchem bei Nominalfeld dynamisch polarisiert wird, rechts der Haltemodus, der es erlaubt den Polarisationsmagneten aus dem Strahlbereich zu fahren (nach [CM 97]).*

detektierbaren Raumwinkels, da Reaktionsprodukte die Spule nicht durchqueren können. Ablenkung geladener Teilchen im Streufeld des Magneten macht überdies eine aufwändige Bahnspurrekonstruktion notwendig. Aus diesem Grund wird bei Experimenten, in dem der Polarisationsmagnet störend wirkt, das Polarisierte Target im sogenannten Frozen Spin Mode betrieben, in dem eine Trennung zwischen DNP und Datennahme (d.h. Zeiten, in denen der Strahl auf das Target gelenkt wird) stattfindet. Im Polarisationsmodus (Abb. 8.6 links) wird der Targetbereich durch den Polarisationsmagneten umschlossen und dynamisch bei Nominalfeld und etwa 200 mK im Dilutionmode polarisiert. Anschließendes Abschalten der Mikrowellen führt der fehlenden Wärmelast wegen zu einem Absinken der Targettemperatur auf Werte der Basistemperatur des verwendeten Kryostaten. Die Relaxationszeiten der erzeugten Polarisation steigen dabei stark an (vgl. Abbildung 8.8) und ermöglichen es, das externe Feld auf niedrigere Werte zu setzen. Diese können bereitgestellt werden durch externe Spulen in Helmholtzanordnung, die freie Sicht auf den Targetbereich zulassen, oder durch dünnwandige Solenoiden, die vom Strahl wie auch von den Reaktionsprodukten verlustarm durchquert werden können. Diese sogenannten Haltespulen stellen dabei Flussdichten von etwa 0.3 T bis 0.5 T am Targetort zur Verfügung. Mittlerweile Standard in der Praxis geworden sind die 'internen Haltemagnete', bei denen die Spule direkt auf den innersten Wärmeschild des Kryostaten im Targetbereich gewickelt ist und nur 2 bis 3 Lagen mit einer Gesamtdicke von etwa $500\text{ }\mu\text{m}$ bis $800\text{ }\mu\text{m}$ aufweist⁶ [Geh 97].

Für die Datennahme während des Streuexperimentes wird das Polarisationsfeld durch das vom Haltemagneten bereitgestellte Feld ersetzt, so dass der Polarisationsmagnet aus dem Bereich des Targets entfernt werden kann und somit weder für Strahl noch für eventuell targetnahe Detektoren störend wirkt (Abb. 8.6, rechts).

⁶Die Anforderungen an die Feldhomogenität der Haltespulen ist nicht so hoch, da mit ihnen nicht dynamisch polarisiert wird.

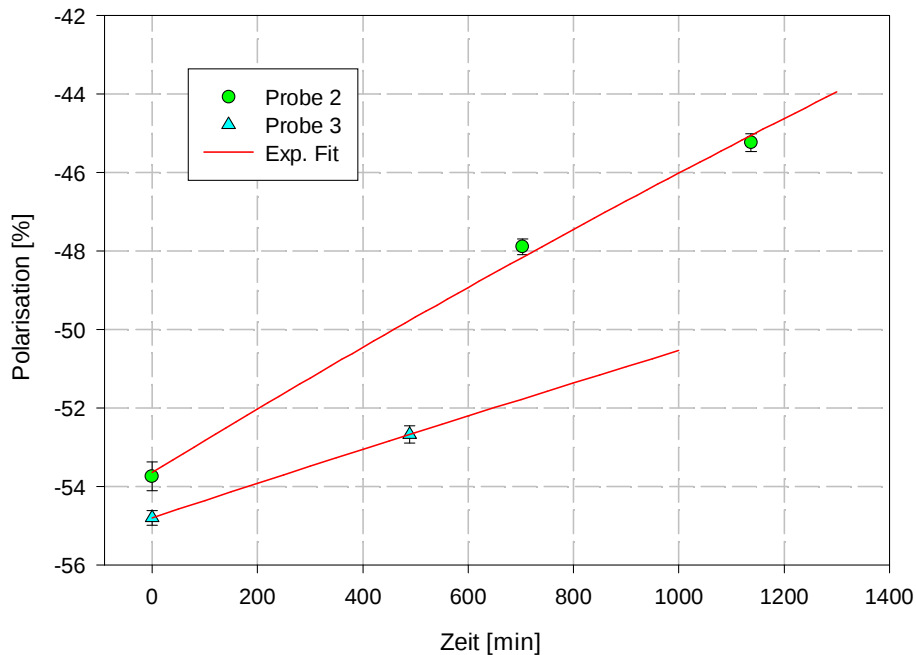


Abbildung 8.7: *Relaxation im Frozen Spin Mode.* Die eingezeichneten Fehlerbalken berücksichtigen nur den statistischen Fehler aus der Mittelwertbildung der gemessenen Polarisationswerte.

Während der Datennahme baut sich die Polarisation entsprechend der Relaxationszeit ab, so dass ein Aufpolarisieren nach einiger Zeit notwendig wird; hohe Relaxationszeiten bei den verwendeten niedrigen Haltefeldern sind daher wünschenswert für das Material, um die Anzahl der Unterbrechungen des Strahlbetriebes möglichst gering zu halten.

Um diesen Parameter an dem strahlendotiertem D-Butanol zu bestimmen, wurde nach Hochpolarisieren der Probe das Feld des Polarisationsmagneten auf 0.4 T gesenkt und die Relaxationszeiten für beide Spinkonzentrationen gemessen. Abbildung 8.7 zeigt die vor bzw. nach dem Frozen Spin Mode genommenen Polarisationswerte und den theoretischen Verlauf während der Niedrigfeldphase. Die Messung der Polarisation bei 0.4 T ist leider nicht möglich, da das NMR-System die Resonanzfrequenz der Deuteronen von 2.6 MHz bei diesem Feldwert nicht mehr zur Verfügung stellt.

	Relax.Zeit [h]	Temp. [mK]	Mag.Feld [T]	Referenz
Probe 2	117	80	0.4	diese Arbeit
Probe 3	206	60	0.4	diese Arbeit
TEMPO-DBu	120	60	0.5	[Plü 97]
Porphy-DBu	150	50	0.42	[Bra 00]

Tabelle 8.3: *Relaxationszeiten in D-Butanol*

Ein streng quantitativer Vergleich der gemessenen Werte untereinander ist nicht möglich, da während der Relaxationsphase die Temperaturen unterschiedlich waren. Die starke Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Temperatur erklärt auch, warum die Probe

mit der höheren Radikalkonzentration eine längere Relaxationszeit aufweist, obwohl nach dem in Kapitel 2.1 Gesagtem eine geringere Zeit erwartet wird. In Tabelle 8.3 finden sich die aus Abb. 8.7 bestimmten Relaxationszeiten mit den Messparametern. Zum Vergleich sind Werte, die in anderen Setups für chemisch dotiertes D-Butanol erreicht wurden mit angegeben.

Ein Vergleich der bei den chemisch dotierten Materialien erreichten Werte mit denen der strahlendotierten Proben ist wiederum schwierig, da zum Teil verschiedene Temperatur-/Feldwerte während des Frozen Spin Modes vorherrschten. Berücksichtigt man allerdings die prinzipielle Abhängigkeit der Relaxationszeit von Temperatur und Magnetfeld, wie sie in Abb. 8.8 dargestellt ist, so lassen sich qualitative vergleichende Aussagen treffen. Die in Probe 3 gemessene Relaxationszeit von über $200\,h$ ist, soweit bekannt, die höchste die je bei diesen Temperatur-/Feldwerten in deuteriertem Butanol gemessen wurde. Für das TEMPO-dotierte Material ergeben sich bei diesen Temperaturen selbst bei höherem Feld mit $120\,h$ nur 60 % dieses Wertes. Aufgrund der starken Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationszeiten lässt dies erwarten, dass bei Haltefeldern von $0.5\,T$ die Relaxationszeit in den strahlendotierten Proben auf über $300\,h$ anwächst. Der Vergleich mit der bei nur leicht höherem Feld von $0.42\,T$ vermessenen Porphyraxid-dotierten Probe zeigt, dass das chemisch dotierte Material nur etwa 75 % des Wertes der strahlendotierten Probe erreicht. Berücksichtigt man hier die Abhängigkeit von der Temperatur, so lässt dies ebenfalls erwarten, dass bei einer Temperatur-/Feldkombination von $50\,mK/0.4\,T$ für das strahlendotierte Material mit Relaxationszeiten von weit über $200\,h$ zu rechnen ist.

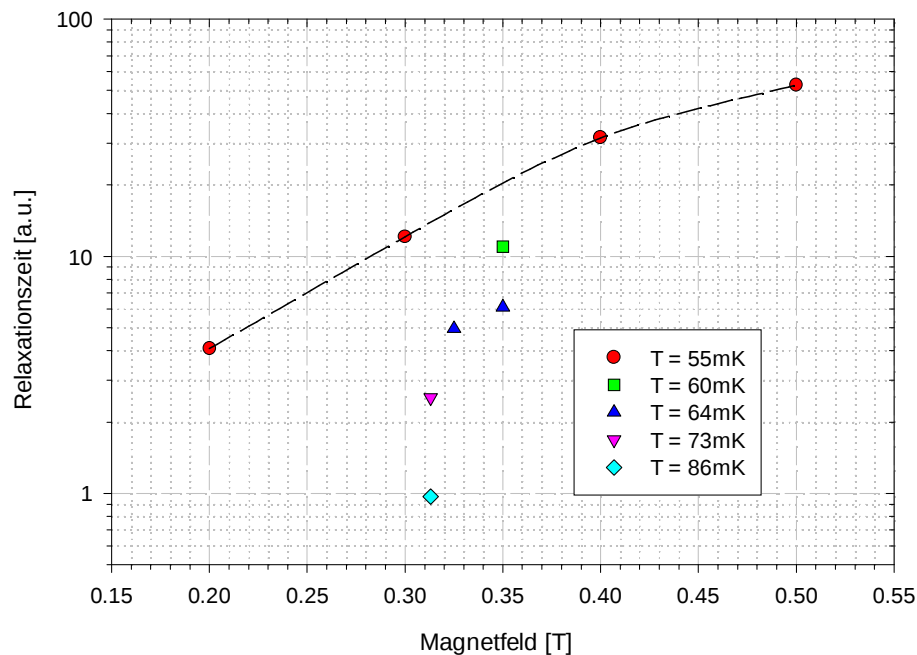


Abbildung 8.8: Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationszeiten. Die Messdaten zu dieser Graphik sind nicht in der Bochumer Apparatur genommen sondern stammen aus [Bra 00] und können somit lediglich für qualitative Vergleiche herangezogen werden. Aus diesem Grunde wurde die Ordinate in willkürlichen Einheiten dargestellt (man beachte die logarithmische Unterteilung!).

8.5 Messungen zur EST-Theorie

Zur Überprüfung der Gültigkeit der EST-Theorie wurde teildeutiertes Butanol ($\text{C}_4\text{D}_9\text{OH}$) elektronenbestrahlt und dynamisch polarisiert. Falls die EST-Theorie in diesem Material gilt, sollten durch Einstrahlung von Mikrowellen geeigneter Frequenz sowohl die Deuteronen als auch die Protonen dynamisch polarisiert werden können (vgl. Kapitel 2.1). Selektive Zerstörung der einen Kernsorte würde bei abgeschalteter Mikrowelleneinstrahlung über die Kopplung der Spinensembles zu einem Wiederangleichen der Spintemperatur und damit Übertrag der noch bestehenden Polarisation auf die nicht mehr polarisierte Kernsorte führen.

Die Messungen fanden im 1 K-Modus des Dilutionkryostaten bei einer Magnetfeldstärke zwischen 2.5 T und 5.0 T statt. In den Abb. 8.9 bis 8.11 ist der Verlauf der Protonen- und Deuteronenpolarisation dargestellt. An den gekennzeichneten Stellen wurde die Protonenpolarisation zerstört. Deutlich erkennbar ist, dass direkt im Anschluss daran die Deuteronenpolarisation fällt und die der Protonen anwächst.

Da nach Zerstörung der Protonenpolarisation keine Mikrowellen eingestrahlt wurden, kann der Aufbau der Protonenpolarisation nur durch Kopplung beider Kernspezies (über das elektronische Spinensemble) stattgefunden haben. Nach Angleich der Polarisation nähern sich beide Kernsorten ihrem TE-Wert. Sehr deutlich stellt sich dieses Verhalten bei der 2.5 T -Messung dar; die Angleichzeit lag bei etwa 15 min . Um eine vermeintliche Fehlmessung auszuschließen, wurde die Protonenpolarisation bei der 3.5 T -Messung in kurzen Abständen zerstört. Die Angleichzeit lag in beiden Fällen bei nur etwa 4 min , was für eine vergleichsweise starke Kopplung der Spinreservoirs spricht.

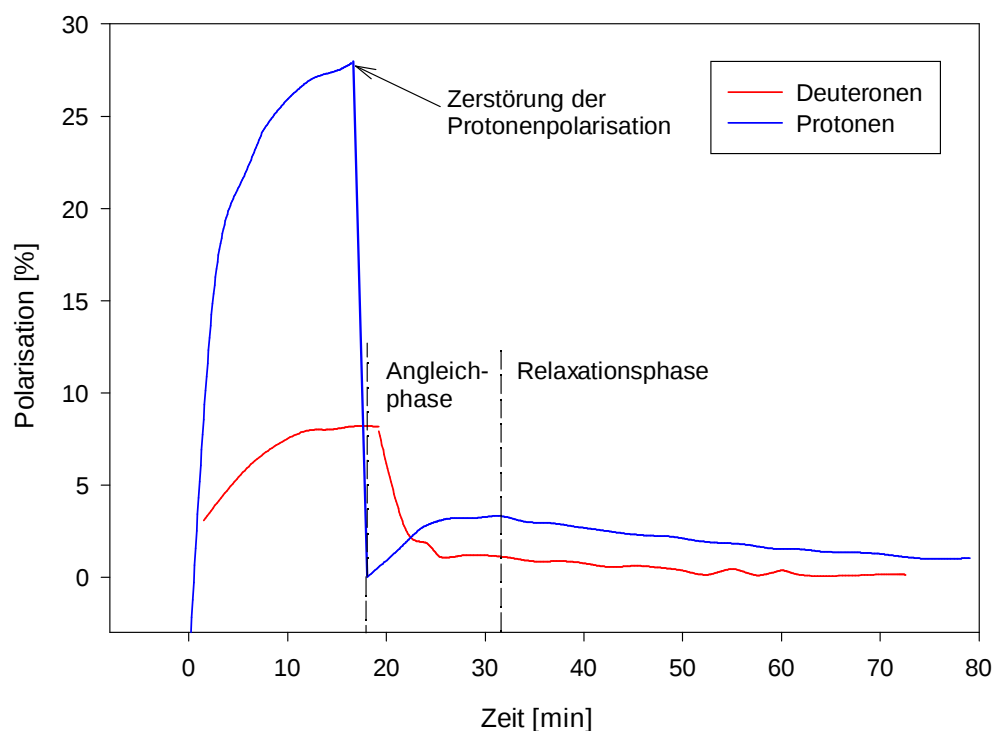


Abbildung 8.9: Angleich von Protonen- und Deuteronenpolarisation bei 2.5 T .

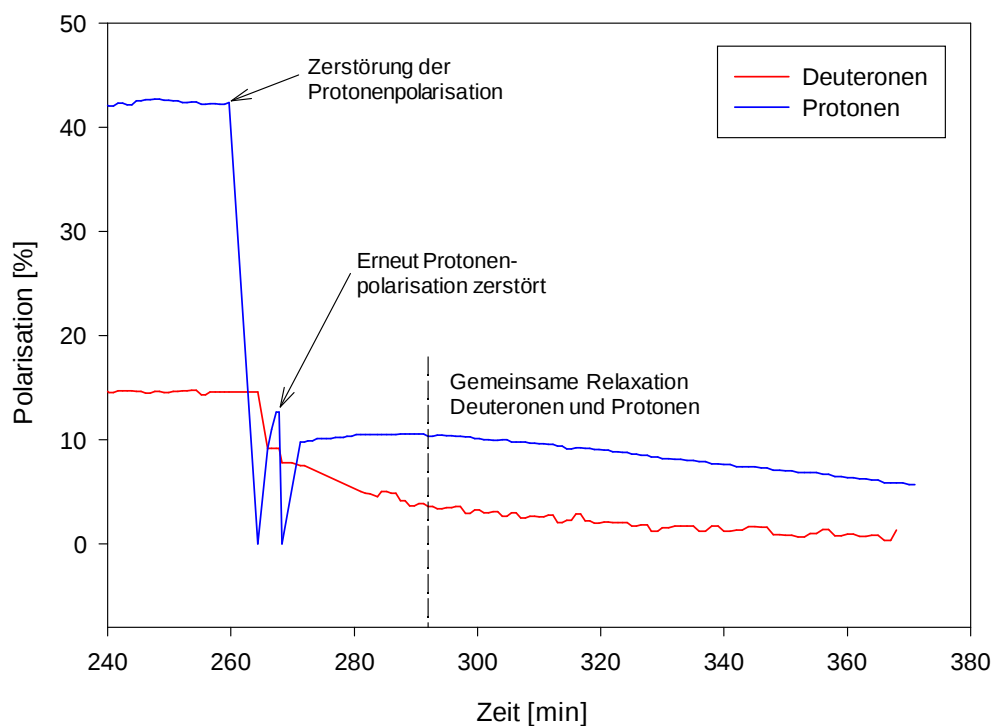


Abbildung 8.10: Angleich von Protonen- und Deuteronenpolarisation bei 3.5 T.

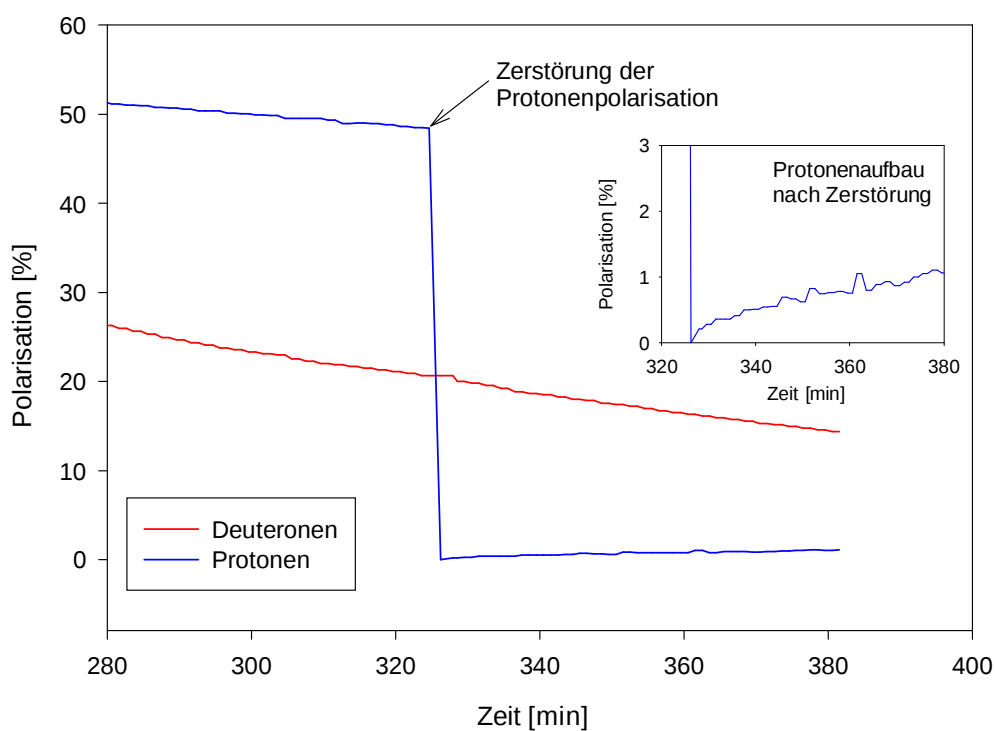


Abbildung 8.11: Angleich von Protonen- und Deuteronenpolarisation bei 5.0 T.

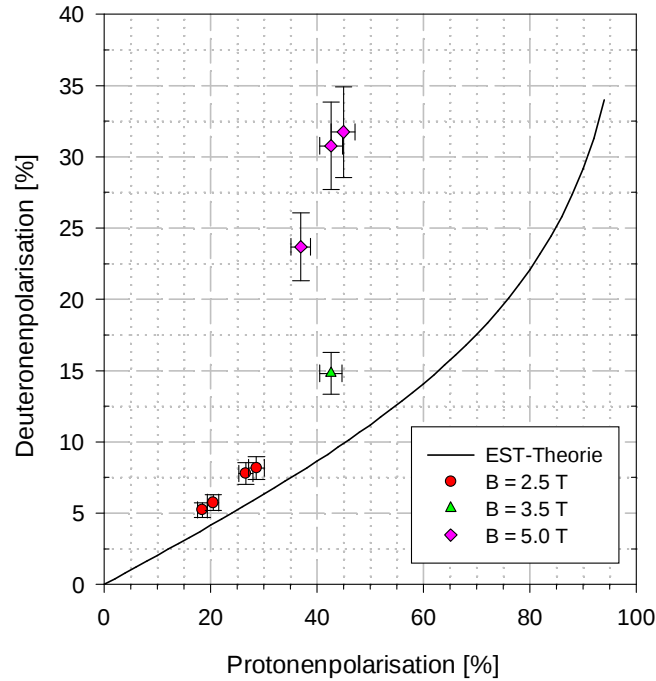


Abbildung 8.12: Abhängigkeit der Deuteronen- von der Protonenpolarisation. Die durchgezogene Linie gibt die Vorhersage gemäß der EST-Theorie wieder.

Die 5 T-Messung zeigte einen sehr langsamen Protonenpolarisationsaufbau von mehr als 50 min (0 % $\rightarrow$ 1 %), eine durch den Angleich verursachte schnellere Abnahme der Deuteronenpolarisation ist kaum zu erkennen, so dass von einer schwachen Kopplung der Spinreservoirs ausgegangen werden muss. Eine qualitative Abhängigkeit der Angleichzeiten vom Magnetfeld lässt sich aufgrund dieser Messung nicht angeben, das Verhalten mithin nicht verstehen.

Trägt man die gemessenen Protonen- und Deuteronenpolarisationen aus dynamischen Gleichgewichten gegeneinander auf und vergleicht dies mit der Vorhersage der EST-Theorie (Abb. 8.12), so zeigen sich deutliche Unterschiede. Ein von der EST-Theorie abweichendes Verhalten wird auch in strahlendotiertem D-Ammoniak (ND_3) beobachtet und als Folge des Differential Solid State Effekts erklärt [Rie 82]. Inwieweit dies auch auf das vorliegende Material zutrifft und inwieweit sich darüber ggf. die mit steigendem Magnetfeld zunehmende Abweichung von der EST-Theorie erklären lässt, muss durch weitere Messungen, insbesondere der frequenzabhängigen Polarisation beider Kernsorten, überprüft werden.

Die hier durchgeführten Messungen zeigen allerdings, dass, obwohl sich offensichtlich keine einheitliche Spintemperatur einstellt, die Spinreservoirs beider Kernsorten aneinander gekoppelt sind. Der wirksame Polarisationsmechanismus wird damit zumindest anteilmäßig über das Spintemperaturkonzept dargestellt werden können.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Teilchenphysikalische Experimente mit polarisierten Targets sind ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung der spinabhängigen Eigenschaften der Nukleonen. Aus streuexperimenteller Sicht sind hohe Polarisationen und Dilutionfaktoren und insbesondere bei Frozen Spin Messungen auch lange Relaxationszeiten wünschenswert.

Die Optimierung der Polarisations-eigenschaften ist eng mit dem Verständnis über die Mechanismen der Dynamischen Nukleonenpolarisation verknüpft, so dass deren (im wesentlichen auch experimentelle) Kenntnis grundlegende Bedeutung für die Materialforschung in diesem Bereich und damit auch für die Qualität eines teilchenphysikalischen Experimentes hat.

Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war daher die Untersuchung der anomalen Magnetfeldabhängigkeit der Polarisierung chemisch dotierten D-Butanols. Systematische Messungen an mit den Standardradikalen Porphyrexid, EDBA und TEMPO dotiertem Material konnten zeigen, dass dieser Effekt in allen Proben auftritt. Der Vergleich mit strahlendotiertem D-Butanol zeigte außerdem, dass es sich dabei um keine Eigenschaft des deuterierten Butanols an sich handelt und lässt die Ursache in der g-Faktor-Anisotropie der verwendeten Radikale vermuten. Kombiniert mit der Annahme eines zusätzlichen Polarisationsmechanismus analog dem des DSSE kann dadurch die anomale Magnetfeldabhängigkeit erklärt werden. Grundlegend für die Überprüfung dieser Annahme ist allerdings die Messung der ESR-Linienbreite bei hohen Magnetfeldern, die aus apparativen Gründen bislang noch nicht durchgeführt werden konnte.

Die Dotierung des deuterierten Butanols durch hochenergetische Elektronen diente ursprünglich nur dem Vergleich mit dem chemisch dotierten Material. Magnetfeldabhängige Polarisationsmessungen im Dilutionmode führte in dem strahlendotierten Material auf Maximalpolarisationen von 55 % bei 2.5 T und auf über 70 % bei 5 T. Diese Werte sind die höchsten Deuteronenpolarisationen, die bei den entsprechenden Magnetfeldwerten jemals in Butanol gemessen wurden.

Messungen an teildeutertem Butanol zum im Material wirksamen Polarisationsmechanismus haben gezeigt, dass eine Kopplung zwischen den nukleonischen Spinreservoirs zwar existiert, die Polarisierung jedoch sich nicht entsprechend der Vorhersage der EST-Theorie einstellt. Inwieweit ein zusätzlicher DSSE-ähnlicher Prozess diesen Effekt erklärt, müssen weitere Messungen zeigen.

Die erreichten hohen Deuteronenpolarisationen ließen es sinnvoll erscheinen zu überprüfen, inwieweit sich das strahlendotierte Material als Target für Streuexperimente eignet. Denkbar wäre ein Einsatz in Experimenten, die derzeit mit chemisch dotiertem D-Butanol betrieben werden. Solche Experimente finden bei relativ geringer Strahlintensität im Frozen Spin Mode statt, weshalb Relaxationszeitmessungen bei experimentüblichen Temperaturen von 60 mK und einem Haltefeld von 0.4 T durchgeführt wurden. Diese ergaben eine Relaxationszeit von über 200 h , die damit weit über dem liegt, was in dem chemisch dotierten Material gemessen wurde.

Aufgrund von ESR-Untersuchungen konnte die Temperaturstabilität der Zentren bishin zu einer Temperatur von 110 K nachgewiesen werden. Ein merklicher Abbau setzte erst bei 115 K mit einer Halbwertszeit von etwa 36 min ein. Diese Temperatur ist hoch genug, um ein problemloses Verladen in das Kryosystem ohne Verlust der Radikale zu gewährleisten. Hohe Polarisationswerte und Relaxationszeiten, wie auch die Temperaturstabilität der Radikale lassen das strahlendotierte Butanol als aussichtsreichen Kandidaten für künftige Strahlexperimente erscheinen. Eine Überprüfung der Strahlenbeständigkeit steht noch aus, jedoch ist nicht zu erwarten, dass diese schlechter als die des chemisch dotierten Materials ist. Die derzeit im chemisch dotierten D-Butanol erreichbaren Maximalpolarisationen liegen bei etwa 40% . Das bedeutet, für Experimente in denen eine Polarisation bei 5 T möglich ist, würde wegen der umgekehrt quadratischen Abhängigkeit der Messzeit von der Polarisation (bei vorgegebenen statistischen Fehler) eine Verkürzung der Messzeit um den Faktor $(0.7/0.4)^2 \approx 3$ bei Einsatz des strahlendotierten Materials möglich sein. Lässt das experimentelle Setup Polarisationen nur bei 2.5 T zu, führt dies auf etwa eine Halbierung $((0.55/0.4)^2 \approx 1.9)$ der Messzeit im Vergleich zum chemisch dotiertem Material. Bei gleichbleibender Messzeit wären die Ereignisraten entsprechend höher, der statistische Fehler mithin kleiner. Die vergleichsweise langen Relaxationszeiten bringen zudem den Vorteil, das die Abstände, in denen ein Aufpolarisieren des Targets notwendig wird, verlängert werden können. Das Verhältnis zwischen Polarisationszeiten und solchen der Datennahme verschiebt sich zugunsten letzterer, wodurch die Effizienz bzgl. der Datennahme nochmals gesteigert werden kann.

Obschon mit der Strahlendotierung ein aufwändigeres Präparationsverfahren verbunden ist, lässt sich dies angesichts der weitreichenden Vorteile für das Experiment in Kauf nehmen.

Anhang A

Das Bochumer Tieftemperatursystem

Tiefe Temperaturen sind nach dem in Kapitel 2 Gesagtem für die Erreichung hoher Polarisierungen von grundlegender Bedeutung. Aus diesem Grund werden die beiden Kryosysteme des Bochumer Polarisierten Targets nachfolgend näher beschrieben.

A.1 Der ^4He -Verdampferkryostat

Funktionsprinzip dieser Apparatur ist die Erniedrigung des Dampfdruckes über der flüssigen Phase des Kühlmittels, das seine Temperatur entsprechend der Dampfdruckkurve ändert. Temperaturen im Bereich unterhalb von 4 K können nach diesem Prinzip nur mit Helium als Kältemittel erreicht werden, da es wegen des fehlenden Tripelpunktes auch für $T \rightarrow 0\text{ K}$ (bei Drücken $p < 2.5 \cdot 10^6\text{ Pa}$) nicht in die feste Phase übergeht.

Der Anstieg der Dampfdruckkurve wird beschrieben durch die Gleichung von Clausius-Clapeyron,

$$\frac{dp}{dt} = \frac{S_g - S_\ell}{V_g - V_\ell},$$

wobei V_g und V_ℓ die Volumina der gasförmigen bzw. flüssigen Phase sind und $S_g - S_\ell$ die Entropieänderung beim Phasenübergang angibt, die nach dem II. Hauptsatz mit der Verdampfungsenthalpie L über $T(S_g - S_\ell) = L$ zusammenhängt¹. Vernachlässigt man das molare Flüssigkeitsvolumen gegenüber dem des Gases ($V_g \approx 700 \cdot V_\ell$), so gilt mit der Gleichung des idealen Gases $pV_g = \nu kT$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T} \cdot \frac{p}{\nu kT} \quad \text{bzw.} \quad p \propto \exp\left(-\frac{L}{\nu kT}\right). \quad (\text{A.1})$$

¹An dieser Stelle wurde die Temperaturabhängigkeit von L nicht berücksichtigt, da sie die prinzipiellen Betrachtungen nur komplizieren würde. Für numerische Berechnungen muss ihr allerdings Rechnung getragen werden. Daten zu $L(T)$ finden sich z.B. in [ER 54].

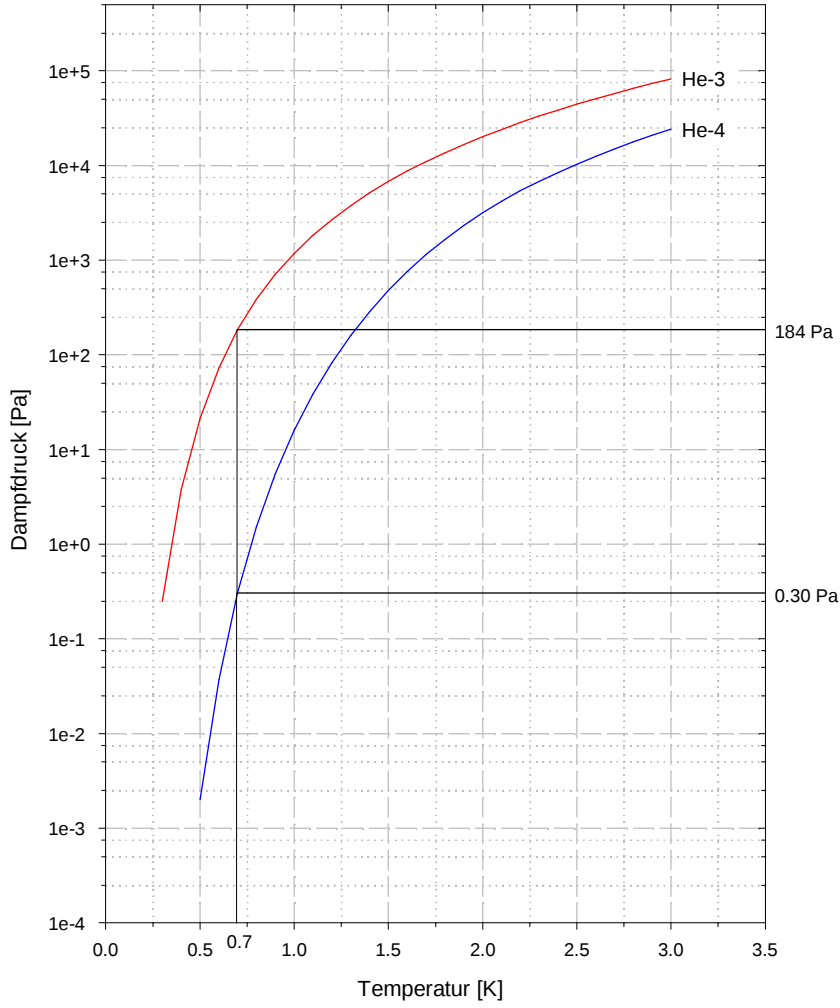


Abbildung A.1: Dampfdruckkurve von ^3He und ^4He . Die Datenpunkte, aus denen dieser Graph erzeugt wurde, entstammen [FH 81].

Man erkennt, dass die Erzeugung tiefer Temperaturen nach dem Verdampferprinzip leistungsstarke Vakuumsysteme notwendig macht, die der exponentiellen Abhängigkeit (A.1) gerecht werden können².

Die Wärmelast $\dot{Q}$ auf den Kryostaten (durch experimentellen Wärmeinput und/oder die thermische Grundbelastung) führt zu einer Abdampfung von $\dot{n} = \dot{Q}/L$ Mole Helium, die vom Pumpsystem abgeführt werden müssen. Die dafür benötigte Saugleistung ist $S = \dot{n} \cdot V_{mol}$, wobei $V_{mol} = (p_0/p_S) \cdot V_0$ das molare Volumen des bei Sättigungsdampfdruck abgedampften Heliums, dann bei Normaltemperatur, ist (Index 0 für Normalbedingungen).

²Prinzipiell könnte der Druck und damit die Temperatur beliebig gesenkt werden, wenn es wegen der endlichen Güte der thermischen Isolation nicht zu einer gewissen Grundbelastung käme, die zur ständigen Abdampfung des Heliums führt. Die Wichtigkeit der thermischen Isolierung des Kryosystems erkennt man an dieser Stelle sehr deutlich.

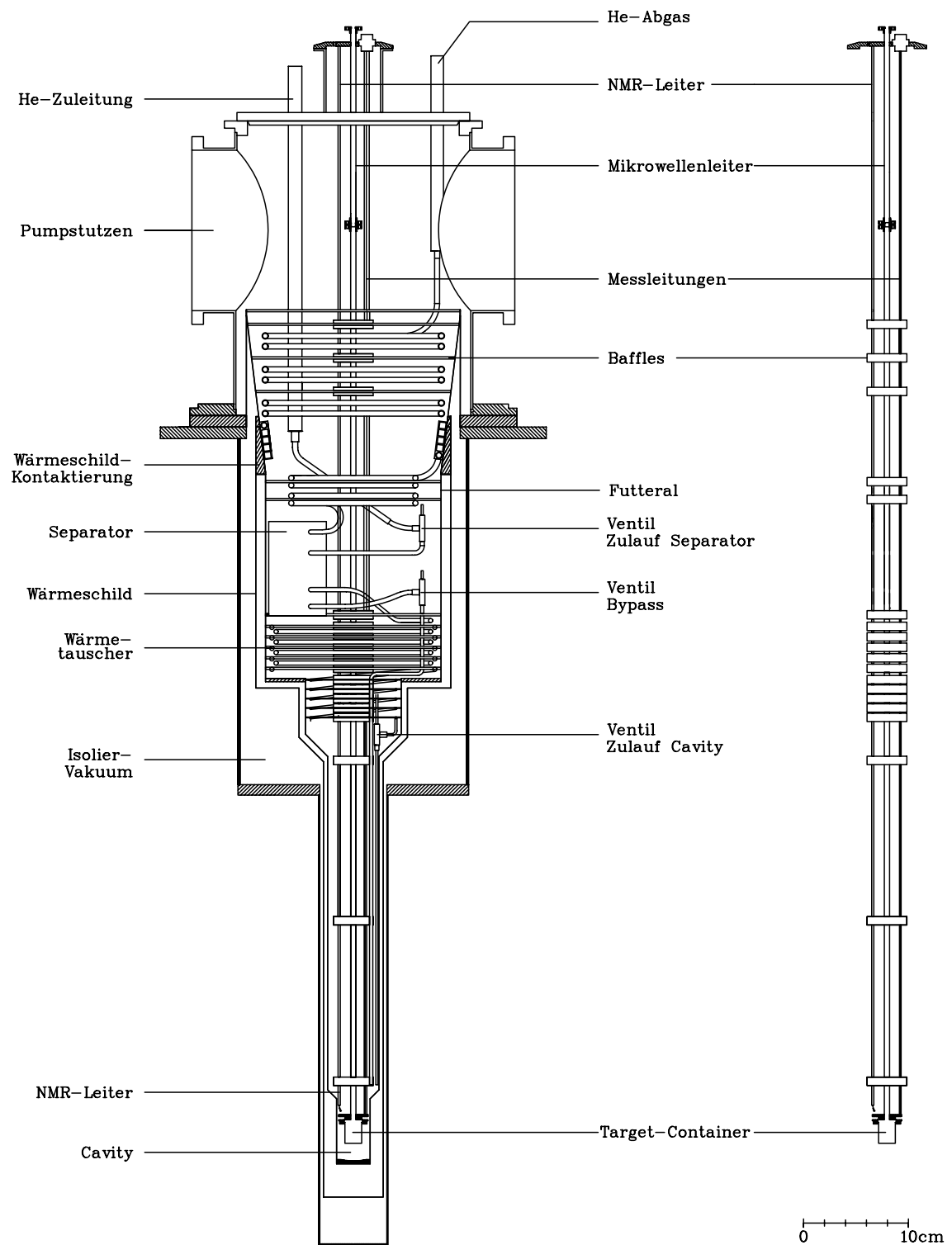


Abbildung A.2: ^4He -Verdampferkryostat 'SOPHIE' (links) mit Probenhalter (rechts).

Der niedrigste Druck (und über (A.1) damit auch die niedrigste Temperatur), die erreicht werden kann, ist somit gegeben durch

$$p_S = \dot{Q} \frac{p_0 V_0}{L} \cdot \frac{1}{S}$$

und bestimmt damit auch die Kühlleistung $\dot{Q}$ des Kryostaten als die Wärmemenge, die bei gegebener Temperatur T (bzw. Druck p_S) und Saugleistung S des Pumpsystems noch verarbeitet werden kann als

$$\dot{Q} = \frac{L p_S}{p_0 V_0} \cdot S. \quad (\text{A.2})$$

Die technische Umsetzung dieses Kühlprinzips ist mit dem ^4He -Verdampferkryostat realisiert, der in Abb.A.2 dargestellt ist. Besonderheit dieses nach dem Roubeau-Typ [Rou 66] gefertigten Kryostaten ist seine Ausführung als Toploader, d.h. das zu untersuchende Material kann mit Hilfe eines speziellen Probenhalters von oben in den 1 K -Bereich (der 'Cavity') gebracht werden. Ein zeitaufwändiges Aufwärmen des gesamten Kryostaten für einen Probenwechsel entfällt damit und ermöglicht so in vergleichsweise kurzer Zeit systematische Untersuchungen verschiedener Materialien. Darüberhinaus gestattet der zentrale Zugang eine Anpassung des Probenhalters an eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen, z.B. der Verflüssigung tiefsiedender Gase [Rad 97] oder die Nutzung für Tieftemperatur-ESR-Instrumentarien [Hec].

Betrieben wird der ^4He -Verdampferkryostat in Kombination mit einem Rootspumpstand (Saugleistung $3000\text{ m}^3/\text{h}$), womit eine Minimaltemperatur von etwa 850 mK und eine Kühlleistung von ca. 470 mW bei 1 K erreicht wird. Die Abkühlzeit bis zum Erreichen des Arbeitspunktes beträgt etwa 2.5 h bis 3 h , ein schneller und flexibler Einsatz dieser Apparatur wird dadurch erst ermöglicht.

Technische Einzelheiten und funktionelle Details zu dieser Apparatur finden sich in [Har 97].

A.2 Der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischkryostat

Für den Temperaturbereich bis hinab zu etwa 60 mK wird ein $^3,^4\text{He}$ -Mischkryostat eingesetzt. Diese Kryostatentechnik ist die einzige, die eine kontinuierliche Kühlung im Millikelvinbereich ermöglicht. Das Funktionsprinzip ist die reversible Mischung von ^3He und ^4He . Im folgenden wird zunächst auf die Eigenschaften dieser Mischung eingegangen, bevor die apparativen Anforderungen und die technische Umsetzung beschrieben werden.

A.2.1 Die ^3He - ^4He -Mischung und das Dilutionprinzip

In Abb.A.3 ist das Phasendiagramm der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischung dargestellt. Man erkennt, dass der λ -Punkt, ab welchem ^4He vom normalfluiden in den superfluiden Zustand übergeht, mit wachsender ^3He -Konzentration zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Die λ -Linie endet in dem Separationspunkt der Mischung bei einer ^3He -Konzentration von 67.5% und einer korrespondierenden Temperatur von 0.867 K . Oberhalb dieser Temperatur sind Mischungen der beiden Isotope in jedem Verhältnis möglich, darunter kommt es

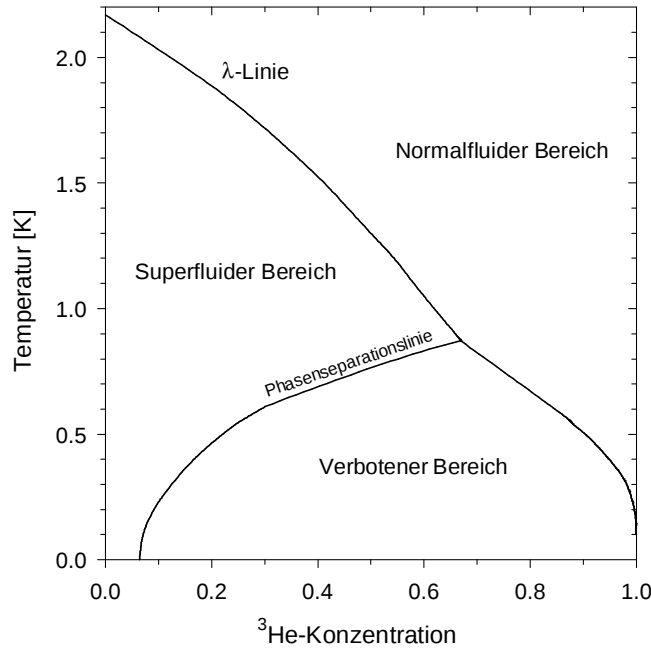


Abbildung A.3: Phasendiagramm der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischung bei gesättigtem Dampfdruck. Datenpunkte zu diesem Diagramm finden sich in [Gra 67], [BK 62] und [Edw 65].

zur Isotopentrennung und Ausbildung einer ^3He -reichen c- und einer ^3He -armen d-Phase³. Wegen der geringeren Dichte schwimmt die ^3He -reiche Phase der ^3He -armen auf.

Temperaturerniedrigung unterhalb des Separationspunktes führt zu einer weiteren Entmischung und für $T \rightarrow 0\text{ K}$ ist die c-Phase isotonenrein, während in der d-Phase noch etwa 6.4 % ^3He verbleiben. Der Grund hierfür liegt einerseits in den verschiedenen Quantenstatistiken, denen die beiden Isotope gehorchen, andererseits in den Bindungsenergien von ^3He -Atomen in den unterschiedlichen Umgebungen. ^3He -Atome haben wegen der geringeren Masse eine höhere Nullpunktsenergie als ^4He -Atome. Dadurch nehmen letztere ein geringeres Volumen ein, so dass die ^3He -Atome aufgrund der größeren Nähe zu den ^4He -Atomen stärker gebunden werden. Mit zunehmender ^3He -Konzentration nimmt dieser Effekt allerdings weiter ab. Abkühlung auf $T \rightarrow 0\text{ K}$ bedeutet, dass immer mehr Atome in den quantenmechanischen Grundzustand kondensieren. ^4He hat den Kernspin $I = 0$, gehorcht damit der Bose-Einstein Statistik und der Grundzustand ist dadurch gekennzeichnet, dass alle Atome den tiefsten Energiezustand bevölkern können⁴.

^3He hingegen besitzt den Kernspin $I = 1/2$, folgt damit der Fermi-Dirac-Statistik und ist beim Übergang in den Grundzustand an das Pauli-Prinzip gebunden, d.h. jeder Energiezustand kann maximal von zwei ^3He -Atomen eingenommen werden.

Der Übergang von ^3He -Atomen findet also so lange statt, wie damit ein Gewinn an Bindungsenergie einhergeht, d.h. die Fermienergie erreicht ist. Dieses Gleichgewicht ist am absoluten Nullpunkt bei Lösung von etwa 6.4 % ^3He erreicht.

³Die Bezeichnung stammt von concentrated und diluted und bezieht sich auf den ^3He -Anteil.

⁴Makroskopisch zu erkennen ist der Übergang in diesen Kondensat durch die zunehmende Superfluidität des ^4He unterhalb des λ -Punktes. Bereits für Temperaturen kleiner 0.5 K ist ^4He nahezu vollständig superfluid, Eigenschaften wie spezifische Wärme, Entropie und Viskosität verschwinden [Atk 59].

Diese Eigenart auch bei $T = 0\text{ K}$ noch in endlicher Mischung vorzuliegen, kann ausgenutzt werden, um damit einen Kühlprozess zu bewerkstelligen, der als Dilutionprinzip bezeichnet wird. Nachfolgend wird hierauf eingegangen, die Ausführungen gehen dabei auf [Pob 96] zurück.

Das Dilutionprinzip

Die spezifischen Wärme von flüssigem ^3He ist für $T < 40\text{ mK}$ gegeben durch $C_3^c = 2.7RT$, mit der allgemeinen Gaskonstanten R , was für die Enthalpie der c-Phase auf

$$\begin{aligned} H_3^c(T) &= H_3^c(0) + \int_0^T C_3^c(T) dT \\ &= H_3^c(0) + 1.35 RT \\ &\approx H_3^c(0) + 11 T^2 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

führt⁵.

In der d-Phase kann die spezifische Wärme unter der Annahme, dass sich das ^3He wie eine schwach wechselwirkende Fermiflüssigkeit verhält, berechnet werden⁶ und ergibt

$$C_3^d(6.4\%) \approx 106 T. \quad (\text{A.4})$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale μ beider Phasen gleich und mit $\mu = H - TS$ folgt

$$H_3^c - TS_3^c = H_3^d - TS_3^d$$

und daraus:

$$\begin{aligned} H_3^d(T) &= H_3^c(0) + \int_0^T C_3^c(T) dT - T(S_3^c - S_3^d) \\ &= H_3^c(0) + \int_0^T C_3^c(T) dT - T \int_0^T (C_3^c - C_3^d) \frac{dT}{T} \\ &= H_3^c(0) + 11 RT^2 - T \int_0^T (22T - 106T) \frac{dT}{T} \\ &= H_3^c(0) + 95 T^2. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Ein Kühleffekt kann durch Ausnutzen dieser Enthalpiedifferenz beim Übergang von ^3He aus der c- in die d-Phase hervorgerufen werden und führt bei einem molaren Fluss von $\dot{n}_3$ auf die Kühlleistung

$$\dot{Q} = \dot{n}_3(H_3^c(T) - H_3^d(T)) = 84\dot{n}_3 \cdot T^2. \quad (\text{A.6})$$

⁵Für Temperaturen oberhalb von 40 mK müssen zur Berechnung von H_3^c die experimentellen Daten von $C_3^c(T)$ integriert werden, da die einfache lineare Abhängigkeit nicht mehr gilt, siehe [Pob 96] und Referenzen darin.

⁶Eine solche Berechnung ist möglich, wenn die Masse m der ^3He -Atome durch eine effektive Masse m^* ersetzt wird, die dem Einfluss der Umgebung Rechnung trägt. Für die d-Phase gilt $m^* \approx 2.4 m$, für die c-Phase $m^* \approx 2.8 m$.

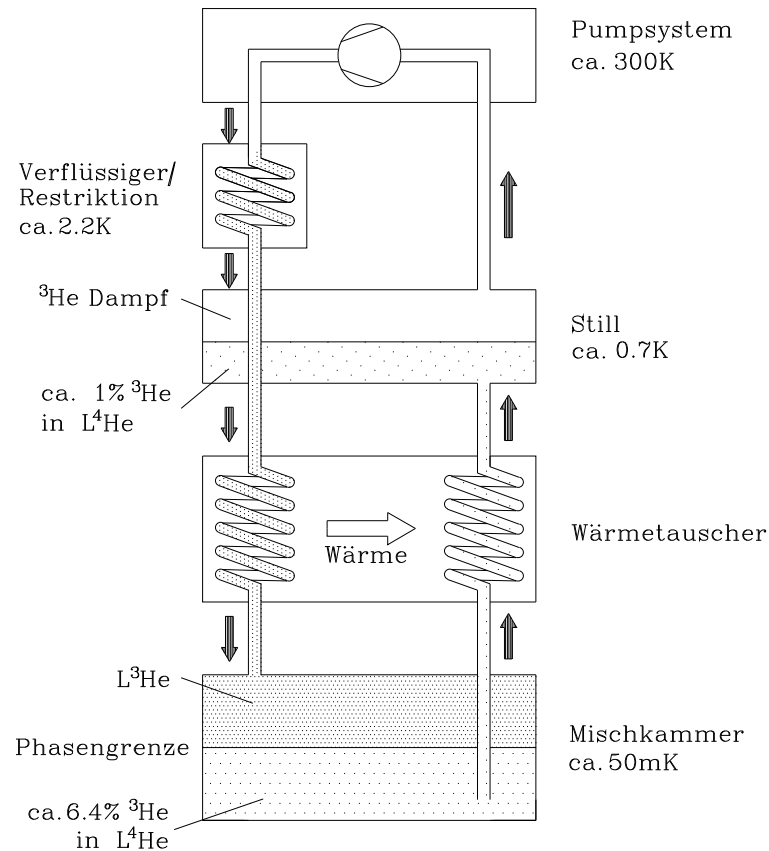


Abbildung A.4: Schematische Darstellung der erforderlichen Komponenten für einen Kühlprozess nach dem Dilutionsprinzip (nach [Bet 76]).

Um dieses nutzen zu können, muss also das Wechseln der ^3He -Atome forciert werden. Dies geschieht durch die Störung des Gleichgewichtszustandes zwischen den chemischen Potentialen über Verringerung des ^3He -Anteils in der d-Phase. Die abgeführten ^3He -Atome werden aus der c-Phase ersetzt und ein Kühlprozess kann solange aufrecht erhalten werden, wie eine konzentrierte Phase vorhanden ist. Für einen kontinuierlichen Prozess muss dieser ständig ^3He zugeführt werden. Aus diesem Grund wird das aus der d-Phase entfernte ^3He in einem Kreislauf geführt.

In Abb. A.4 ist ein solcher Kreislauf schematisch dargestellt.

Die Erzeugung des Nicht-Gleichgewichts zwischen den beiden Phasen wird realisiert durch eine Destillationskammer ('Still'), die mit der d-Phase in der Mischkammer verbunden ist. Die Entfernung von ^3He aus der Mischung in der Still geschieht durch Abpumpen des Dampfes über der Flüssigkeit und führt zum Aufbau eines osmotischen Druckgradienten zwischen beiden Kammern, was zu einem ^3He -Fluss in Richtung Still führt und damit die gewünschte Konzentrationsabnahme in der d-Phase bewirkt.

Aufgrund des stark unterschiedlichen Dampfdruckverhaltens der Heliumisotope (vgl. Abb. A.1) kann durch geeignete Temperaturwahl das ^3He mit einem hohen Reinheitsgrad destilliert werden, um nach Wieder-Verflüssigung über eine Reihe von Wärmetauschern in die c-Phase zurückgeführt zu werden.

Durch das rücklaufende ^3He wird die Kühlleistung (A.6) abhängig vom Temperaturunterschied $T_e - T_{MC}$ zwischen einlaufendem und in der Mischkammer befindlichem Helium.

$$\dot{Q} = \dot{n}_3 (H_3^d(T_{MC}) - H_3^e(T_e)) = \dot{n}_3 (95 T_{MC}^2 - 11 T_e^2) \quad (\text{A.7})$$

und ist umso größer, je kleiner diese Temperaturdifferenz ist. Der kritische Bereich liegt bei $T_e > 3 T_{MC}$, für den $\dot{Q} < 0$ wird und eine Kühlung nach dem Dilutionprinzip nicht mehr stattfinden kann. Die Effizienz des Kühlprinzips wird in der technischen Umsetzung also wesentlich von der Güte der Wärmetauscher bestimmt.

Zentrale Bedeutung kommt der Restriktion unterhalb der Verflüssigungsstufe zu. Der Druck in der Mischkammer beträgt einige $10 \text{ Pa} \dots 100 \text{ Pa}$, was für das zu einströmende ^3He -Gas eine Verflüssigungstemperatur von etwa 0.5 K bedeuten würde. Da die Erzeugung dieser Temperaturen aber schon flüssiges ^3He erfordert, wird in der technischen Umsetzung ein Staudruck in der Verflüssigungsstufe durch Restriktion des Flusses erzeugt. Wie im nächsten Abschnitt beschrieben, verflüssigt der vorhandene Kryostat bei einer Temperatur von etwa 2.2 K , was einen Staudruck von etwa 28 kPa notwendig macht. Dieser wird durch eine kapillare Flussrestriktion und (bedingt) einstellbar durch ein Nadelventil realisiert.

A.2.2 Funktioneller Aufbau

Die technische Umsetzung des Kühlprinzips nach dem Dilutioneffekt ist durch den $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischkryostaten realisiert. Als Besonderheit bietet der in Bochum eingesetzte Kryostat die Möglichkeit des Toploadings: ein zentraler Zugang ermöglicht ein Einsetzen der Probe in den Tieftemperaturbereich ohne die anderen Teile des Kryostaten aufwärmen zu müssen.

Der Aufbau des Mischkryostaten⁷ ist modular in drei Einheiten gegliedert (vgl. Abb. A.5), im einzelnen:

- der ^4He -Topf mit Zentralaufnahme für den Funktionseinschub, thermischer Abschirmung und äußerer Hülle,
- der Funktionseinschub mit Verflüssigungs- und Wärmetauscherstufen,
- der Probenhalter mit Mikrowellenzuleitung und Messeinrichtungen.

Dem ^4He -Topf kommt neben seiner Bedeutung als thermische Abschirmung für den Innenbereich noch die zentrale Aufgabe des Wärmereservoirs für die Verflüssigungsstufe zu. Der Topf selber ist ein zylindrischer Behälter, der konzentrisch um das Zentralrohr (die Aufnahme für den Funktionseinsatz) angeordnet ist und etwa 30 cm oberhalb der Probenkammer (der untere Teil des Zentralrohres) endet. Im Betrieb wird er über eine Transferline mit flüssigem $^4\text{Helium}$ gefüllt. Zur thermischen Isolierung ist der Bereich zwischen Außenhülle und Topf evakuiert. Zusätzlich wird er von zwei kupfernen Wärmeschilden umgeben, die die Belastung durch Strahlungswärme minimieren. In der Flüssigkeit wird aus Gründen,

⁷Das Design wurde uns freundlicherweise von der PT-Arbeitsgruppe am PSI unter der Leitung von Salvatore Mango zur Verfügung gestellt.

die später erläutert werden, ein Temperaturgradient erzeugt. Dies geschieht durch lokale Temperaturerniedrigung etwa 12 cm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche, indem an dieser Stelle durch ein Nadelventil gepumpt wird. ^4He besitzt seine höchste Dichte am λ -Punkt bei 2.18 K , so dass der untere Teil des Heliumbades diese Temperatur annimmt, während die Flüssigkeitsoberfläche bei 4.2 K (Siedetemperatur bei Normaldruck) liegt. In Abb. A.5 ist der Kryostat mit integriertem Magneten dargestellt. In dieser Ausführung ist der ^4He -Topf bis unterhalb des Zentralrohres gezogen, so dass der Magnet am Topfboden zu liegen kommen kann und sein Homogenitätsbereich die Probenkammer überdeckt. (Probenkammer und ^4He -Topf stehen untereinander nicht in thermischen Kontakt, ihr Abstand beträgt 2 mm .)

Der Funktionseinschub bestimmt die Verwendung des Kryostaten, je nach Ausführung ist ein Betrieb als ^4He - bzw. ^3He -Verdampferkryostat oder als $^3,^4\text{He}$ -Mischkryostat möglich. Den Grundaufbau der Einschiebe bilden zwei konzentrisch angeordnete Rohre, von denen das innere Führung für den Probenhalter ist. Das äußere trägt mehrere Wicklungen eines Edelstahlröhrchens, das als Wärmetauscher dient und im unteren Bereich in einem Nadelventil (^3He -Ventil' in Abb. A.5) endet, welches die Aufgabe der Flussrestriktion übernimmt. Der Einschub ist so gefertigt, dass er mit dem Zentralrohr der ^4He -Topfeinheit auf Passung sitzt. Der Wärmetauscher kontaktiert verschiedene Bereiche (Dampf- bzw. Flüssigkeitsraum) des ^4He -Topfes und stellt damit sowohl eine Vorkühl- als auch die Verflüssigungsstufe dar. An dieser Stelle wird die zentrale Bedeutung des Temperaturgradienten klar. Der Verflüssigungspunkt von ^3He liegt unter Normaldruck bei etwa 3.2 K , der von ^4He bei 4.2 K . Die Verflüssigung von ^3He wäre nur über Kontakt mit einem ^4He -Bad nicht möglich, die von ^4He äußerst schwierig, da der thermische Kontakt durch die Wandungen nicht ideal ist. Eine Temperaturerniedrigung durch Absenkung des Dampfdruckes über der Flüssigkeit im ^4He -Topf stellte eine Möglichkeit dar, um Temperaturen unterhalb der Verflüssigungspunkte zu erzeugen. Allerdings würde damit die Effektivität des oberen (Gas-Gas-)Wärmetauscherbereiches deutlich verschlechtert werden und darüber hinaus die thermische Belastung des gepumpten Bades durch die Abkühlung des Gases im Wärmetauscher auf Verflüssigungstemperatur ein entsprechend leistungsstarkes Pumpsystem zusätzlich erfordern.

Mit der Erzeugung des Temperaturgradienten wird eine minimale Verflüssigungstemperatur von etwa 2.2 K zur Verfügung gestellt. Die Abkühlung des Heliumgases auf nahezu Verflüssigungstemperatur nach Vorkühlung durch die oberen Wärmetauscherbereiche geschieht durch thermischen Kontakt mit dem ^4He -Bad. Die nach unten abnehmende Temperatur gewährleistet dabei einerseits eine Minimierung der Belastung der 2.18 K -Region, andererseits wird dieser Bereich effektiv durch das darüber befindliche ^4He thermisch abgeschirmt. Die Hauptwärmebelastung durch Abkühlung des Gases auf Temperaturen nahe dem Verflüssigungspunkt treten im Dampfraum des ^4He -Topfes und im oberen Flüssigkeitsbereich auf und können in einfacher Weise durch Nachfüllen von Flüssigkeit aus einem Vorratsdewar kompensiert werden. Für die beschriebene Technik ist zusätzlich lediglich eine Vakuumpumpe kleiner Saugleistung erforderlich.

Einschiebe für den Verdampferbetrieb benötigen keine weiteren Komponenten, das verflüssigte Heliumgas wird der Probenkammer über das Nadelventil zugeführt. Das am Kryostaten angeschlossenen Vakuumsystem sorgt für die notwendige Dampfdruckerniedri-

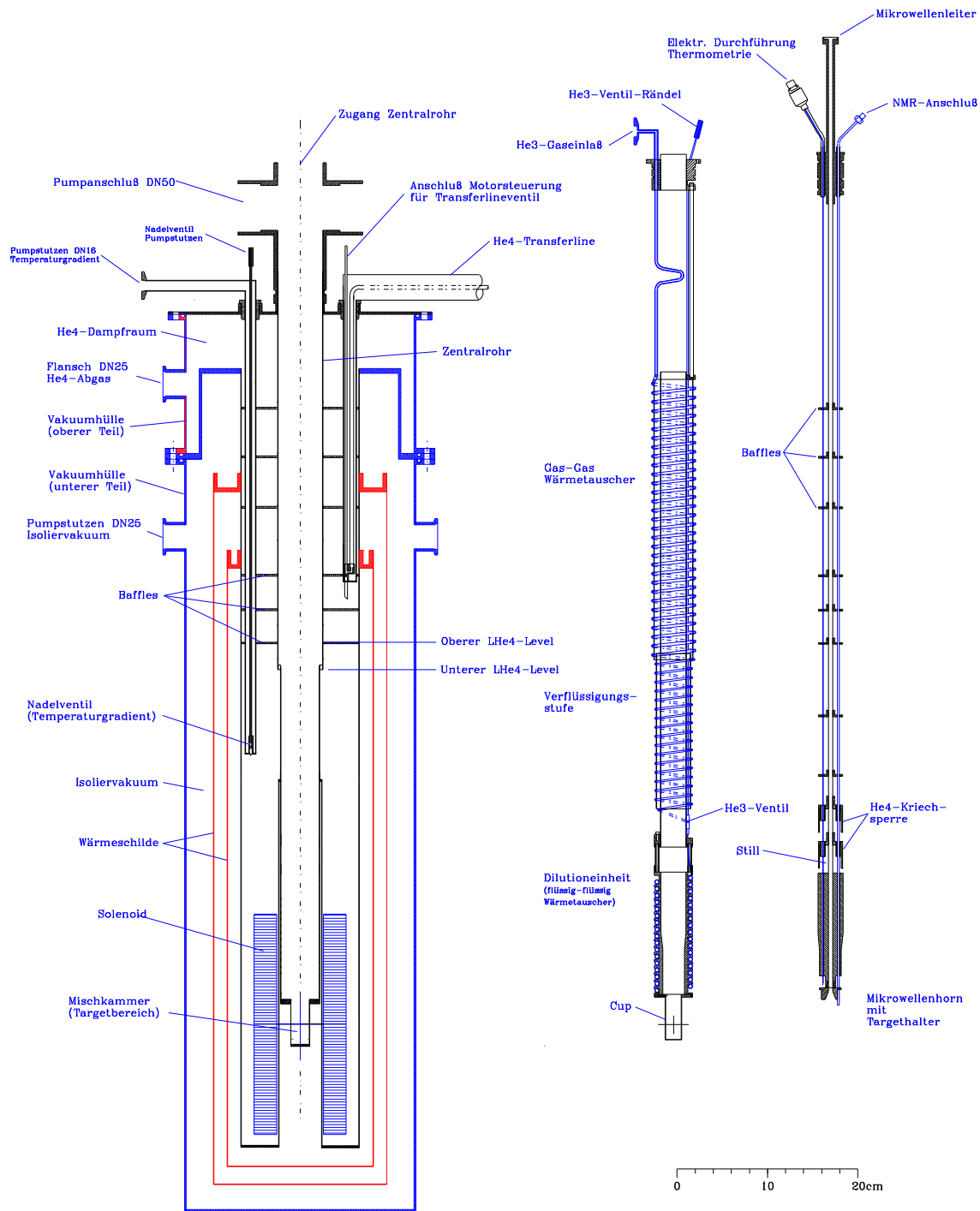


Abbildung A.5: Der Dilutionkryostat 'SATAN'. Links die ^4He -Topfeinheit, Mitte der Funktionseinschub, rechts der Probenhalter.

gung und der Kälteinhalt des abgepumpten Dampfes kühlt im Gegenstromverfahren das in die Probenkammer einlaufende (verflüssigte) Helium, sowie die oberen Bereiche des Kryostaten. Die Tieftemperaturerzeugung verläuft wie in Abschnitt A.1 beschrieben, mit dem Unterschied, dass in diesem Fall das Helium im Kryostaten selber verflüssigt wird.

Um das Dilutionprinzip nutzen zu können sind zusätzliche Komponenten (vgl. Abb. A.4) erforderlich. Die für den Verdampferbetrieb notwendigerweise nach oben offene Probenkammer muss geschlossen und mit einer Still verbunden werden. Um den Wärmeinput über das in die Probenkammer (in diesem Fall Mischkammer genannt) einfließende Helium zu minimieren (vgl. Gl.(A.7)) ist außerdem eine weitere Wärmetauschereinheit notwendig. Diese Anforderungen werden durch ein Modul erfüllt, welches unterhalb des Grundaufbaus angebracht wird und mit dem Zentralrohr ebenfalls auf Passung sitzt (vgl. Abb. A.6). Er besteht aus einem etwa 14 cm langen Polyimid-Zylinder mit helixförmiger Ausfräsung. Diese dient als Aufnahme für den zusätzlichen Wärmetauscher, der aus insgesamt etwa 18 m eng gewickelter Edelstahlkapillare (Innendurchmesser 0.5 mm) in Doppelhelixausführung gefertigt ist und damit eine Wärmetauscherfläche von etwa 560 cm² zur Verfügung stellt. Der Zylinder besitzt eine zentrale Bohrung, deren Durchmesser sich auf etwa halber Höhe von 27.5 mm auf 24 mm verjüngt. Diese Bohrung gestattet den Zugang von oben in die Mischkammer und macht damit das Toploading möglich. Das Gegenstück zur Bohrung befindet sich am Probenhalter. Im Betrieb, mit eingesetzter Probe, wird dadurch die Mischkammer von den darüberliegenden Kryostatregionen heliumdicht abgeschlossen. Der Bereich oberhalb des Wärmetauschermoduls dient als Still und ist während des Betriebes mit etwa 3 cm flüssigem Helium aufgefüllt. Die notwendige Verbindung zur Mischkammer geschieht über die in den Wärmetauschermodul eingefräste Helix, wodurch gleichzeitig das einströmende Helium im Gegenstromverfahren gekühlt wird. Dieser Aufbau gestattet einerseits die Nutzung des Kryostaten als Mischkühler, andererseits bleibt damit die Toploader-Option erhalten.

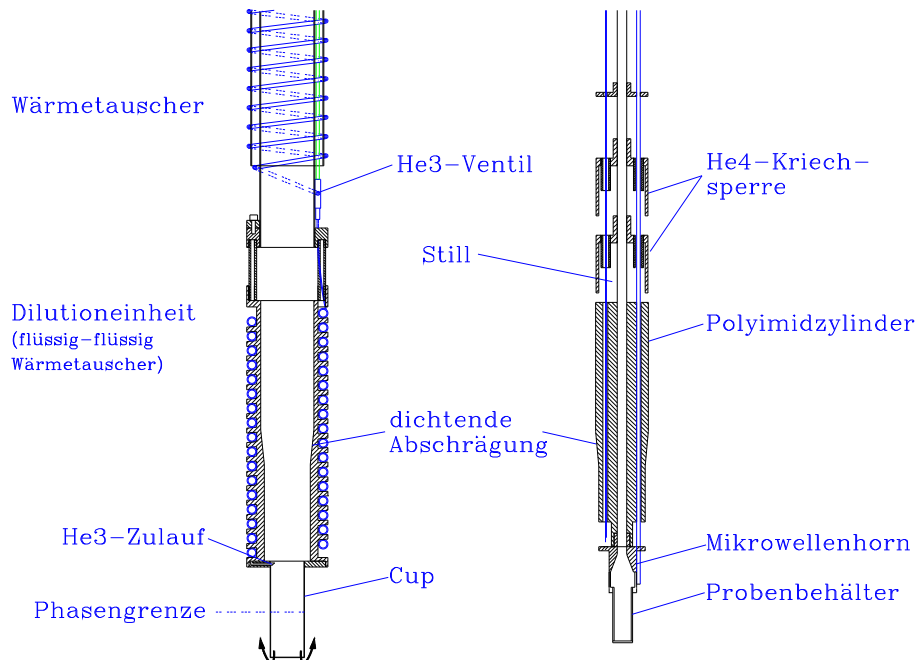


Abbildung A.6: Dilutionmodul und Gegenstück. Die Pfeile an der Unterseite des Cup geben die Flussrichtung des ^3He im Betrieb an.

Die dritte Komponente, der Probenhalter, besteht im wesentlichen aus dem Mikrowellenleiter, der zur thermischen Abschirmung der unteren Kryostatregionen mit mehreren Baffles bestückt ist. Am unteren Ende befindet sich ein Mikrowellenhorn und die Aufnahme für den Probenbehälter. In der Dilutionausführung ist im unteren Teil zusätzlich das Gegenstück zum Wärmetauschermodul angebracht, außerdem noch die Stillheizung und deren Anschlüsse. Der obere Teil wird durch einen Flansch abgeschlossen, welcher (vakuumdichte) Durchführungen für die elektrischen Messeinrichtungen trägt.

A.2.3 Betrieb

Zur Inbetriebnahme des Kryostaten ('Kaltfahren') wird der Funktionseinschub in das Zentralrohr der ^4He -Topfeinheit gebracht, der Zugang für den Probenhalter mittels eines Blindstopfen verschlossen und der Kryostat evakuiert. $^4\text{Helium}$ wird über einen vakuumisolierten Heber ('Transferline') aus einem Vorratsdewar in den ^4He -Topf überfüllt. Eine Zweipunkt-Niveaureglung hält die Füllhöhe dabei automatisch innerhalb eines einstellbaren Bereiches, üblicherweise 12 cm bis 14 cm oberhalb des Pumpstutzens. Um den Flüssighelium-Verbrauch möglichst gering zu halten wird zu Beginn der Abkühlprozedur die Transferline kryostatseitig mit einer Verlängerung versehen, die das flüssige Helium unter den Magneten bringt. Dadurch wird zur Abkühlung nicht nur die Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit, sondern auch noch der Kälteinhalt des Dampfes genutzt. Nach etwa 60 min bis 90 min ist der Topf erstmalig mit Flüssighelium gefüllt. Die Transferlinerverlängerung kann abgenommen und der Temperaturgradient über das Nadelventil im Heliumbad gepumpt werden.

Da der ^4He -Topf nur mit dem oberen Bereich des Zentralrohres (und damit des Funktionseinschubs) kontaktiert, wird zur Abkühlung der unteren Bereiche, insbesondere der Probenkammer, der Innenbereich nach Evakuierung mit etwa 800 mbar ^4He -Flaschengas zur thermischen Kontaktierung gefüllt. Etwa 3 h bis 3.5 h nach Beginn des Kaltfahrens ist die Temperatur in der Mischkammer soweit abgesunken, dass der Kryostat beladen werden kann. Das Zentralrohr wird mit ^4He -Flaschengas bis Atmosphärendruck geflutet und die Flüssigstickstoff-vorgekühlte Probe eingesetzt. Der Polyimidzylinder des Probenhalters sollte ebenfalls Flüssigstickstoff-Temperatur haben. Um ein Ausfrieren von Luftfeuchtigkeit an dem Zylinder zu vermeiden hat sich bewährt, diesen während des Beladevorgangs mit einem Polystyrol-Folienschlauch⁸ zu umgeben, der den Probenhalter unter Stickstoffatmosphäre hält. Kondensierte oder ausgefrorene Luftfeuchtigkeit führt dazu, dass sich der Probenhalter und die Polyimid-Wärmetauschereinheit im kalten Zustand nicht mehr voneinander trennen lassen, so dass ein Probenwechsel bzw. Entladen des Kryostaten nicht möglich ist.

Abbildung A.7 zeigt den zeitlichen Verlauf des Temperaturgradienten-Aufbaus. Die beiden Temperatursensoren befinden sich in Höhe des Nadelventils ('AB_unten') bzw. dicht unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche ('AB_oben'). An der bezeichneten Stelle wurde die Probe eingesetzt. Die hohe thermische Belastung durch den lediglich 77 K-vorgekühlten Probenhalter lässt den bis dahin erzeugten Temperaturgradienten wieder zusammenbrechen

⁸Im Handel z.B. als Bratschlauch erhältlich.

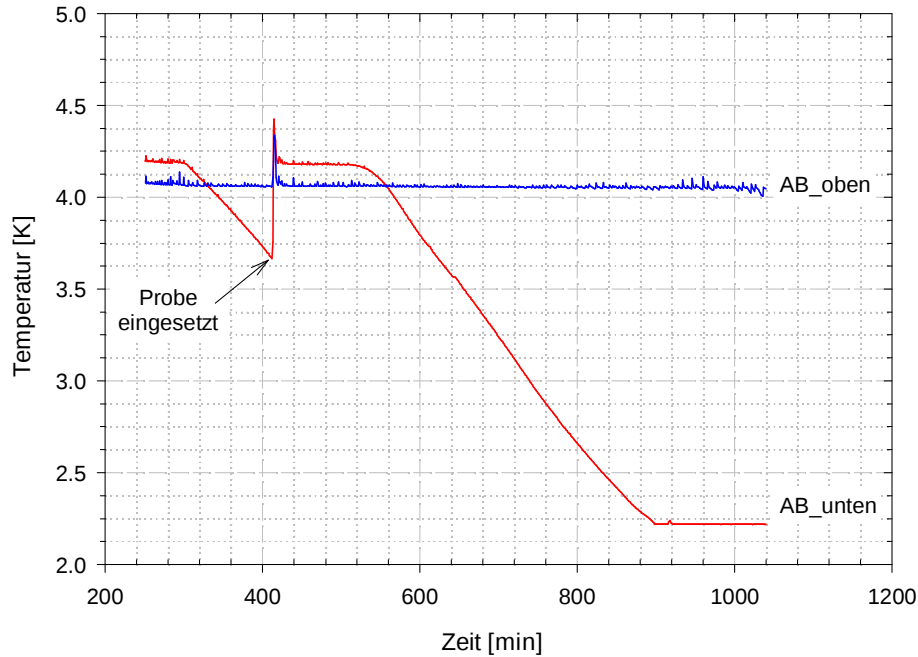


Abbildung A.7: Zeitliche Entwicklung des Temperaturgradienten. Die Kalibrationsdaten der Temperatursensoren sind von einem baugleichen Typ übernommen, so dass die Abweichungen von der wahren Temperatur höher ausfallen als bei direkt kalibrierten Sensoren. Die unterschiedlichen Werte der beiden Sensoren für die Flüssighelium-Temperatur (4.2 K) sind hierauf zurückzuführen.

und die Temperatur am AB_unten steigt auf 4.2 K. Nach etwa 100 min ist der Innenbereich soweit abgekühlt, dass die Kühlleistung über das Nadelventil ausreicht, nicht nur die Wärmelast durch das Innere wegzukühlen, sondern auch den Temperaturgradienten wieder aufzubauen. Nach weiteren etwa 6.5 h ist dieser erreicht, die Temperatur am AB_unten ist konstant bei etwa 2.2 K. Die benötigte Zeit zur Erzeugung des Temperaturgradienten wird durch den Magneten bestimmt, der, weil im unteren Bereich des ^4He -Bades liegend, ebenfalls auf etwa 2.2 K gebracht werden muss. Die Masse des Magneten (etwa 8 kg), größtenteils Kupfer mit entsprechend hoher Wärmekapazität, und die relativ geringen Kühlleistung, die über das Nadelventil erzeugt werden kann, erklären dabei die verhältnismäßig lange Aufbauzeit.

Nach Einsetzen der Probe und Evakuierung des Innenbereiches wird Heliumgas aus dem ^4He -Tank über das Einlassventil in den Kryostaten geleitet, kühlt sich im Bereich des ^4He -Topfes ab und strömt durch die weiteren Wärmetauscher in die Probenkammer. Die eingelassene Gasmenge ist so bemessen, dass sich im Innenbereich ein Druck von etwa 200 mbar bis 500 mbar aufbaut. Höhere Drücke bewirken ein schnelleres Abkühlen, wobei aber der Aufbau des Temperaturgradienten durch die höhere Wärmelast verzögert wird. Ist der Innendruck zu niedrig, reicht der thermische Kontakt nicht aus, um die Probenkammer auf Flüssighelium-Temperaturen zu bringen. Der Druck im Innenbereich sinkt durch die Kondensation des Heliumgases mit abnehmender Temperatur. Dies macht ein Nachfüttern von ^4He -Gas aus dem Tank notwendig, falls die Probenkammertemperatur noch zu hoch ist. Ist dies nicht der Fall und befindet sich flüssiges Helium in der Proben-

kammer, kann das Heliumgas 'im Kreis' gepumpt werden, d.h. durch die Vorpumpe des Roots-Vakuumsystems abgepumpt und über Filter- und Kühlfalleneinrichtungen durch den Gaseinlass dem Kryostaten wieder zugeführt werden. Durch das Abpumpen wird die Temperatur in der Probenkammer auf unter 2 K gesenkt und der niedrige Druck im Innenbereich reduziert die Wärmelast auf den 2.2 K -Bereich des Temperaturgradienten, so dass sich dieser schneller aufbauen kann.

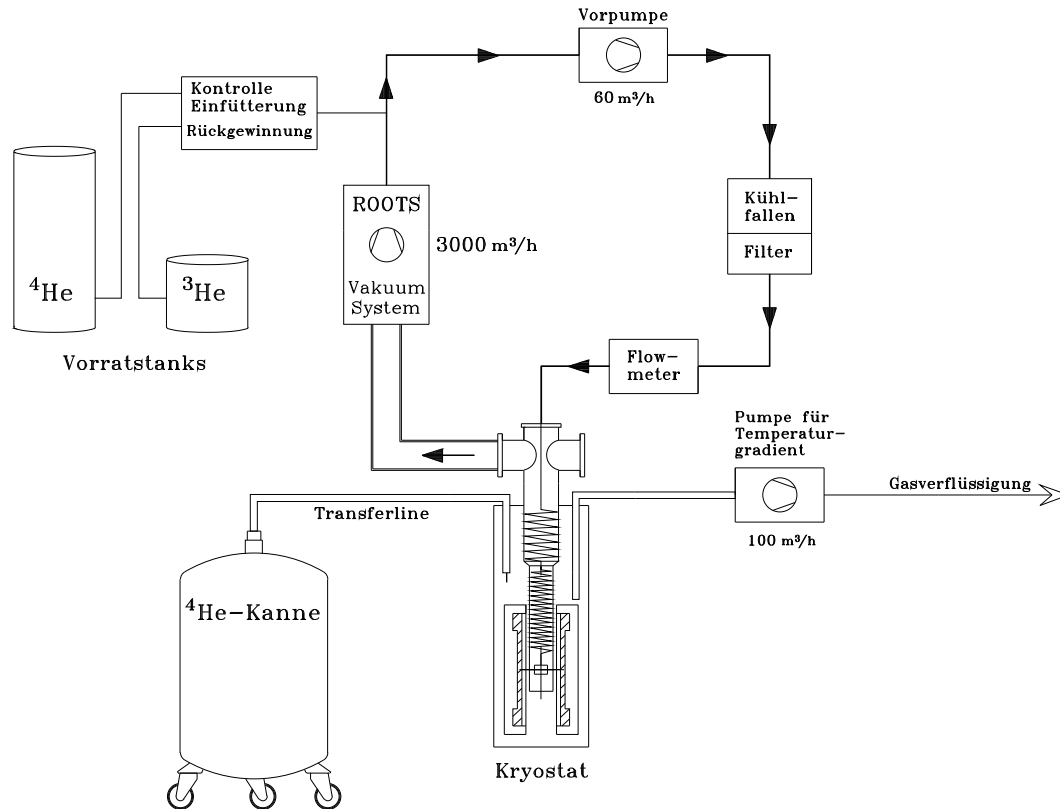


Abbildung A.8: Schematische Darstellung des Dilutionbetriebs.

Nach Erreichen des stabilen Modus (AB_unten ist konstant bei etwa 2.2 K) wird das Rootspumpensystem gestartet und weiteres Heliumgas aus dem ^4He -Tank eingefüttert (vgl. Abb. A.8), wodurch sich der Flüssigkeitsspiegel im Innenbereich erhöht⁹. Ist genügend ^4He verflüssigt kann durch Einfütterung von ^3He der Kryostat in den Dilutionbetrieb gebracht werden. Das verflüssigte ^3He vermischt sich mit dem ^4He und aufgrund des höheren Dampfdruckes (vgl. Abb. A.1) sinkt die Temperatur der Mischung bis bei etwa 0.87 K die Phasentrennung und damit der Dilutioneffekt eintritt (vgl. Abschnitt A.2.1).

Um die Phasengrenze innerhalb der Probenkammer zu halten, ist der untere Bereich des Dilution-Wärmetauschers mit einem sogenannten 'Cup' versehen, welcher verhindert, dass das einlaufende, spezifisch leichtere ^3He aus der Probenkammer heraus in die Still abfließt. Die einzufütternde Menge ^3He richtet sich danach, wieviel ^3He -Gas sich im Umlauf, d.h.

⁹Der Kryostat läuft während dieser Zeit im ^4He -Betriebsmodus, allerdings mit einer vergleichsweise hohen Endtemperatur (etwa 1.2 K), da der Pumpquerschnitt durch die beiden Polyimid-Einheiten stark reduziert und damit das effektive Saugvermögen an der Flüssigkeitsoberfläche entsprechend herabgesetzt ist.

im Pumpkreislauf und in den Wärmetauschern des Kryostaten, befindet und welches Volumen die Probe in der Mischkammer einnimmt. Ist die Menge zu gering bemessen, kommt es unter Umständen zu keinem Dilutioneffekt, zu viel ^3He drückt die Phasengrenze bis unterhalb des Cups, so dass das ^3He in die Still gelangt, hier dem ^4He aufschwimmt und ein Kühleffekt nur über das Verdampferprinzip möglich ist. In diesem Fall muss solange ^3He aus dem Kreislauf entfernt werden, bis die Phasengrenze sich wieder innerhalb des Cups befindet. Als optimal ist eine Einstellung anzusehen, bei der die Phasengrenze im Bereich der Probe liegt¹⁰. Der stationäre Betriebszustand ist erreicht und Polarisationsmessungen können begonnen werden, sobald Probenkammertemperatur und ^3He -Fluss stabil sind.

Für den Probenwechsel (bzw. das Entladen des Kryostaten) muss der stationäre Betrieb unterbrochen und das Helium isotonengetrennt in die Speicher zurückgebracht werden. Aufgrund des großen Unterschieds in dem Dampfdruckverhalten von ^3He und ^4He (vgl. Abb. A.1) kann diese Trennung effektiv durch moderates Heizen der Still erfolgen. Befindet sich kein Helium mehr im Kryostaten, kann dieser mit ^4He -Flaschengas geflutet und die Probe entnommen werden. Das Einsetzen einer weiteren Probe erfolgt wie oben beschrieben. Die hohe Wärmelast durch das Einbringen der Probe führt dabei wiederum zu einer Zerstörung des Temperaturgradienten im Bereich der Kontaktierung ^4He -Topf und Zentralrohr. Der darunter liegende Bereich (und der Magnet) ist davon nicht betroffen und verbleibt bei einer Temperatur von etwa 2.2 K . Dadurch baut sich der Temperaturgradient entsprechend schneller auf und hat nach ca. 3.5 h seinen Endwert erreicht. Die weitere Vorgehensweise entspricht der oben dargestellten.

In Abb. A.9 ist der zeitliche Verlauf der Abkühlung des Kryostaten bis in den Millikelvinbereich dargestellt. Deutlich zu erkennen ist das Einsetzen des Dilutioneffektes bei der ersten Einfütterung von ^3He , die Temperatur fällt sehr schnell bis auf etwa 200 mK ab. Weiteres Einfüttern von ^3He und Reduzierung des ^3He -Flusses lässt die Temperatur auf ca. 80 mK sinken. Dieser Betriebsmodus wird durch eine ^3He -Umlauftrate von etwa $(0.7 - 0.9)\text{ mmol/s}$ aufrecht erhalten und benötigt keine Stillheizung. Bei einer Reduzierung des ^3He -Flusses auf $(0.5 - 0.6)\text{ mmol/s}$ kann eine Minimaltemperatur von etwa 60 mK erreicht und stabil gehalten werden, jedoch ist die damit verbundene Kühlleistung zu gering, um Polarisationsmessungen durchführen zu können. Dieser Temperatur kommt daher nur Bedeutung für den Frozen Spin Mode (vgl. Kapitel 8.4) zu. Während der DNP wird der ^3He -Fluss so angepasst, dass genügend Kühlleistung zur Verfügung steht, um der thermischen Belastung durch die eingestrahlteten Mikrowellen gerecht zu werden. Je nach Mikrowellenleistung sind ^3He -Flüsse von etwa $(0.8 - 1.5)\text{ mmol/s}$ und Polarisierungstemperaturen im Bereich von 150 mK bis 300 mK üblich.

¹⁰In der Praxis wird auf den Temperatursensor in der Probenkammer optimiert, d.h. die Isotopenmischung solange verändert, bis sich eine genügend tiefe Temperatur eingestellt hat. Durch Änderung der ^3He -Umlauftrate kann die so erreichte Temperatur ggf. noch weiter gesenkt werden.

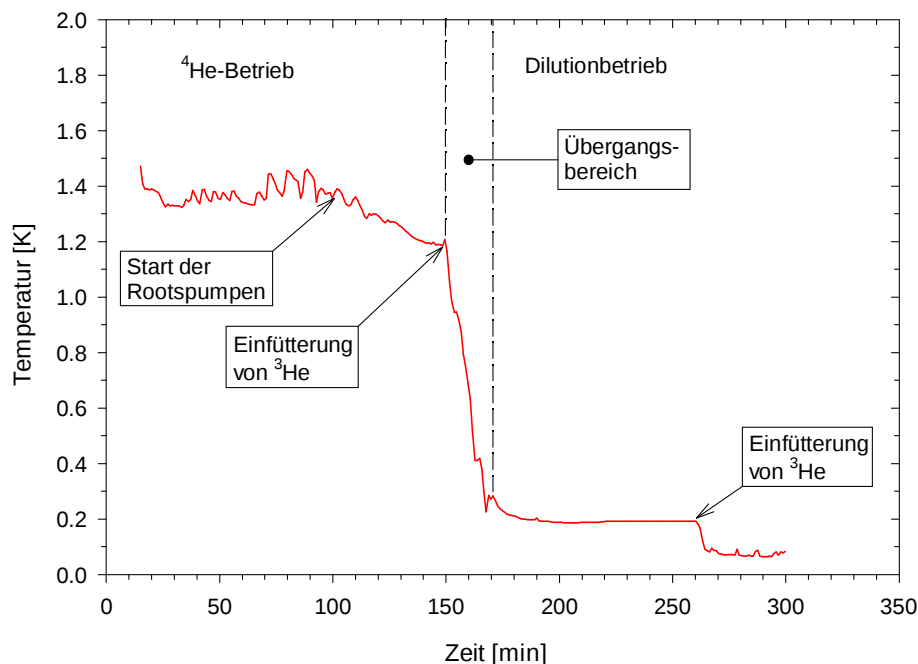


Abbildung A.9: Umstellung vom ^4He - in den Dilutionbetrieb. Die relativ lange Verweildauer bei etwa 200 mK war messtechnisch bedingt und ist keine prinzipielle Notwendigkeit für die Erreichung des Temperaturbereichs unterhalb von 100 mK.

Betriebsdaten

An dieser Stelle seien die wichtigsten Betriebsdaten des Mischkryostaten mit integriertem Solenoiden zusammengefasst. Die Kombination mit einem Rootspumpstand (Saugleistung $3000\text{ m}^3/\text{h}$) zeigt folgende Eigenschaften:

- Die Minimaltemperatur liegt bei etwa 60 mK,
- die Abkühlzeit bis zum Erreichen des stationären Modus im Millikelvinbereich beträgt ca. 12 h von Raumtemperatur,
- nach einem Probenwechsel ist der Millikelvinbereich in etwa 4 h bis 5 h erreicht,
- der ^4He -Verbrauch liegt im stationären (Polarisations-) Betrieb zwischen 2.0 l/h und 2.2 l/h Flüssigkeit.

Anhang B

Akronyme und Abkürzungen

ADC	<u>A</u> nalog to <u>D</u> igital <u>C</u> onverter
CERN	<u>C</u> onseil <u>E</u> uropeen pour la <u>R</u> echerche <u>N</u> ucleaire
DSSE	<u>D</u> ifferential <u>S</u> olid <u>S</u> tate <u>E</u> ffect
DAQ	<u>D</u> ata <u>A</u> quisition
DNP	<u>D</u> ynamische <u>N</u> ukleonen <u>P</u> olarisation
EDBA	Sodium bis[2-Ethyl-2-Hydroxybutyrato(2-)]-oxochromat(V)monohydrat
ELSA	<u>E</u> lektron <u>S</u> tretcher <u>A</u> nlage
ESC	<u>E</u> xperiment <u>S</u> low <u>C</u> ontrol
ESR	<u>E</u> lektronen <u>S</u> pin <u>R</u> esonanz
EST	<u>E</u> qual <u>S</u> pin <u>T</u> emperature
FM	<u>F</u> requenz <u>M</u> odulation
HFS	<u>H</u> yper <u>F</u> ein <u>S</u> truktur
IMPATT	<u>I</u> MPact ionization <u>A</u> valanche <u>T</u> ransit <u>T</u> ime
LINAC	<u>L</u> INear <u>A</u> Ccelerator
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance
PSI	<u>P</u> aul <u>S</u> cherrer <u>I</u> nstitut
PT	<u>P</u> olarisiertes <u>T</u> arget
SATAN	<u>S</u> pin <u>a</u> usrichtende <u>T</u> iefteperatur <u>A</u> nlage
SMC	<u>S</u> pin <u>M</u> uon <u>C</u> ollaboration
SOPHIE	<u>S</u> pin <u>O</u> rientation <u>P</u> Hysics <u>I</u> nvestigation <u>E</u> quipment
SSE	<u>S</u> olid <u>S</u> tate <u>E</u> ffect
TE	<u>T</u> hermal <u>E</u> quilibrium
TEMPO	2,2,6,6- <u>T</u> Etra <u>M</u> ethyl- <u>P</u> iperidin-1- <u>O</u> xyl

Abbildungsverzeichnis

2.1	Natürliche Polarisierung	9
2.2	Termschema eines gekoppelten Elektron-Nukleonsystems	11
2.3	Verteilung der Besetzungszahlen nach der EST	13
2.4	Blockbild des Polarisierten Targets	14
3.1	Spinzustände des Deuterons	17
4.1	Butanolmoleküle	20
4.2	Chemische Radikale	22
4.3	Glaswendel zur Produktion von Butanolkügelchen	26
5.1	Energieniveaus des Deuteronenspinsystems	31
5.2	Theoretisches Deuteronensignal	32
5.3	Deuteronensignale mit und ohne Beitrag der O-D-Bindung	33
5.4	Natürliches Signal von D-Butanol	35
5.5	Deuteronensignal mit eingezeichneten Peakhöhen	38
5.6	Vergleich zwischen TE- und Asymmetriemethode	39
5.7	Polarisation nach R-Fit gegen gemessene Flächeneinheiten	40
6.1	Chemisch dotiertes D-Butanol, Magnetfeldabhängigkeit	42
6.2	Aufbaukurven EDDBA-dotiertes D-Butanol	43
6.3	Polarisationsaufbaukurven Porphyrin-dotiertes D-Butanol	44
6.4	Polarisationsaufbaukurven TEMPO-dotiertes D-Butanol	44
6.5	Magnetfeldabhängige Polarisation der chemisch dotierten Proben	46
6.6	Polarisationsaufbau in TEMPO-D-Butanol mit D ₂ O	48
7.1	Kopplungsschema für drei Deuteronen	51

7.2	ESR-Spektrum einer gebleichten mit einer ungebleichten Probe	52
7.3	ESR Vergleich zwischen gewässerter und ungewässerter Probe	53
7.4	ESR-Vergleich von bestrahlte C ₄ D ₉ OD mit C ₄ D ₉ OH	53
7.5	ESR-Signal von strahlendotiertem D-Butanol	54
7.6	Temperaturstabilität der strahlenerzeugten Radikale	55
8.1	Aufbaukurven der betrachteten Proben bei 1 K	59
8.2	ESR-Absorptionsspektren von chemisch- und strahlendotiertem Butanol . .	61
8.3	Polarisationsaufbau Probe 1, Dilutionmode	62
8.4	Polarisationsaufbau Probe 2, Dilutionmode	62
8.5	Polarisationsaufbau Probe 3, Dilutionmode	63
8.6	Prinzip des Frozen Spin Mode	65
8.7	Relaxation im Frozen Spin Mode	66
8.8	Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationszeiten	67
8.9	Angleich von Protonen- und Deuteronenpolarisation bei 2.5 T	68
8.10	Angleich von Protonen- und Deuteronenpolarisation bei 3.5 T	69
8.11	Angleich von Protonen- und Deuteronenpolarisation bei 5.0 T	69
8.12	Vergleich der Protonen- und Deuteronenpolarisationen mit der EST-Theorie	70
A.1	Dampfdruckkurve von ³ Helium und ⁴ Helium	74
A.2	Aufbau des ⁴ He-Verdampferkryostaten	75
A.3	Phasendiagramm der ³ He/ ⁴ He-Mischung	77
A.4	Schematische Darstellung des Mischkryostaten	79
A.5	Der Dilutionkryostat	82
A.6	Dilutionseinheit des Mischkryostaten	83
A.7	Zeitliche Entwicklung des Temperaturgradienten.	85
A.8	Schematische Darstellung des Dilutionbetriebs	86
A.9	Umstellung des Mischkryostaten vom ⁴ He- in den Dilutionbetrieb	88

Tabellenverzeichnis

4.1	Eigenschaften der Atombindungen	19
4.2	Eigenschaften der Butanolisomere	21
4.3	Eigenschaften der benutzten chemischen Radikale	23
4.4	Zusammensetzung der chemisch dotierten Materialien	25
4.5	Radikaldichte der strahlendotierten Proben	28
6.1	Polarisationsergebnisse der chemisch dotierten Proben	47
8.1	Polarisationswerte strahlendotiertes D-Butanol, 1 K-Modus	60
8.2	Polarisationswerte strahlendotiertes D-Butanol, Dilutionmode	64
8.3	Relaxationszeiten in D-Butanol	66

Literaturverzeichnis

- [AG 78] A. Abragam, M. Goldman, Rep.Prog.Phys.41 (1978), 395
- [AG 82] A. Abragam, M. Goldman, *Nuclear Magnetism: Order and Disorder*, Clarendon Press Oxford, 1982
- [Ade 93] B. Adeva et al., Phys. Lett. B302 (1993), 533
- [Alg 59] R. S. Alger et al., J. Chem. Phys. 10 (1959), 695
- [Ash 76] W. Ash, Nuclear Instruments and Methods 134 (1976), 9
- [Ash 88] J. Ashmann et al., Phys. Lett. B206 (1988), 1167
- [Atk 59] K. R. Atkins, *Liquid Helium*, Cambridge University Press, 1959
- [Bet 76] D. S. Betts, *Refrigeration and Thermometry below One Kelvin*, Sussex University Press, 1976
- [Bjö 66] J. D. Björken, Phys. Rev. 148 (1966), 1467
- [Bjö 70] J. D. Björken, Phys. Rev. D1 (1970), 1376
- [BK 62] D. F. Brewar, J. R. G. Keyston, Phys. Lett. 1 (1962), 5
- [Bor 71a] M. Borghini, in Proceedings of the 2nd International Conference on Polarized Targets, Berkeley 1971
- [Bor 71b] M. Borghini, K. Scheffler, Nuclear Instruments and Methods 95 (1971), 93
- [Bor 71c] M. Borghini et al., Nuclear Instruments and Methods 97 (1971), 577
- [Bra 00] C. Bradtke, *A New Frozen-Spin Target for the Measurement of the Helicity Asymmetry of the Total Photoabsorption Cross-Section*, Dissertation Universität Bonn, 2000
- [Bül 95] S. Bültmann, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A356 (1995), 102
- [Bun 84] E. I. Bunyatova, Nuclear Instruments and Methods 219 (1984), 297
- [Bun 95] E. I. Bunyatova, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A356 (1995), 29

- [CM 97] D. Crabb, W. Meyer, *Annu. Rev. Part. Sci.* (1997), 67
- [Cra 80] D. Crabb, in *Proceedings of the Second Workshop on Polarised Target Materials*, Abingdon 1979, Rutherford and Appleton Laboratories, Oxfordshire (1980), 33
- [deB 76] W. de Boer, *J. Low Temp. Phys.* 22 (1976), 185
- [Dul 96] C. M. Dulya, *The Polarization of Deuterons in Butanol and of Nitrogen Nuclei in Ammonia*, Dissertation University of California, Los Angeles, 1996
- [Edw 65] D. O. Edwards et al., *Phys. Rev. Lett.* 15 (1965), 773
- [EJ 74] J. Ellis, R. L. Jaffe, *Phys. Rev.* D9 (1974), 1444 und D10 (1974), 1669
- [ER 54] R. A. Erickson, L. D. Roberts, *Phys. Rev.* 93 (1954), 960
- [FH 81] H. Frey, R. A. Haefer, *Tieftemperaturtechnologie*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1981
- [FR 34] Franck, Rabinowitch, *Trans. Farad. Soc.* 30 (1934), 12
- [Geh 97] R. Gehring, *Ein neuartiges Frozen-Spin-Target zur Messung der Targetasymmetrie in der Eta-Photoproduktion an ELSA*, Dissertation Universität Bonn, 1997
- [Goe] S. Goertz, Habilitationsschrift Universität Bochum, in Vorbereitung
- [Gra 67] E. H. Graf et al., *Phys. Rev. Lett.* 19 (1967), 417
- [Gre 93] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamik und Statistische Mechanik*, Verlag Harri Deutsch, 1993
- [Gro 98] M. Große-Stoltenberg, *Untersuchung der magnetfeldabhängigen dynamischen Kernspin-Polarisation von chemisch dotiertem deuterisiertem Butanol*, Diplomarbeit Universität Bochum, 1998
- [Har 97] J. Harmsen, *Ein ^4He -Verdampfer-Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets*, Diplomarbeit Universität Bochum, 1997
- [Hec] J. Heckmann, Dissertation Universität Bochum, in Vorbereitung
- [Hon 95] A. Honig et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* A356 (1995), 39
- [Hug 88] V. W. Hughes et al., *Phys. Lett.* 212 (1988), 511
- [Kad 75] V. Kadansky, *Photoproduktion negativer Pionen an einem polarisierten Neutronentarget*, Dissertation Universität Bonn, 1975
- [Kri 80] A. Kriesch, in *Proceedings of the Second Workshop on Polarised Target Materials*, Abingdon 1979, Rutherford and Appleton Laboratories, Oxfordshire (1980), 39

- [Kro 79] H. Kropf in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie – Alkohole I*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1979
- [Kru 90] M. Krumpolz, in Proceedings of the 9th International Symposium on High Energy Spin Physics, Bonn 1990, Vol. 2, S.340, Springer Verlag Berlin, 1991
- [Man 69] S. Mango et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A72 (1970), 45
- [Mei 97] A. Meier, *Entwicklung eines Kryo-Thermostaten hoher Kühlleistung zur Targetpräparation für das COMPASS-Experiment*, Diplomarbeit Universität Bochum, 1997
- [Mei 01] A. Meier, *^6LiD für das Polarisierte Target des COMPASS-Experiments*, Dissertation Universität Bochum, 2001
- [Plü 97] M. Plückthun, *Ein polarisiertes Target zur Messung der Depolarisation und des Spintransfers bei der Reaktion $\bar{p}p \rightarrow \bar{\lambda}\lambda$* , Dissertation Universität Bonn, 1997
- [Pob 96] F. Pobell, *Matter and Methods at Low Temperatures*, Springer Verlag Berlin, 1996
- [Pov 95] B. Povh, K. Rith, C. Scholz, F. Zetsche, *Teilchen und Kerne*, Springer Verlag Berlin, 1995
- [Rad 97] E. Radtke, *Untersuchungen zur Tauglichkeit von H_2 , D_2 und HD als polarisierte Festkörpertargets*, Diplomarbeit Universität Bochum, 1997
- [Rei 94] G. Reicherz, *Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets*, Dissertation Universität Bonn, 1994
- [Rie 82] H. Riechert, *Ammoniak – ein Targetmaterial für polarisierte Nukleonentargets an hochenergetischen γ - und Elektronenstrahlen*, Diplomarbeit Universität Bonn, 1982
- [Roh] C. Rohlof, Dissertation an der Universität Bonn, in Vorbereitung
- [Ron 97] O. A. Rondon, Phys. Rev. C60 (1997), 1
- [Rou 66] P. Roubeau, Cryogenics 6 (1966), 207
- [Sch 97] G. Schulemann, *Transmission und Einkopplung von Millimeterwellen unter kryotechnischen Randbedingungen*, Diplomarbeit Universität Bochum, 1997
- [SH 80] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980
- [SJ 65] T. J. Schugge, C. D. Jeffries, Phys. Rev. 138A (1965), 1785
- [Sym 80] M. Symons, in Proceedings of the Second Workshop on Polarised Target Materials, Abingdon 1979, Rutherford and Appleton Laboratories, Oxfordshire (1980), 25

- [Tak ??] N. Takabayashi et al., *Magnetic Field Dependence measurements of deuterated butanol polarization between 2 T and 2.5 T*, Genshikaku Kenkyu Vol.43 No.3 XS, ohne Jahresangabe
- [TN 90] S. Takala, T. O. Niinikoski, in Proceedings of the 9th International Symposium on High Energy Spin Physics, Bonn 1990, Vol. 2, S.347, Springer Verlag Berlin, 1991
- [Tre 90] S. Trentalange et al., in Proceedings of the 9th International Symposium on High Energy Spin Physics, Bonn 1990, Vol. 2, S.325, Springer Verlag Berlin, 1991
- [Zaw 98] T. Zawodny, *Polarisationsmessungen an TEMPO-dotiertem Butanol bei 1 K*, Diplomarbeit Universität Bochum, 1998
- [ZL 59] H. Zeldes, R. Livingston, J. Chem. Phys. 30 (1959), 40

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen meinen Dank sagen, die mir während der Anfertigung dieser Arbeit hilfreich zur Seite gestanden haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Werner Meyer danke ich für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit und für die Unterstützung, die er mir in deren Verlauf hat zukommen lassen.

Ein besonderer Dank geht an unseren NMR-Spezialisten Herrn Dr. Gerhard Reicherz für die Hilfe bei den Polarisationsmessungen und der Bewältigung der aufgenommenen Daten. Herrn Dr. Stefan Goertz sei für die Einführung an der ESR-Anlage gedankt, ohne die eine Spektroskopie der untersuchten Proben nicht möglich gewesen wäre. Für die Hinweise zur Interpretation der Spektren möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Ganz herzlich gedankt sei meinen Doktorbrüdern Jörg Heckmann, Arne Meier (jetzt auch Dr.) und Eric Radtke, mit denen das gemeinsame 'Boot-fahren' viel Spaß gemacht hat. Mehrtägige Rund-um-die-Uhr-Messungen machten das Mitwirken der gesamten Arbeitsgruppe notwendig. Für das Schichten-Schieben möchte ich mich bei allen Noch-Mitgliedern und unserer Ex-Diplomandin Frau Alexandra Nürnberg bedanken.

Das Design und das Know-How des Mischkryostaten wurde uns freundlicherweise von der PT-Gruppe am PSI unter der Leitung von Dr. Salvatore Mango zur Verfügung gestellt. Ihm und den Mitarbeitern Dr. Ben van den Brandt und Dr. Patrick Hautle sei auch Dank für die spontane Ausleihe des 140 *GHz*-Oszillators und der freundlichen Aufnahme während meiner Besuche dort ausgesprochen.

Gefertigt wurde der Mischkryostat in der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Experimentalphysik I/III unter der Leitung von Herrn Olaf Krausse. Großer Dank gebührt Herrn Ludwig Brockmann, der den Kryostaten gebaut und Änderungswünsche unkompliziert entgegengenommen und in die Tat umgesetzt hat.

Nicht-fachliche Unterstützung habe ich von allen Freunden und Bekannten erhalten, denen ich auch für ihr Verständnis danke, dass ich sie in letzter Zeit ein wenig vernachlässigt habe.

Ein Dankeschön der besonderen Art geht an meine Freundin Stefanie Herting, ohne die mir vieles schwerer gefallen wäre. Für ihre geduldige Ungeduld und ihr Da-Sein sei ihr nocheinmal Danke gesagt.