

Elektronenspinresonanz polarisierbarer Festkörper- Targetmaterialien bei 2.5 T

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

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

von
Jörg Heckmann
aus Bochum

Bochum, November 2004

Elektronenspinresonanz polarisierbarer Festkörper- Targetmaterialien bei 2.5 T

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

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

von
Jörg Heckmann
aus Bochum

Bochum, November 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Meyer
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Koch

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kernspinpolarisation	7
2.1	Polarisation im thermischen Gleichgewicht	7
2.2	Dynamische Nukleonenpolarisation	9
2.3	Spintemperaturmodell der dynamischen Nukleonenpolarisation	10
2.3.1	Provotorov-Theorie	12
2.3.2	Polarisationsübertrag auf die Nukleonen	15
2.3.3	Nukleonenpolarisation	17
3	Grundlagen der Elektronenspinresonanzspektroskopie	19
3.1	Bloch-Gleichungen und ‘natürliche’ Linienform	19
3.2	Mechanismen der Linienverbreiterung	23
3.2.1	Hyperfinestruktur (HFS)	25
3.2.2	g-Anisotropie	26
3.3	Prinzip der ESR-Messung	27
4	ESR-Spektroskopie unter den Bedingungen der DNP	29
4.1	Das V-Band-Spektrometer	32
4.1.1	Aufbau des Spektrometers	33
4.1.2	Der Mikrowellengenerator	33
4.1.3	Die Mikrowellenstrecke	34
4.1.4	Der Resonator	35
4.1.5	Der ESR-Kryostateinsatz	39
4.1.6	Die Modulationsspulen	40
4.1.7	Die Elektronik	41
4.2	Testmessungen	42
5	Hochfeld-ESR der Materialien für das Polarisierete Target	47
5.1	Polyethylen	47
5.2	Lithiumdeuterid	49
5.3	Ammoniak	51
5.3.1	NH ₃	53
5.3.2	ND ₃	54
5.4	Butanol	56

5.4.1	EDBA-dotiertes D-Butanol	60
5.4.2	TEMPO-dotiertes D-Butanol	61
5.4.3	Porphyrexid-dotiertes D-Butanol	62
5.4.4	Strahlendotiertes D-Butanol	63
5.4.5	Finland D36-dotiertes D-Butanol	64
5.5	Propandiol	65
5.5.1	Dotierung mit Finland H36	65
5.5.2	Dotierung mit OX063	66
5.6	Diskussion der Ergebnisse für die deuterierten Targetmaterialien	68
6	Zusammenfassung und Ausblick	71
A	Zur Theorie des semikonfokalen Resonators	73
A.1	Lösung der Wellengleichung für den Grundmode	73
A.2	Höhere Moden	75
A.2.1	Kartesische Koordinaten	75
A.2.2	Zylindrische Koordinaten	76
A.3	Resonatormoden	76
B	Weitere ESR-Messungen bei 2.5 T	81

Kapitel 1

Einleitung

Die nach wie vor treibende Frage in der Kern- und Teilchenphysik ist die nach der Struktur der Materie. Seit den 30er Jahren des vorigen Jahrhunderts, als Heisenberg und Chadwick Proton und Neutron als Kernbausteine identifizierten, ist dies eine Frage nach den Eigenschaften und der Struktur der Nukleonen. Um diese zu studieren, werden seit Mitte der 50er Jahre zahlreiche Streuexperimente durchgeführt. Mit dem technischen Fortschritt und dem in der Beschleunigerphysik ging die Entwicklung hin zu Beschleunigern, die immer höhere Teilchenenergien zur Verfügung stellen konnten. Damit konnte immer spezielleren Fragestellungen nachgegangen und ein detaillierterer Blick in das Nukleon geworfen werden. Grundlegend hierfür ist die de Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$, die dem Impuls eines Teilchens eine Wellenlänge zuordnet. Diese Wellenlänge ist nach der Unschärferelation ein Maß für die kleinste, mit Teilchen des entsprechenden Impulses auflösbare Struktur.

Bis in die 70er Jahre hinein wurden in elastischen Streuexperimenten ausschließlich „globale“ Eigenschaften der Nukleonen untersucht, wie die elektrischen und magnetischen Formfaktoren. Interpretiert man z. B. den elektrischen Formfaktor des Protons als Fouriertransformierte der Ladungsverteilung, so ergibt sich als Maß für die räumliche Ausdehnung des Protons der Ladungsradius zu $r_p = 0,862 \text{ fm}$ [Bor75]. Interessanterweise ist der Ladungsradius des nach außen ungeladenen Neutrons ebenfalls ungleich Null: $r_n = 0,09 \text{ fm}$ [Fra79]. Dieser Befund lässt die Interpretation zu, dass das Neutron eine Substruktur aus geladenen Teilchen besitzt, deren Ladungen sich nach außen fast vollständig wegmitteln.

Ein klares Indiz für eine Substruktur der Nukleonen sind die anomalen magnetischen Momente von Proton und Neutron: die Messung ergab die magnetischen Momente $\mu_p = 2,79 \mu_k$ für das Proton und $\mu_n = -1,91 \mu_k$ für das Neutron [Bod72]. Hierbei ist das Kernmagneton $\mu_k = e\hbar/2m_p$ das magnetische Moment, welches das Proton als Dirac-Teilchen hätte, d. h. als punktförmiges, strukturloses Teilchen. Wäre das Neutron ein Dirac-Teilchen, müsste sein magnetisches Moment verschwinden, da es elektrisch neutral ist.

Einen weiteren Hinweis darauf, dass die Nukleonen keine Dirac-Teilchen sind, lieferten inelastische Streuexperimente. So zeigen z. B. die Wirkungsquerschnitte für die Elektron-Proton-Streuung bei Energien (genauer: invarianten Massen) oberhalb der Protonmasse eine deutliche Resonanzstruktur. Das Vorhandensein solcher angeregten Zustände (Nukleonresonanzen) rechtfertigt es, die Nukleonen als zusammengesetzte Systeme zu betrachten.

Um aber einen direkten Blick in die Nukleonen zu werfen und deren Substruktur aufzulösen, mussten die Projektilenergien weiter erhöht werden, damit sich der Bereich invarianter Massen weit jenseits des Resonanzbereichs erschloss. Die 80er Jahre standen ganz im Zeichen solcher tiefinelastischer Streuexperimente. Die Wirkungsquerschnitte der tiefinelastischen Lepton-Nukleon-Streuung hängen von den spinunabhängigen Strukturfunktionen $F_1(x, Q^2)$ und $F_2(x, Q^2)$ ab. Die Bjorken'sche Skalenvariable $x = Q^2/2M\nu$ mit dem Viererimpulsübertrag Q , der Nukleonmasse M und dem Energieübertrag ν ist dabei ein Maß für die Inelastizität der Prozesse. Im elastischen Fall ist $x = 1$, sonst gilt $0 < x < 1$. Die Analysen der Strukturfunktionen für feste x -Werte haben gezeigt, dass sie nahezu konstant in Q^2 sind. Das bedeutet jedoch nichts anderes, als dass an Punktladungen gestreut wurde. Da man die Nukleonen aus der elastischen Streuung als ausgedehnte Objekte kennt, bleibt nur der Schluss, dass die Nukleonen aus punktförmigen Konstituenten aufgebaut sind.

Außerdem erfüllen F_1 und F_2 die Callan-Gross-Beziehung $2xF_1(x) = F_2(x)$, was bedeutet, dass an Dirac-Teilchen mit Spin $1/2$ gestreut wurde [Pov97]. Damit kann man also, die Ergebnisse der tiefinelastischen Streuung zusammenfassend, sagen:

Die Nukleonen sind aus elektrisch geladenen Dirac-Teilchen mit Spin $1/2$ aufgebaut.

Diese Teilchen werden mit den 1964 von Gell-Mann postulierten Quarks identifiziert. Im heute gültigen Standardmodell gibt es sechs verschiedene Quarktypen oder „Flavours“, die nach aufsteigender Masse in drei Zweierfamilien mit jeweils einem elektrisch positiv ($+2/3e$) und negativ ($-1/3e$) geladenen Quark einsortiert werden:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{up} \\ \mathbf{down} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \mathbf{charm} \\ \mathbf{strange} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \mathbf{top} \\ \mathbf{bottom} \end{pmatrix}$$

Zusätzlich zur elektrischen tragen die Quarks noch Farbladung (*rot, grün, blau*), die Ladung der starken Wechselwirkung. An diese Farbladung koppeln die Gluonen, die Austauschteilchen der starken Wechselwirkung, und formieren die Hadronen als Familie der stark wechselwirkenden Teilchen. Man unterscheidet die aus drei Quarks aufgebauten Baryonen (qqq) und die aus einem Quark-Antiquark-Paar aufgebauten Mesonen ($q\bar{q}$). Die Gluonen tragen selbst Farbladung und können daher auch untereinander wechselwirken. Dieser Umstand hat einige Besonderheiten der Quantenchromodynamik (QCD) als Theorie der starken Wechselwirkung zur Folge. So wächst das Wechselwirkungspotential bei großen Abständen¹ zu beliebig hohen Werten an, was es unmöglich macht, ein ungebundenes Quark zu beobachten (Confinement). Dagegen fällt das Wechselwirkungspotential zu kleinen Abständen hin ab, so dass sich die Quarks bei sehr kleinen Abständen quasifrei bewegen können (asymptotische Freiheit).

Wenn man nun die Ergebnisse der tiefinelastischen Streuung im Rahmen des Standardmodells deutet, stellen sich die Nukleonen als recht komplizierte Gebilde dar. Sie bestehen aus drei sogenannten Valenzquarks, welche in ihrer Summe die Quantenzahlen des Nukleons ausmachen, sowie einer Fülle von Gluonen und virtuellen Quark-Antiquark-Paaren

¹Die starke Wechselwirkung ist extrem kurzreichweitig, große Abstände sind von der Größenordnung $1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$. Auch dies ist eine Folge der Selbstwechselwirkung.

(Seequarks), deren Quantenzahlen im Mittel verschwinden, die aber zum Nukleonenimpuls beitragen. Um dieses Bild zu vereinfachen, fasst man oftmals Valenzquarks, Seequarks und Gluonen zusammen und spricht von Konstituentenquarks mit den gleichen Quantenzahlen wie die Valenzquarks, aber mit größeren Massen. Dieses Konstituentenquarkmodell findet insbesondere in der Baryonen- und Mesonenspektroskopie Anwendung, weil es erlaubt, eine Vielzahl der gefundenen Hadronen systematisch in sogenannte Baryonen- und Mesonenmultipletts einzuordnen. In diesem Bild ist das Proton aus zwei up-Quarks und einem down-Quark aufgebaut (uud), das Neutron hat den Quarkinhalt (udd).

Nachdem nun die Struktur der Nukleonen auf elementare Teilchen zurückgeführt worden ist, stellt sich die Frage, wie diese Teilchen zu beobachtbaren Größen wie etwa dem Impuls der Nukleonen beitragen. Berechnet man z. B. das Integral von F_2 für die Streuung geladener Leptonen (F_2^e) und Neutrinos (F_2^ν), ergibt sich, dass etwa die Hälfte des Nukleonenimpulses von weder elektromagnetisch noch schwach wechselwirkenden Teilchen, also von Gluonen, getragen wird.

Interessant ist auch die Frage nach der Spinstruktur der Nukleonen. Dieser Frage konnte nachgegangen werden, als es möglich war, Experimente mit spinpolarisiertem Strahl und Target - sogenannte Doppelpolarisationsexperimente - durchzuführen. Hierbei ist der Spinzustand im Eingangskanal bekannt, so dass die spinabhängigen Strukturfunktionen $g_1(x)$ und $g_2(x)$ aus den Wirkungsquerschnitten extrahiert werden können. Nach der gängigen Vorstellung im Rahmen des Quarkmodells sollte sich der Spin des Nukleons aus der Addition der Spins der drei Valenzquarks zu $1/2$ ergeben. Als aber 1987 vom EMC²-Experiment am CERN³ entdeckt wurde, dass die Quarks nur einen Bruchteil des Nukleonenspins tragen, löste dies die sogenannte „Spinkrise“ aus. Dadurch wurde das Quarkmodell in Frage gestellt und die speziellere Frage nach der Spinstruktur der Nukleonen in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Genauere Messungen vom SMC⁴-Experiment am CERN, von Experimenten am SLAC⁵ und seit 1995 vom HERMES⁶-Experiment am DESY⁷ haben einen Quarkanteil des Nukleonenspins von etwa 30% ergeben. Der restliche Teil des Nukleonenspins verteilt sich auf Seequark-, Gluon- und Bahndrehimpulsbeiträge. Wie sich der Nukleonenspin letztlich aus diesen Beiträgen zusammensetzt, ist Gegenstand der Forschung an aktuellen tiefinelastischen Doppelpolarisationsexperimenten wie HERMES oder COMPASS⁸ (CERN), das in [COM96] ausführlich vorgestellt wird.

Das Ziel dieser Experimente ist, die Summanden der Beziehung für den Nukleonenspin,

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

zu quantifizieren. Hierbei steht ΔG für die Gluonbeiträge und $\langle L_z \rangle$ für Bahndrehimpulsbeiträge, die von der Bewegung der Konstituenten innerhalb des Nukleons herrühren.

²European Muon Collaboration

³Centre Européenne pour la Recherche Nucléaire

⁴Spin Muon Collaboration

⁵Stanford Linear Accelerator Center

⁶HERa MEasurement of Spin dependent structure functions

⁷Deutsches Elektronen SYNchrotron

⁸COmmon Muon Proton Apparatus for Structure and Spectroscopy

Wegen der geringen Erzeugungswahrscheinlichkeiten der schweren Quarkflavours werden darin maximal strange-Seequarkanteile berücksichtigt.

Spinabhängige Größen in polarisierten Streuexperimenten sind über die Messung von Zählratenasymmetrien zugänglich. Die gemessene Zählratenasymmetrie

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

gibt die Differenz der Zählraten bei entgegengesetzter Ausrichtung der Targetspins an. Dabei bedeutet „+“ i. a. parallele Ausrichtung von Target- und Strahlpolarisation und „-“ antiparallele Ausrichtung. Um hieraus auf die physikalische Asymmetrie A zu schließen, muss auf die in der Regel nicht vollständige Strahl- und Targetpolarisation (P_S und P_T) korrigiert sowie der sogenannte Dilutionfaktor f , welcher das Verhältnis von polarisierbaren Targetnukleonen zur Gesamtzahl der Targetnukleonen angibt, berücksichtigt werden:

$$A \sim \frac{1}{f \cdot P_S \cdot P_T} \cdot A_Z$$

Der statistische Fehler von A_Z ist umgekehrt proportional zur Wurzel der Gesamtzahl der Ereignisse $N_+ + N_-$ und damit zur Wurzel der Messzeit t . Nimmt man an, dass der Fehler in der Bestimmung der physikalischen Asymmetrie im Wesentlichen durch den statistischen Fehler der Zählratenasymmetrie gegeben ist, gilt:

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

Für eine vorgegebene Genauigkeit des Experiments resultiert daraus die benötigte Messzeit

$$t \sim \left(\frac{1}{f \cdot P_S \cdot P_T} \right)^2$$

in quadratischer Abhängigkeit von Strahl- und Targetpolarisation sowie Dilutionfaktor. Aus Sicht des Polarisierten Targets gilt es also, in einem Material mit möglichst großem Dilutionfaktor eine möglichst hohe Nukleonenpolarisation bereitzustellen, um in der vorgegebenen Messzeit eine höchstmögliche Genauigkeit des Experiments zu erreichen.

Der Dilutionfaktor ist materialabhängig und wird über die Wahl des Targetmaterials optimiert. Hohe Polarisationswerte können mit der Methode der dynamischen Nukleonenpolarisation (DNP, vgl. Kapitel 2) erreicht werden. Mit der Optimierung dieser beiden Parameter ist aber nicht das optimale Targetmaterial für alle denkbaren Experimente gefunden, dafür sind die Anforderungen der verschiedenen Experimente an das Targetmaterial zu unterschiedlich. So spielt z. B. die Strahlenresistenz des Targetmaterials bei tiefinelastischen Streuexperimenten mit geladenen Leptonstrahlen und hohen Strahlströmen eine wesentlich wichtigere Rolle als bei Experimenten mit Photonenstrahlen im Bereich der Nukleonresonanzen. Dagegen ist bei Experimenten im „Frozen Spin Mode“ die Relaxationszeit von großer Bedeutung, da es für die Ausnutzung der Messzeit wichtig ist, die Targetpolarisation möglichst selten neu aufbauen zu müssen. Dies wiederum ist für Experimente, bei denen kontinuierlich polarisiert werden kann, von untergeordnetem Interesse.

Die Bochumer PT⁹-Gruppe versteht ihr Aufgabengebiet sowohl in der Optimierung etablierter Targetmaterialien als auch in der Suche nach neuen Materialien mit für zukünftige Experimente noch besser geeigneten Eigenschaften. Dabei hat sich in der Targetmaterialforschung neben dem Messprinzip der Kernspinresonanz (NMR¹⁰) zur Polarisationsmessung (siehe [Rei94]) auch die Elektronenspinresonanzspektroskopie zum Studium der für die DNP erforderlichen paramagnetischen Elektronen etabliert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Elektronenspinresonanzspektrometer aufgebaut, das bei einer Mikrowellenfrequenz von $\nu = 70 \text{ GHz}$ und dem dazugehörigen Magnetfeld $B = 2.5 \text{ T}$ sowie Temperaturen bis hinab zu $T = 1 \text{ K}$ arbeitet, also unter für die DNP realistischen Bedingungen. Damit konnten erstmalig die ESR-Linien der verschiedenen Targetmaterialien, deren Form und Breite entscheidenden Einfluss auf die Polarisatoneigenschaften haben, unter den Bedingungen der DNP studiert werden.

In Kapitel 2 wird zunächst ein Einblick in die Grundlagen des Phänomens Kernspinpolarisation gegeben, bevor die Spintemperaturtheorie zur Beschreibung des DNP-Mechanismus einführend vorgestellt wird. Kapitel 3 widmet sich den Grundlagen der Elektronenspinresonanz, den für die ESR-Linienform verantwortlichen Verbreiterungsmechanismen sowie dem ESR-Messprinzip. In Kapitel 4 werden die Anforderungen, Schwierigkeiten und Vorteile der Hochfeld-ESR-Spektroskopie im Bereich des Polarisierten Targets dargelegt. Desweiteren werden hier die verschiedenen Komponenten des Spektrometers beschrieben, bevor in Kapitel 5 die Ergebnisse der ESR-Messungen an den verschiedenen Targetmaterialien vorgestellt und – insbesondere im Hinblick auf die Aussagen der Spintemperaturtheorie – diskutiert werden.

⁹Polarisiertes Target

¹⁰Nuclear Magnetic Resonance

Kapitel 2

Kernspinpolarisation

2.1 Polarisation im thermischen Gleichgewicht

Die potentielle Energie eines Teilchens mit Spin \vec{S} und zugehörigem (spin-) magnetischen Moment $\vec{\mu}$ in einem äußeren Magnetfeld \vec{B} wird bestimmt durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{mag} = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} = - g_i \mu_i \vec{S} \cdot \vec{B}, \quad (2.1)$$

wobei i die Teilchensorte, g_i den Landé-Faktor und $\mu_i = e\hbar/2m_i$ das Magneton des Teilchens bezeichnet. Diese magnetische Wechselwirkung bewirkt eine Aufspaltung der Energieniveaus in $(2S+1)$ äquidistante Zeemanniiveaus zur magnetischen Quantenzahl¹ $m = -S, \dots, +S$ mit den Energieeigenwerten

$$E_m = - g_i \mu_i m B. \quad (2.2)$$

Betrachtet man ein Ensemble von N gleichartigen Teilchen im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung (Gitter), so folgen die Besetzungszahlen $N(E_m)$ der Zeemanniiveaus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung² gemäß

$$N(E_m + \Delta E) = N(E_m) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.3)$$

mit dem Energieabstand der Zeemanniiveaus $\Delta E = g_i \mu_i B$, der Boltzmannkonstanten k und der Gittertemperatur T .

Die N magnetischen Dipole erzeugen eine Gesamtmagnetisierung M , die mit steigendem Magnetfeld wächst (Ausrichtung) und mit steigender Temperatur fällt (thermische Bewegung). Sie bestimmt sich aus der Zustandssumme des Systems mit Hilfe der Forderung nach minimaler freier Energie zu [Nol02]

$$M(T, B) = M_0 \cdot \mathcal{B}_S(y) \quad (2.4)$$

mit der Sättigungsmagnetisierung $M_0 = N g_i \mu_i S$ und der Brillouin-Funktion

$$\mathcal{B}_S(y) = \left(1 + \frac{1}{2S}\right) \coth \left[\left(1 + \frac{1}{2S}\right) y \right] - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{y}{2S} \right) \quad \text{mit} \quad y = \frac{g_i \mu_i S B}{kT}. \quad (2.5)$$

¹Komponente des Spins bzgl. der Quantisierungsachse, i. A. der Richtung des externen Magnetfeldes.

²Die Teilchen sind lokalisiert und daher unterscheidbar.

Die Brillouin-Funktion gibt also den Zahlenwert an, mit dem die Gesamtmagnetisierung gegenüber der maximal erreichbaren Sättigungsmagnetisierung untersetzt ist und ist damit als ein Ausrichtungs- oder Polarisationsgrad des Spinensembles zu verstehen:

$$\mathcal{B}_S = \frac{M}{M_0} = \frac{\langle m \rangle}{S} = \frac{\sum_{m=-S}^S m N_m}{S \sum_{m=-S}^S N_m} = P_S, \quad (2.6)$$

wodurch die Vektorpolarisation P_S definiert ist. Speziell für Spin-1/2-Teilchen (Elektronen, Protonen) und Spin-1-Teilchen (Deuteronen) ist dann die thermische Gleichgewichts- oder TE³-Polarisation:

$$\mathcal{B}_{1/2} = \frac{N_{1/2} - N_{-1/2}}{N_{1/2} + N_{-1/2}} = \tanh \frac{g_i \mu_i B}{2kT} = P_{1/2} \quad (2.7)$$

$$\mathcal{B}_1 = \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} = \frac{4 \tanh \frac{g_i \mu_i B}{2kT}}{3 + \tanh^2 \frac{g_i \mu_i B}{2kT}} = P_1 \quad (2.8)$$

Neben der Vektorpolarisation kennt man noch die Tensorpolarisation, die definiert ist als

$$T = \frac{\langle 3m^2 - S(S+1) \rangle}{S(2S+1)} \quad (2.9)$$

und deren Angabe für Teilchen mit $S \geq 1$ sinnvoll sein kann, denn z. B. für ein Spin-1-Teilchen ist sie als

$$T_1 = \frac{N_1 + N_{-1} - 2N_0}{N_1 + N_0 + N_{-1}} = \frac{4 \tanh^2 \frac{g_i \mu_i B}{2kT}}{3 + \tanh^2 \frac{g_i \mu_i B}{2kT}} \quad (2.10)$$

ein Maß für die Über- bzw. Unterbesetzung der Zustände mit $m = \pm 1$ gegenüber denen mit $m = 0$ (Alignment). Für geringe Polarisationsgrade ($P_1 \ll 1$) besteht für Spin-1-Teilchen zwischen Tensor- und Vektorpolarisation der Zusammenhang

$$T_1 \approx \frac{3}{4} P_1^2. \quad (2.11)$$

Aus den Gleichungen (2.7), (2.8) und (2.10) ist ersichtlich, dass für eine bestimmte Teilchensorte der Wert der TE-Polarisation allein durch das Verhältnis von Magnetfeld und Temperatur bestimmt ist. Eine Möglichkeit, hohe Polarisationswerte zu erzielen, ist demnach, sehr tiefe Temperaturen in Anwesenheit sehr hoher Magnetfelder zu erzeugen. Um allerdings mit dieser sogenannten ‘Brute Force-Methode’ auf für teilchenphysikalische Experimente akzeptable Polarisationswerte zu kommen, ist ein immenser apparativer Aufwand bis an die Grenze des technisch Machbaren vonnöten.

³Thermal Equilibrium

2.2 Dynamische Nukleonenpolarisation

Eine wesentlich effektivere Methode, hohe Kernspinpolarisationen zu erzeugen, ist die der dynamischen Nukleonenpolarisation (DNP). Die zugrundeliegende Idee ist, die hohe Polarisation eines anderen Spinsystems auf die zu polarisierenden Nukleonen zu übertragen. Ein solches Spinsystem ist durch paramagnetische, also ungepaarte, Elektronen gegeben, die bei moderaten Feld- und Temperaturwerten von $B = 2.5 T$ und $T = 1 K$ schon zu rund 93 % polarisiert sind. Die thermische Polarisation von Protonen beträgt bei diesen Werten nur etwa 0.25 %, die von Deuteronen (als Ersatz für das nicht realisierbare freie Neutronentarget) sogar nur 0.05 %. Ursächlich hierfür sind die im Vergleich zum Elektron wesentlich kleineren magnetischen Momente $\mu = g\mu_K S$ der Nukleonen (vgl. Tab. 2.1).

Teilchen	g-Faktor	Magneton	Spin	TE-Pol.
Elektron	2	$\mu_e = \mu_B = 9.2741 \cdot 10^{-24} J/T$	1/2	93 %
Proton	5.58	$\mu_p = \mu_K = 5.0508 \cdot 10^{-27} J/T$	1/2	0.25 %
Deuteron	0.857	$\mu_d = \mu_K$	1	0.05 %

Tabelle 2.1: Parameter für die TE-Polarisation (angegeben für $B = 2.5 T$ und $T = 1 K$)

Das System paramagnetischer Elektronen muss künstlich in die diamagnetischen Targetmaterialien eingebracht werden. Bei eingefrorenen Flüssigkeiten und Gasen sowie schon bei Raumtemperatur kristallinen Festkörpern ist dies möglich durch Strahlenschädigung mit ionisierender Strahlung, bei Flüssigkeiten besteht zudem die Möglichkeit der chemischen Dotierung mit geeigneten Radikalen (s. Kapitel 5).

Der Übertrag der hohen Elektronenpolarisation auf die Nukleonen erfolgt durch Einstrahlung eines HF-Feldes (Mikrowellen) mit einer Frequenz in der Nähe der elektronischen Larmorfrequenz ($\nu_e = 70 GHz$ für ein Magnetfeld von $B = 2.5 T$). Dadurch werden simultane Zeemanübergänge von Elektronen und Nukleonen induziert. Spezialisiert man sich auf Protonen ($S = 1/2$) und ein elektronisches Spinsystem mit schmaler Resonanzlinie, d. h. mit einer ESR-Linienbreite kleiner als die Protonen-Larmorfrequenz ($\nu_p = 106.4 MHz$ bei $B = 2.5 T$), so kann man durch sättigende Einstrahlung von Mikrowellen der Frequenz $\nu = \nu_e + \nu_p$ selektiv den Protonenzustand mit Spin down auf Kosten des Spin-Up-Zustandes überbesetzen, was negative Polarisation der Probe bedeutet. Umgekehrt entvölkert Einstrahlung mit $\nu = \nu_e - \nu_p$ den Spin-Down-Zustand zu Gunsten des Spin-Up-Zustandes (positive Polarisation). Das durch diesen Pumpmechanismus tatsächlich eine Überbesetzung des entsprechenden Zustandes erreicht und aufrechterhalten werden kann, liegt an den um Größenordnungen unterschiedlichen Relaxationszeiten von Elektronen und Nukleonen: während die elektronischen Relaxationszeiten für die oben genannten Bedingungen im Millisekundenbereich liegen, hat man es mit nukleonischen Relaxationszeiten von bis zu $10^3 s$ zu tun [AG78]. Nach einem gekoppelten Elektron-Nukleon-Übergang relaxiert das Elektron also sehr schnell in seinen Ausgangszustand und kann weitere Nukleonenspins umklappen, bevor das ursprünglich gepumpte Nukleon seinerseits in den Ausgangszustand zurückfällt.

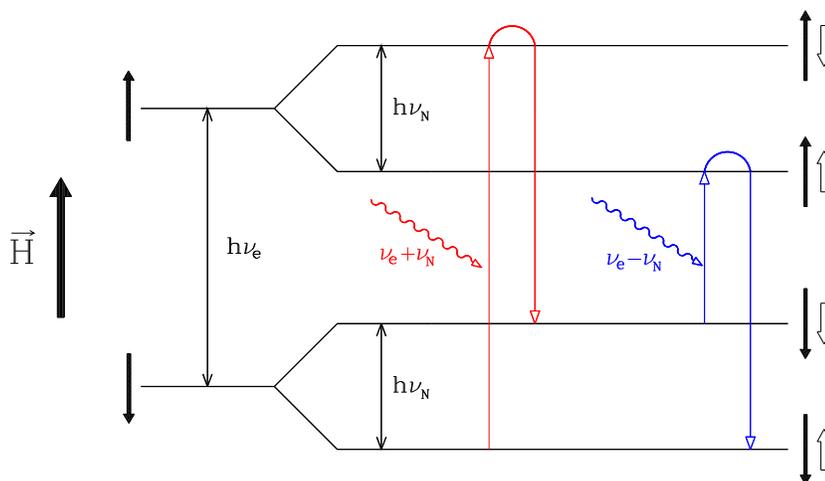


Abbildung 2.1: Termschema eines gekoppelten Elektron-Nukleon-Systems im Magnetfeld. Durch die Wahl der eingestrahlt Mikrowellenfrequenz $\nu_e + \nu_N$ oder $\nu_e - \nu_N$ wird entweder der Spin-Down-Zustand des Nukleons überbesetzt (negative Polarisation), oder dessen Spin-Up-Zustand (positive Polarisation). (Aus [Har02]).

Dieser hier nur kurz beschriebene sogenannte Solid State Effekt⁴ ist geeignet, ein anschauliches Verständnis des für die DNP grundlegenden Prinzips des Polarisationsübertrags zu gewinnen, aber nicht, die Polarisationsmechanismen in den gebräuchlichen Targetmaterialien adäquat zu beschreiben. So wird z. B. eine Spin-Spin- oder dipolare Wechselwirkung der paramagnetischen Elektronen untereinander vernachlässigt, die aber bei für die DNP notwendigen Spinkonzentrationen von ca. $2 \cdot 10^{19} e^- / cm^3$ nicht nur berücksichtigt werden muss, sondern für die DNP-Eigenschaften sogar eine zentrale Rolle spielt. Diese dipolare Wechselwirkung bewirkt ein Verschmieren der in der Beschreibung des Solid State Effekts als scharf angenommenen Zeemanniveaus in quasikontinuierliche Bänder, wodurch die Betrachtung einzelner Elektron-Nukleon-Übergänge zur Beschreibung des Polarisationsmechanismus unzureichend wird.

2.3 Spintemperaturmodell der dynamischen Nukleonpolarisation

Zur konsistenten theoretischen Beschreibung der dynamischen Nukleonpolarisation unter Berücksichtigung der Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronen wurde in den 1960er und 70er Jahren von A. Abragam und M. Goldman ein thermodynamischer Ansatz verfolgt, der auf einer von B. N. Provotorov entwickelten Theorie zur Beschreibung der magnetischen Resonanz von Spinsystemen in Festkörpern aufbaut [Abr61], [Gol70]. Im Rahmen dieser sogenannten Spintemperaturtheorie – auch EST-Theorie⁵ – wird den verschiedenen Wechselwirkungen jeweils ein Energiereservoir zugeordnet, das durch eine entsprechende

⁴eine ausführlichere Darstellung findet sich z. B. in [Har02]

⁵Equal Spin Temperature

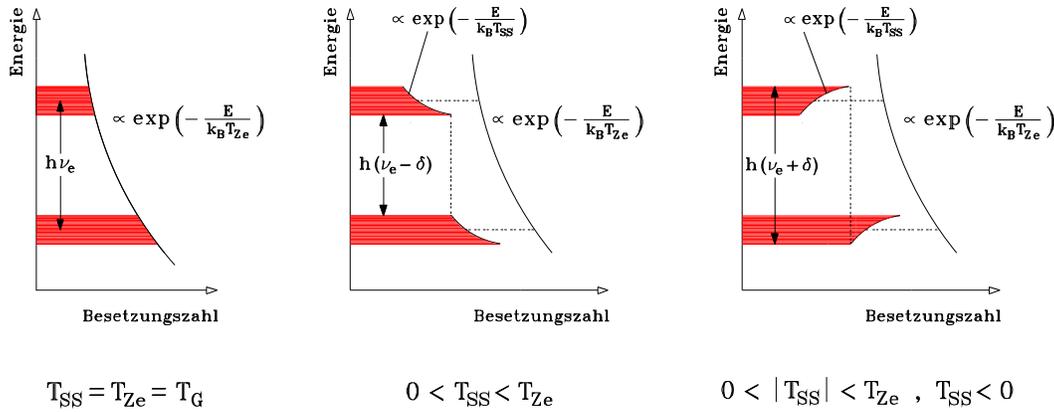


Abbildung 2.2: Besetzungszahlverteilung der elektronischen Zeemanniveaus. Links: thermisches Gleichgewicht, Mitte: Kühlung des Spin-Spin-Wechselwirkungsreservoirs (positive Polarisation), rechts: Heizen des Spin-Spin-Reservoirs (negative Polarisation). (Aus [Har02]).

Temperatur charakterisiert werden kann. Demnach geben die Temperaturen des elektronischen und des Kern-Zeemanreservoirs, T_{Ze} und T_{ZN} , die Verteilung der Zustände auf die Zeemanniveaus an und bestimmen damit eingedenk der Brillouin-Funktion die Elektronen- bzw. Kernspinpolarisation. Die Temperatur des elektronischen Spin-Spin- oder Dipolreservoirs (T_{SS} oder T_D) beschreibt die Zustandsverteilung oder „dipolare Ordnung“ innerhalb der Zeemanbänder. Im thermischen Gleichgewicht sind alle drei Temperaturen gleich der Gittertemperatur (T_L bzw. T_G).

Wird nun das Elektronenspinsystem einem HF-Feld mit einer Frequenz ν in der Nähe der elektronischen Larmorfrequenz ν_e ausgesetzt, kommt es zu Übergängen zwischen den entsprechenden Bereichen der Zeemanbänder. Sättigende Einstrahlung führt dabei zur Gleichbesetzung dieser Bereiche. Der bezüglich der Resonanzenergie $h\nu$ fehlende (überschüssige) Energiebetrag $h|\delta| = h|\nu - \nu_e|$ wird dem Dipolreservoir in Form von Umordnungsprozessen innerhalb des Bandes entnommen (zugeführt), je nachdem, ob ν kleiner oder größer als die Larmorfrequenz ν_e ist. Da Umordnungsprozesse die Zustandsverteilung und damit die Temperatur T_D des Dipolreservoirs ändern, besteht die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Mikrowellenfrequenz das Dipolreservoir zu kühlen ($\delta < 0$) bzw. zu heizen ($\delta > 0$).

Der für den Polarisationsübertrag notwendige thermische Kontakt zwischen dem Spinsystem der Elektronen und dem der Nukleonen ist durch die Hyperfeinwechselwirkung gegeben, über die Elektronen und Nukleonen aneinander gekoppelt sind. Im anschaulichen Teilchenbild kann der Polarisationsübertrag durch einen simultanen Umklappprozess zweier Elektronenspins (Flip-Flop), der die Elektronenpolarisation (und damit T_{Ze}) nicht ändert, verbunden mit einem nukleonischen Zeemanübergang, beschrieben werden. Da die Hyperfeinwechselwirkung in erster Näherung als vom Gitter isoliert betrachtet werden kann, wird die dem Kern-Zeemanreservoir mit jedem Übergang zugeführte (entnommene) Energie $h\nu_N$ dem elektronischen Dipolreservoir entnommen (zugeführt), was zu einem

Angleich der Temperaturen T_{ZN} und T_D führt. Demnach hängt die erreichbare Nukleonenpolarisation maßgeblich davon ab, wie effizient das elektronische Dipolreservoir gekühlt bzw. geheizt werden kann.

Um die bis hierhin rein qualitative und phänomenologische Beschreibung des DNP-Mechanismus im Bild der Spintemperatur zu vertiefen und DNP-relevante Größen auch quantitativ zu erfassen, wird im folgenden Abschnitt die zugrundeliegende Provotorov-Theorie mit ihren Ergebnissen kurz vorgestellt. Für eine ausführlichere Ableitung und Darstellung sei – neben der eingangs zitierten Originalreferenz [Gol70] – insbesondere auf die Habilitationsschrift [Goe02] verwiesen, in der die Spintemperaturtheorie umfassend aufgearbeitet und mit experimentellen Daten gestützt wurde.

2.3.1 Provotorov-Theorie

Bei der Ableitung der Provotorov-Theorie werden keinen Annahmen über die Art der magnetischen Dipole gemacht, sie ist also gleichermaßen auf Nukleonen als auch auf Elektronen anwendbar. Deshalb wird im Folgenden auf die Indizes „ e “ und „ N “ zur Kennzeichnung von Elektronen bzw. Nukleonen verzichtet. Erst später bei der Ankopplung des Kern-Zeemanreservoirs an das Dipolreservoir der Elektronen muss zwischen den Spinsystemen unterschieden werden. Dagegen ist eine für die Ableitung der Provotorov-Gleichungen wichtige Voraussetzung die, dass das HF-Feld im Hamiltonoperator des Spinsystems als kleine Störung aufgefasst werden kann.

Zur einfacheren Darstellung werden die Provotorov-Gleichungen im mit der Frequenz des HF-Feldes rotierenden Koordinatensystem aufgestellt. Vorher müssen aber noch die sogenannten inversen Spintemperaturen definiert werden. Es sind

$$\alpha = \frac{\hbar}{kT_Z} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{\hbar}{kT_D} \quad (2.12)$$

die inverse Zeemantemperatur und die inverse Spin-Spin- oder dipolare Temperatur. Während sich α von der inversen Zeemantemperatur im Laborsystem um den Faktor ω_0/Δ unterscheidet ($\Delta = \omega_0 - \omega$ bezeichnet den Frequenzabstand der Mikrowellen von der Larmorfrequenz ω_0 bzgl. des externen Feldes B_0), ist die für die späteren Betrachtungen entscheidende inverse Spin-Spin-Temperatur im rotierenden Koordinatensystem identisch mit der im Laborsystem. Damit lauten die Provotorov-Gleichungen, zunächst der Einfachheit halber für ein isoliertes Spinsystem, bei dem weder das Zeeman- noch das Dipolreservoir mit dem Gitter, sondern nur über das HF-Feld miteinander in Kontakt stehen:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -W (\alpha - \beta) \quad (2.13)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = W \frac{\Delta^2}{D^2} (\alpha - \beta) \quad (2.14)$$

mit der Übergangswahrscheinlichkeit W und der dipolaren Breite D (Energiebreite des Dipolreservoirs). Die Provotorov-Gleichungen sind also gekoppelte Differentialgleichungen für die Zeitentwicklung der inversen Spintemperaturen. Ihre Lösungen haben die Gestalt

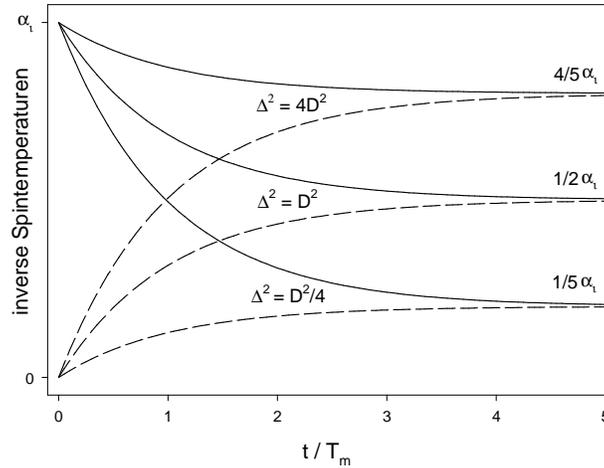


Abbildung 2.3: Zeitliche Entwicklung der inversen Spintemperaturen α (durchgezogen) und β (gestrichelt), aus [Goe02].

$$\alpha(t) \sim 1 + \frac{D^2}{\Delta^2} e^{-t/\tau} \quad (2.15)$$

$$\beta(t) \sim 1 - e^{-t/\tau} \quad (2.16)$$

und besagen, dass sich die inversen Spintemperaturen exponentiell mit der Angleichrate $1/\tau$ angleichen (s. Abb. 2.3). Schreibt man für die Gesamtenergie des Spinsystems

$$E = -C_Z\alpha - C_D\beta \quad (2.17)$$

und identifiziert die Wärmekapazitäten mit den jeweiligen Energiebreiten bzw. -differenzen, so dass $C_Z \sim \Delta^2$ und $C_D \sim D^2$, ergibt sich die gemeinsame Endtemperatur als der mit den Wärmekapazitäten gewichtete Mittelwert der Anfangstemperaturen α_0 und β_0 , ganz so, wie es aus thermodynamischer Sicht zu erwarten ist:

$$\alpha_{eq} = \beta_{eq} = \frac{C_Z\alpha_0 + C_D\beta_0}{C_Z + C_D} \quad (2.18)$$

Im nächsten Schritt wird das Gitter durch Addition phänomenologischer Relaxationsterme an das Spinsystem angekoppelt. Die vollständigen Provotorov-Gleichungen lauten dann

$$\frac{d\alpha}{dt} = -W(\alpha - \beta) - \frac{1}{t_Z}(\alpha - \alpha_L) \quad (2.19)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = W\frac{\Delta^2}{D^2}(\alpha - \beta) - \frac{1}{t_D}(\beta - \beta_L) \quad , \quad (2.20)$$

wobei $\alpha_L = (\omega_0/\Delta)\beta_L$ gilt. Dabei ist β_L die inverse Gittertemperatur, an welche sich die Zeeman- und die Spin-Spin-Temperatur mit den Relaxationszeiten t_Z und t_D angleichen. Die Anschauung der Relaxationsterme ist klar: je kürzer die Relaxationszeiten sind und je größer die Differenz zur Gittertemperatur ist, desto größer ist die zeitliche Änderung der Spintemperaturen.

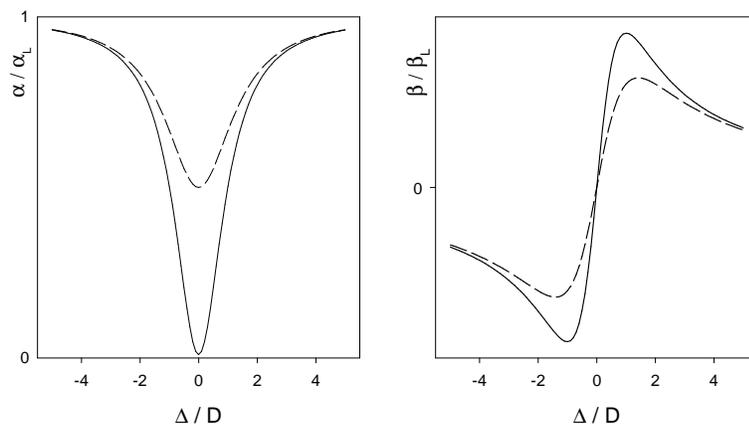


Abbildung 2.4: Lösungen der Provotorov-Gleichungen für partielle Sättigung (gestrichelt) und vollständige Sättigung (durchgezogen). Dabei wurde $t_Z = t_D$ angenommen [Goe02].

Die stationären Lösungen für α und β ergeben sich durch Nullsetzen der Provotorov-Gleichungen (wobei $\beta_L \ll \alpha_L$ vernachlässigt wird) zu

$$\alpha = \frac{1 + W t_D (\Delta^2 / D^2)}{1 + W (t_z + (\Delta^2 / D^2) t_D)} \alpha_L \quad (2.21)$$

$$\beta = \frac{W t_D (\Delta^2 / D^2)}{1 + W (t_z + (\Delta^2 / D^2) t_D)} \beta_L \quad (2.22)$$

Betrachtet man die stationären Lösungen unter der Bedingung $W t_Z, W t_D \gg 1$, also für ein starkes (sättigendes) HF-Feld,⁶ so können die Einsen jeweils vernachlässigt werden und es ergibt sich – wie im Falle des isolierten Spinsystems – wieder eine gemeinsame Endtemperatur:

$$\alpha_{eq} = \beta_{eq} = \frac{\omega_0 \Delta}{\Delta^2 + \delta D^2} \beta_L \quad \text{mit} \quad \delta = \frac{t_Z}{t_D} \quad (2.23)$$

Ein sättigendes HF-Feld führt zwischen Zeeman- und Dipolreservoir zu einem derart schnellen Energieaustausch, dass sich trotz der mit verschiedenen Relaxationszeiten t_Z und t_D , aber vergleichsweise langsam ablaufenden Spin-Gitter-Relaxation, eine gemeinsame Temperatur einstellen kann.

Betrachtet man die stationären Lösungen in Abhängigkeit vom Verhältnis des Frequenzabstandes von der Linienmitte zur dipolaren Breite, Δ/D , so ergibt sich der in Abb. 2.4 dargestellte Verlauf der inversen Spintemperaturen. Die inverse Zeemantemperatur α besitzt ein Minimum im Linienzentrum, eine Gleichbesetzung der Zeemanniveaus findet jedoch nur bei vollständiger Sättigung statt. Die inverse Spin-Spin-Temperatur β dagegen zeigt jeweils ein Minimum und ein Maximum neben dem Linienzentrum, dessen Position

⁶Die Sättigungsbedingung mag widersprüchlich erscheinen hinsichtlich der eingangs gemachten Annahme, dass das HF-Feld als kleine Störung aufgefasst werden kann. Ein solch „kleines“ HF-Feld ist aber i. A. durchaus in der Lage, ein (Festkörper-) Spinsystem vollständig zu sättigen.

sowie Tiefe bzw. Höhe durch die eingehenden Parameter bestimmt werden, also Sättigungsgrad, dipolare Breite und Relaxationszeiten. Für den Fall der vollständigen Sättigung ($Wt_Z, Wt_D \gg 1$) liegen die Extrema um

$$\frac{\Delta_{max}}{D} = \pm \sqrt{\frac{t_Z}{t_D}} \quad (2.24)$$

neben der Linienmitte. Dieses Verhältnis liegt in der Größenordnung von Eins (vgl. Abb. 2.4), d. h. der thermische Kontakt ist optimal, wenn die entsprechenden Übergangsenergien ($\sim \Delta, D$) in etwa gleich groß sind. Die maximale Unterkühlung (bzw. Überhitzung) ergibt sich dann zu

$$|\beta_{max}| = \frac{\omega_0}{2|\Delta_{max}|} \beta_L = \frac{\omega_0}{2\sqrt{\delta} D} \beta_L = \frac{\omega_0}{2D} \sqrt{\frac{t_D}{t_Z}} \beta_L \quad . \quad (2.25)$$

Anschaulich bedeutet das: die Kühlung (bzw. Heizung) des Dipolreservoirs ist um so effizienter, je kleiner seine Energiebreite und damit seine Wärmekapazität ($\sim D^2$) einerseits und je schlechter sein Kontakt zum Gitter (d. h. je größer t_D) andererseits ist.

Der Wert der Provotorov-Theorie liegt jedoch nicht nur in diesem intuitiv verständlichen, die entscheidenden Parameter aber trotzdem quantitativ erfassenden Ergebnis für den speziellen (und in der Regel auch zu realisierenden) Fall der vollständigen Sättigung. Sie beschreibt darüberhinaus auch den allgemeinen Fall der partiellen Sättigung, auf den hier nicht näher eingegangen wurde.

Der Übergang auf die Beschreibung des DNP-Mechanismus wird nun dadurch vollzogen, dass man das soeben mittels der Provotorov-Gleichungen beschriebene Spinsystem mit dem der paramagnetischen Elektronen identifiziert und dessen Dipolreservoir mit dem Kern-Zeemanreservoir in Kontakt bringt.

2.3.2 Polarisationsübertrag auf die Nukleonen

Die einzige Voraussetzung, die das (verdünnte) elektronische Spinsystem erfüllen muss, um durch die Provotorov-Theorie beschrieben werden zu können, ist die, dass die dipolare Wechselwirkung stärker ist als die Spin-Gitter-Wechselwirkung. Diese Voraussetzung ist notwendig, damit sich die gemeinsame Spintemperatur als Ausdruck des internen Gleichgewichts schneller einstellen kann, als sich die Spin-Spin-Temperatur der Gittertemperatur angleicht.

Der Polarisationsübertrag auf die Nukleonen soll nun auf folgende Weise erreicht werden: thermische Ankopplung des Kern-Zeemanreservoirs an das unterkühlte (überhitzte) elektronische Dipolreservoir führt durch Temperaturangleich zur Änderung der Zeeman-Besetzungszahlverteilung und damit zu einer entsprechenden Nukleonenpolarisation.

Dazu ist zunächst zu fordern, dass die Kern-Larmorfrequenz bezüglich des externen Magnetfeldes, ω_I , in etwa gleich der dipolaren Breite D ist: $\omega_I \approx D$. Dann sind auch die entsprechenden Übergangsenergien in etwa gleich groß und der thermische Kontakt hinsichtlich der Kühlung (Heizung) des Kern-Zeemanreservoirs ist optimal.

Ist ein solcher thermischer Kontakt zwischen den beiden Systemen gegeben, kann man eine gemeinsame Wärmekapazität definieren:

$$C' = C_Z^I + C_D \sim \omega_I^2 + D^2 \sim D'^2 \quad (2.26)$$

mit der neuen effektiven dipolaren Breite

$$D' = D^2 + \frac{N_I}{N_S} \frac{I(I+1)}{S(S+1)} \omega_I^2 \quad . \quad (2.27)$$

Hierbei ist zu beachten, dass das Verhältnis N_I/N_S aufgrund der Verdünnung des Elektronensystems von der Größenordnung $N_I/N_S = 10^3 \dots 10^4$ ist. Die dipolare Breite des kombinierten Systems ist demnach um Größenordnungen größer als die des Elektronensystems allein. Bei unveränderten Relaxationszeiten wäre damit die Kühlung (Heizung) des kombinierten Systems entsprechend unterdrückt. Nimmt man jedoch in einer groben ersten Näherung das Kern-Zeemanreservoir als vom Gitter isoliert an, steht dem kombinierten System nur der Relaxationskanal durch die Ankopplung des elektronischen Dipolreservoirs an das Gitter offen, wodurch sich die effektive Relaxationszeit des kombinierten Systems um den selben Faktor wie seine Wärmekapazität vergrößert. Die maximale inverse Spin-Spin-Temperatur ist dann unverändert durch Gl. (2.25) gegeben.

Tatsächlich sind die Nukleonen bzw. Kerne zwar thermisch wesentlich schwächer an das Gitter gekoppelt als die leichten und beweglichen Elektronen, im Allgemeinen jedoch nicht als isoliert zu betrachten. Da die einzelnen Relaxationsmöglichkeiten für das Kern-Zeemansystem hochgradig materialabhängig und daher im Einzelnen schwer zu erfassen sind, wird ein pauschaler 'Leckfaktor' f eingeführt, der alle Relaxationsprozesse berücksichtigt, die nicht über das Elektronen-Dipolsystem ablaufen. Der Gleichgewichtswert für die inverse Spin-Spin-Temperatur der Elektronen bei vollständiger Sättigung (vgl. Gl. (2.23)) wird damit zu

$$\beta_{eq} = \frac{\omega_0 \Delta}{\Delta^2 + \delta D^2 (1+f)} \beta_L \quad (2.28)$$

und beschreibt nun auch die inverse Zeemantemperatur der Kerne. Die Leckrelaxation der Kerne bewirkt also eine Vergrößerung der effektiven dipolaren Breite um den Faktor $(1+f)$. Dementsprechend liegen die Extremwerte bei

$$\frac{\Delta_{max}}{D} = \pm \sqrt{\frac{t_Z}{t_D} (1+f)} \quad (2.29)$$

und sind für das gekoppelte System aus elektronischem Dipol- und Kern-Zeemanreservoir gegeben durch

$$|\beta_{max}| = \frac{\omega_0}{2|\Delta_{max}|} \beta_L = \frac{\omega_0}{2\sqrt{\delta(1+f)} D} \beta_L = \frac{\omega_0}{2D\sqrt{1+f}} \sqrt{\frac{t_D}{t_Z}} \beta_L \quad . \quad (2.30)$$

Die maximal erreichbare inverse Kern-Zeemantemperatur ist also, bedingt durch die Leckrelaxation der Kerne, um den Faktor $1/\sqrt{1+f}$ kleiner als die maximale inverse Spin-Spin-Temperatur des elektronischen Systems allein.

2.3.3 Nukleonenpolarisation

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt der Mechanismus des Polarisationsübertrags von den Elektronen auf die Nukleonen erläutert wurde, ist der nächste Schritt, den die Spintemperaturtheorie erlaubt, die Nukleonenpolarisation mittels der obigen Größen zu quantifizieren. Es ist jedoch zu beachten, dass es sich dabei aus verschiedenen Gründen hinsichtlich der Targetmaterialforschung nicht um eine exakte Polarisationsvorhersage handeln kann, sondern i. A. eher um eine qualitative Polarisationsprognose, die aber dennoch im Bestreben nach Optimierung der Targetmaterialien von großem Nutzen ist.

Der entscheidende und prinzipielle Grund dafür, dass die Spintemperaturtheorie keine in voller Allgemeinheit exakt gültige Theorie für die am Polarisierten Target praktizierte dynamische Nukleonenpolarisation sein kann ist der, dass die DNP im Sub-Kelvin-Temperaturbereich stattfinden muss, um für das Experiment akzeptable Polarisationswerte zu erzielen. Bei der Ableitung der Provotorov-Gleichungen wurde jedoch – bis hierher stillschweigend – die Gültigkeit der sogenannten **Hochtemperaturnäherung** vorausgesetzt, in der die magnetische Energie (Zeemanenergie) des Systems als klein gegenüber der thermischen Energie angesehen wird. Denn nur für $\langle H \rangle = \mu B \ll kT$ ist die Reihenentwicklung der Dichtematrix

$$\sigma = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H}{kT}} \approx \frac{1}{Z} \left(1 - \frac{H}{kT} \right) \quad (2.31)$$

möglich, aufgrund derer die Provotorov-Gleichungen abgeleitet werden können. Die maximal erreichbare Nukleonenpolarisation im Hochtemperaturfall ist

$$P_{I,max} = \frac{I+1}{3} \beta_{max} \omega_I = \frac{I+1}{3} \frac{\omega_0}{2\sqrt{\delta(1+f)} D} \beta_L \omega_I \quad , \quad (2.32)$$

also direkt proportional zur maximalen inversen Spin-Spin-Temperatur.

Im Sub-Kelvin-Bereich – und damit außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Hochtemperaturnäherung – sind zusätzliche einschränkende Forderungen an das Elektronensystem notwendig, um auch hier Aussagen über die Entwicklung der Spintemperaturen machen zu können. So muss beispielsweise gefordert werden, dass die dipolare Breite des Elektronensystems vernachlässigbar klein ist gegenüber weiteren sogenannten inhomogenen Verbreiterungen (wie z. B. Hyperfeinwechselwirkung der Elektronen mit umgebenden Kernen, s. Abschnitt 3.2). Andererseits muss die dipolare Wechselwirkung so stark sein, dass sich eine einheitliche Spin-Spin-Temperatur ausbilden kann.

Für Spinsysteme, die diese zusätzlichen Forderungen erfüllen⁷, ergibt sich die bei tiefen Temperaturen maximal erreichbare Kernspinpolarisation zu

$$P_{I,max} = \mathcal{B}_I (I\beta_{max}\omega_I) = \mathcal{B}_I \left(I\beta_L\omega_I \frac{\omega_0}{2\sqrt{\delta(1+f)} D} \right) \quad , \quad (2.33)$$

indem gegenüber dem Hochtemperaturfall der Faktor $(I+1)/3$ durch die entsprechende Brillouin-Funktion ersetzt wird.

⁷Das ist für die Mehrzahl der gebräuchlichen Targetmaterialien zumindest näherungsweise der Fall.

Da der materialabhängige Leckfaktor in der Regel nicht quantitativ zu erfassen ist, macht es durchaus Sinn, ihn wegzulassen und

$$P_{I,max} = \mathcal{B}_I \left(I \beta_L \omega_I \frac{\omega_0}{2\sqrt{\delta} D} \right) \quad (2.34)$$

als obere theoretische Grenze für die erreichbare Nukleonenpolarisation aufzufassen.

Entscheidend für die Anwendbarkeit dieser Resultate ist die Erkenntnis, dass sich auch im nicht in voller Allgemeinheit behandelbaren Fall der tiefen Temperaturen, also realistischen DNP-Bedingungen, keine qualitativ neuen Abhängigkeiten ergeben. Die maximal erreichbare Kernspinpolarisation ist nach wie vor durch die maximale inverse Spin-Spin-Temperatur gegeben, nur nicht in linearer Abhängigkeit wie im Hochtemperaturfall, sondern über die Brillouin-Funktion.

Die Voraussetzungen für hohe Polarisationswerte werden also durch die ‘externen’ Parameter Temperatur und Magnetfeld geschaffen, zu denen sich das Argument der Brillouin-Funktion umgekehrt proportional ($\beta_L \sim 1/T_L$) bzw. in quadratischer Abhängigkeit (wegen $\omega_I \omega_0$) verhält. Tiefe Temperaturen und hohe Magnetfelder sind ‘naturgemäß’ für hohe Polarisationswerte erforderlich.

Darüberhinaus werden die mit Hilfe der DNP erreichbaren Nukleonenpolarisationen durch den ‘internen’ Parameter D mitbestimmt, der zunächst als Energiebreite der elektronischen Dipolwechselwirkung eingeführt wurde, nach den obigen Bemerkungen hinsichtlich der Spezialisierung auf tiefe Temperaturen aber auch die inhomogenen Wechselwirkungsanteile (z. B. HFS) des Elektronensystems beinhaltet. Demzufolge kann D mit der Breite der Elektronenspinresonanz (ESR), also mit der kompletten ESR-Linienbreite, identifiziert werden.

Das für die Targetmaterialforschung entscheidende Ergebnis der Spintemperaturtheorie ist also, dass durch Optimierung der ESR-Linienbreite, d. h. durch die Wahl eines geeigneten Systems paramagnetischer Elektronen, die erreichbare Nukleonenpolarisation maximiert werden kann. Optimierung der ESR-Linienbreite bedeutet in diesem Zusammenhang das Einstellen des Verhältnisses der Kern-Larmorfrequenz ω_I zur ESR-Linienbreite D : für einen möglichst effizienten thermischen Kontakt zwischen elektronischem Dipol- und Kern-Zeemanreservoir sollten beide Größen in der selben Größenordnung liegen, ihr Verhältnis sollte also weder zu groß noch zu klein werden. Diese Erkenntnis ist insbesondere für die Optimierung der Polarisationsseigenschaften von deuterierten Targetmaterialien von großer Bedeutung. Aufgrund des im Vergleich zu den Protonen 6.5-fach kleineren magnetischen Moments der Deuteronen und der entsprechend kleineren Übergangsenergien können in diesen Materialien nur durch Verwendung paramagnetischer Zentren mit extrem geringen ESR-Linienbreiten Polarisationswerte erreicht werden, die in der Größenordnung der dynamisch erreichbaren Protonenpolarisationen bzw. der thermischen Elektronenpolarisation liegen (s. Kapitel 5).

Kapitel 3

Grundlagen der Elektronenspinresonanzspektroskopie

Das vorangehende Kapitel hat gezeigt, welche wichtige Rolle den Eigenschaften des Elektronenspinsystems, also den paramagnetischen Zentren, hinsichtlich der dynamischen Nucleonenpolarisation zukommt. Aus diesem Grund ist auch die Elektronenspinresonanzspektroskopie, die wichtige Erkenntnisse über die paramagnetischen Zentren liefern kann, im Rahmen der Targetmaterialforschung von großem Interesse. In diesem Kapitel sollen zunächst die allgemeinen Grundlagen der ESR-Spektroskopie kurz zusammengefasst werden, bevor sich dann das nächste Kapitel dem spezielleren Gebiet der ESR-Spektroskopie im Bereich des Polarisierten Targets widmet, insbesondere der ESR unter den Bedingungen der DNP.

3.1 Bloch-Gleichungen und ‘natürliche’ Linienform

Die Bloch-Theorie wurde ursprünglich zur Beschreibung der kernmagnetischen Resonanz in Flüssigkeiten entwickelt. Etwas allgemeiner gefasst gibt sie eine klassische, phänomenologische Beschreibung der magnetischen Resonanz ‘freier’ Spins, d. h. Spins, die schnelle Relativbewegungen gegeneinander ausführen können (z. B. Leitungselektronen in Metallen). Für die hier interessierenden Festkörper-Spinsysteme, bei denen die lokalen Felder nicht statistisch fluktuieren, sondern systematische Inhomogenitäten aufweisen, kann sie keine quantitativ anwendbare Theorie sein. Da sie jedoch sozusagen das klassische theoretische Fundament für die Beschreibung magnetischer Resonanzen bildet und einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Relaxation und Linienform gibt, soll sie im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Ausführlichere Darstellungen finden sich in [Sli78], [Ath93] und, insbesondere im Hinblick auf die Erweiterung auf Festkörper-Spinsysteme, wiederum in [Goe02].

Die zugrundeliegende Phänomenologie ist folgende: es wird ein Spinsystem betrachtet, das sich in einem externen statischen Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$ befindet und zusätzlich einem in der x-y-Ebene rotierenden Magnetfeld $\vec{B}_1(t)$ (Mikrowellen) ausgesetzt ist, so dass es insgesamt das Magnetfeld $\vec{B} = B_1 \cos \omega t \vec{e}_x + B_1 \sin \omega t \vec{e}_y + B_0 \vec{e}_z$ verspürt. Ferner wird angenommen, dass sich nach Ausschalten des HF-Feldes mit dem thermischen Gleichgewicht

eine endliche Magnetisierung $\vec{M} = M_0 \vec{e}_z$ längs des statischen Feldes einstellt, und zwar exponentiell mit der Zeitkonstanten T_1 (sog. longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit). Dabei wird \vec{M} als aus den magnetischen Momenten der einzelnen Teilchen zusammengesetzt betrachtet und angenommen, dass die Magnetisierung wie ein magnetischer Dipol in einem Magnetfeld ein Drehmoment erfährt und wie ein klassischer Drehimpuls unter Einwirkung eines Drehmomentes eine Präzessionsbewegung vollführt. Die Magnetisierung in der x-y-Ebene zerfällt mit dem Einstellen des thermischen Gleichgewichtes, und zwar ebenso exponentiell mit der sogenannten transversalen oder Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 , so dass im Gleichgewicht $M_x = M_y = 0$ gilt. Dies bedeutet nichts anderes, als dass die bei eingeschaltetem HF-Feld phasenkohärent präzedierenden Spins nach dem Ausschalten mit der charakteristischen Zeit T_2 außer Phase geraten. Im Allgemeinen ist $T_2 \ll T_1$. Die Bloch-Gleichungen sind dann die Bewegungsgleichungen für die Komponenten von \vec{M} :

$$\begin{aligned}\frac{dM_z}{dt} &= \gamma (\vec{B} \times \vec{M})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (\vec{B} \times \vec{M})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (\vec{B} \times \vec{M})_y - \frac{M_y}{T_2}\end{aligned}\quad (3.1)$$

mit den phänomenologischen Relaxationstermen $\sim 1/T_1, 1/T_2$. Das gyromagnetische Verhältnis für Elektronen ist $\gamma = g\mu_B/\hbar$. Ausmultiplizieren des Kreuzprodukts ergibt

$$\begin{aligned}\frac{dM_z}{dt} &= \gamma (-M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (-M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (-M_z B_1 \cos \omega t + M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2}.\end{aligned}\quad (3.2)$$

Zur Lösung der Bloch-Gleichungen bietet es sich an, in das mit der Frequenz ω des HF-Feldes rotierende Koordinatensystem überzugehen. Mit der Definition der sogenannten Quermagnetisierungen

$$\begin{aligned}M_u &= M_x \cos \omega t + M_y \sin \omega t \\ M_v &= M_x \sin \omega t - M_y \cos \omega t,\end{aligned}$$

so dass M_u in Phase mit B_1 und M_v um $\pi/2$ gegen B_1 phasenverschoben ist, schreiben sich die Bloch-Gleichungen in diesem Koordinatensystem

$$\begin{aligned}\frac{dM_u}{dt} &= \gamma B_0 v - v\omega - \frac{u}{T_2} \\ \frac{dM_v}{dt} &= -\gamma B_0 u + u\omega + \gamma M_z B_1 - \frac{v}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma B_1 v + \frac{M_0 - M_z}{T_1}.\end{aligned}\quad (3.3)$$

Die stationären Lösungen für den Fall des langsamen Resonanzdurchgangs, d. h. Änderung des Magnetfeldes auf Zeitskalen, die lang sind gegenüber der durch die Larmorfrequenz gegebenen, lauten

$$\begin{aligned} M_u &= \frac{\gamma B_1 M_0 (\omega_0 - \omega)}{\gamma^2 B_1^2 \frac{T_1}{T_2} + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \\ M_v &= \frac{\gamma B_1 M_0 \frac{1}{T_2}}{\gamma^2 B_1^2 \frac{T_1}{T_2} + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \\ M_z &= \frac{M_0 \left(\frac{1}{T_2} + (\omega_0 - \omega)^2\right)}{\gamma^2 B_1^2 \frac{T_1}{T_2} + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} . \end{aligned} \quad (3.4)$$

Rücktransformation in das Laborsystem ergibt

$$\begin{aligned} M_x &= \bar{M} \left((\omega_0 - \omega) \cos \omega t + \frac{1}{T_2} \sin \omega t \right) \\ M_y &= \bar{M} \left((\omega_0 - \omega) \sin \omega t - \frac{1}{T_2} \cos \omega t \right) , \\ \text{wobei } \bar{M} &= \frac{\gamma B_1 M_0}{\gamma^2 B_1^2 \frac{T_1}{T_2} + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} . \end{aligned} \quad (3.5)$$

M_z ist invariant gegenüber der Koordinatentransformation, also auch im Laborsystem durch (3.4) gegeben. M_x und M_y rotieren in der x-y-Ebene und sind maximal im Resonanzfall, d. h. wenn $\omega = \omega_0$.

Anstelle der hier betrachteten rotierenden (d. h. zirkular polarisierten) HF-Felder sind die in magnetischen Resonanzspektrometern verwendeten Mikrowellen linear polarisiert, also oszillierende HF-Felder der Gestalt $B_x = 2B_1 \cos \omega t$ und $B_y = 0$. Ein solches Feld kann jedoch in zwei entgegengesetzt rotierende Komponenten zerlegt werden, wobei die Komponente mit $+\omega$ dem bislang betrachteten rotierenden Feld entspricht und die Komponente mit $-\omega$ vernachlässigt werden kann [Ath93].

Fasst man nun B_x als Realteil eines komplexen Feldes $B_c = 2B_1(\cos \omega t + i \sin \omega t)$ auf, schreibt sich M_x als Realteil einer komplexen Magnetisierung $M_c = \chi B_c / \mu_0$ mit der Suszeptibilität $\chi = \chi' + i\chi''$:

$$M_x = \frac{2B_1}{\mu_0} (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) \quad (3.6)$$

Durch Vergleich mit der Lösung (3.5) ergeben sich die sogenannten Bloch-Suszeptibilitäten

$$\chi' = \frac{1}{2} \frac{\gamma \mu_0 M_0 (\omega_0 - \omega)}{\gamma^2 B_1^2 \frac{T_1}{T_2} + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (3.7)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \frac{\gamma \mu_0 M_0 \frac{1}{T_2}}{\gamma^2 B_1^2 \frac{T_1}{T_2} + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} , \quad (3.8)$$

die gemäß

$$\chi' = \frac{\mu_0}{2B_1} u \quad \text{bzw.} \quad \chi'' = \frac{\mu_0}{2B_1} v \quad (3.9)$$

mit der bezüglich B_1 gleichphasigen bzw. um $\pi/2$ phasenverschobenen Quermagnetisierung verknüpft sind. Sie sind die im ESR-Experiment zugänglichen Messgrößen. Ihre physikalische Bedeutung wird durch die folgenden Überlegungen klar:

Der im ESR-Spektrometer eingesetzte Mikrowellenresonator entspricht einem RL-Serienschwingkreis mit der Probe in der Spule. In Abwesenheit einer Probe ist seine Impedanz $Z_0 = R_0 + i\omega L_0$. Besitzt die Spule Einheitsvolumen und ist vollständig von der Probe ausgefüllt¹, wird die Impedanz zu

$$Z = R_0 + i\omega L_0 (1 + 4\pi\chi) = (R_0 + 4\pi\omega L_0\chi'') + i\omega L_0(1 + 4\pi\chi') \quad . \quad (3.10)$$

Sei weiterhin I_0 der Maximalwert des vom HF-Feld induzierten Stromes, dann ist die mittlere Leistung, die von der Probe aus dem Feld absorbiert wird,

$$\bar{P}_{abs} = \frac{1}{2} I_0^2 \Delta R = \frac{1}{2} I_0^2 L_0 \omega 4\pi\chi'' \quad , \quad (3.11)$$

proportional zu χ'' . Dementsprechend heißt χ'' *Absorption*. Das zu χ'' um $\pi/2$ phasenverschobene Signal χ' heißt *Dispersion*.

Mit den Ersetzungen $\omega_0 = \gamma B_0$, $\omega_1 = \gamma B_1$ und $\chi_0 = \mu_0 M_0 / B_0$ lautet dann die Linienformfunktion für das Absorptionssignal (vgl. Gl. (3.8))

$$f(\omega) = \frac{1}{2} A \omega_0 \chi_0 \frac{T_2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad , \quad (3.12)$$

wobei in der Konstanten A alle apparativen Faktoren zusammengefasst werden. Die Signalamplitude ist maximal für $\omega = \omega_0$ (Resonanz) und nimmt ab für den Fall der Sättigung, d. h. für starke HF-Felder B_1 und bzw. oder lange Relaxationszeiten T_1 .

Für den Normalfall der ungesättigten Messung ist $\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ und die Linienformfunktion wird zu einer Lorentz-Kurve mit der Breite $\Delta\omega = 1/T_2$ (s. Abb. 3.1):

$$f(\omega) = \frac{1}{2} A \omega_0 \chi_0 \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad (3.13)$$

Das Ergebnis der Bloch-Theorie für den ungesättigten Fall ist also eine lorentzförmige Resonanzlinie, was eine direkte Folge der Annahme eines exponentiellen Relaxationsverhaltens ist, also eine direkte Folge der zu T_1 bzw. T_2 umgekehrt proportionalen Relaxationsterme in den Bloch-Gleichungen (3.1).

¹was für das Experiment unrealistisch ist, hier aber vereinfachend angenommen werden kann

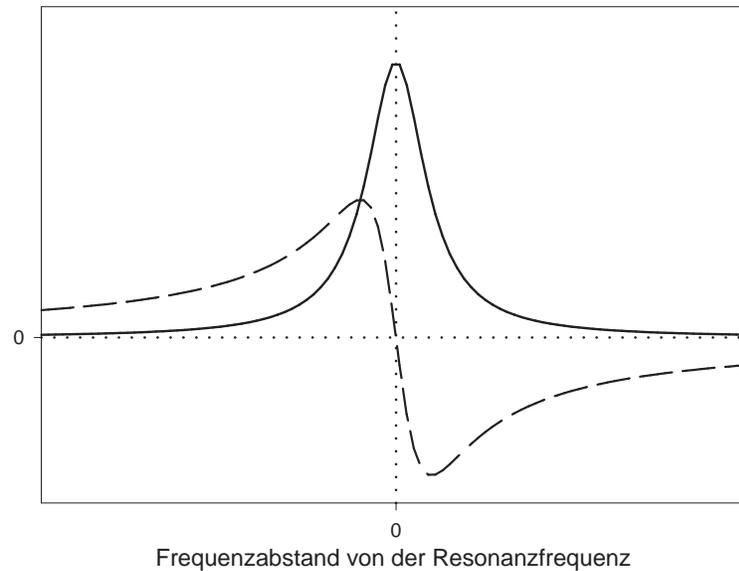


Abbildung 3.1: Absorption χ'' (durchgezogen) und Dispersion χ' als Funktion der Frequenzdifferenz $(\omega_0 - \omega)$.

3.2 Mechanismen der Linienverbreiterung

Zusätzlich zur Linienverbreiterung aufgrund der Dipol-Wechselwirkung der Elektronenspins untereinander, welche – wie eingangs des vorigen Abschnitts gesagt – die ursprünglich phasenkohärent präzedierenden Spins mit T_2 außer Phase geraten lässt und zu der Linienbreite $\Delta\omega = 1/T_2$ eines Systems ‘freier’ Spins führt, wie es durch die Bloch-Theorie beschrieben wird, gibt es eine Reihe weiterer Verbreiterungseffekte. Es wird dabei zwischen sogenannten homogenen und inhomogenen Linienverbreiterungen unterschieden.

Homogene Linienverbreiterung

Von homogener Linienverbreiterung spricht man, wenn alle Spins des betrachteten Spinsystems der betreffenden Wechselwirkung einheitlich (statistisch) unterliegen. Mit anderen Worten, sowohl das statische (externe) als auch das zeitlich gemittelte lokale Magnetfeld sind für alle Spins gleich, sie sind lediglich unterschiedlichen momentanen lokalen Feldern ausgesetzt. Beispiele für homogene Verbreiterungseffekte sind:

- **Dipol-Wechselwirkung (Spin-Spin-Relaxation).** Sie führt in der beschriebenen Weise zur Verbreiterung $\sim 1/T_2$.
- **Spin-Gitter-Relaxation.** Vom Begriff der Lebensdauer her wird durch die Wechselwirkung der Elektronenspins mit dem Gitter die eigentliche natürliche Linienbreite $\sim 1/T_1$ hervorgerufen. Im Allgemeinen ist T_1 jedoch um Größenordnungen länger

als T_2 und die Spin-Gitter-Relaxation hinsichtlich der gesamten Linienbreite zu vernachlässigen.

- **Sättigungsverbreiterung.** Bei entsprechend starken HF-Feldern wird die Linienmitte (maximale Übergangsrate) zuerst gesättigt. Die Signalamplitude wächst dann nur noch in den Flanken, was eine Verbreiterung der Linie bedeutet.

Inhomogene Linienverbreiterung

Die Linienverbreiterung heißt inhomogen, wenn das äußere oder das zeitlich gemittelte lokale Magnetfeld nicht für alle Spins des Spinsystems gleich ist. Die Stärke der betreffenden Wechselwirkung, und damit die Larmorfrequenzen der Spins, sind dann nicht statistisch, sondern systematisch verteilt. Dies hat die Ausbildung einer Struktur der ESR-Linie zur Folge. Man spricht dann von separierten ‘Spinpaketen’ mit gegeneinander verschobenen Larmorfrequenzen und die ESR-Linie kann als aus den Linien der einzelnen Spinpakete zusammengesetzt betrachtet werden, die ihrerseits homogen verbreitert sind. Sind die inhomogenen Wechselwirkungen von geringer Stärke oder kommt es zu einer Überlagerung verschiedener inhomogener Verbreiterungseffekte vergleichbarer Stärke, so sind die Spinpakete nicht klar separiert und die Struktur ist im Spektrum nicht, bzw. nicht vollkommen, auflösbar. Die Signalamplitude ist dann die Einhüllende der Einzellinien. Im Falle der Linienverbreiterung durch eine schwache g -Anisotropie oder anisotrope HFS (s. u.) weist dann die Einhüllende eine entsprechende Asymmetrie auf, im Falle der Linienverbreiterung aufgrund isotroper HFS (s. u.) ist die Gauß-Kurve eine gute Näherung für die Einhüllende der ESR-Linie.

Bei der Analyse von ESR-Spektren ist die Kenntnis der inhomogenen Verbreiterungsmechanismen von entscheidender Bedeutung, da sie die Struktur der Spektren bestimmen. Auf die zwei diesbezüglich wichtigsten Effekte – Hyperfeinstruktur und g -Anisotropie – wird in den beiden folgenden Abschnitten deshalb noch einmal näher eingegangen. Beispiele für inhomogene Verbreiterungseffekte sind:

- **Inhomogenität des externen Magnetfeldes.** Ein über das Probenvolumen variierendes Magnetfeld führt per definitionem zu einer inhomogenen Linienverbreiterung.

Die folgenden Verbreiterungseffekte kommen durch Wechselwirkung der Elektronenspins mit ihrer Umgebung oder untereinander, bzw. aufgrund der hierdurch bedingten Inhomogenitäten der gemittelten lokalen Felder, zustande.

- **Hyperfeinwechselwirkung.** Wechselwirkung des magnetischen Moments des paramagnetischen Elektrons mit dem eines oder mehrerer benachbarter Kerne (s. Abschnitt 3.2.1). Die Wechselwirkung kann mit Nachbarkernen innerhalb eines Moleküls oder des Kristallgitters stattfinden und tritt deshalb in Flüssigkeiten ebenso auf wie in amorphen und kristallinen Festkörpern.

- **g-Anisotropie.** Kristallelektrische Felder oder sogenannte ‘gequenchte’ Bahndrehimpulse erzeugen eine Abhängigkeit der Wechselwirkung des Elektrons mit dem äußeren Magnetfeld von dessen Orientierung bezüglich der Kristall- oder Molekülachsen (s. Abschnitt 3.2.2). Ein richtungsabhängiger g-‘Faktor’ kann daher nur bei Festkörper-Spinsystemen, also ortsfesten paramagnetischen Zentren, auftreten.
- **Dipol-Wechselwirkung.** Die dipolare Wechselwirkung zwischen Elektronenspins mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen ist definitionsgemäß als inhomogen zu bezeichnen, während sie zwischen kohärent, also mit gleicher Larmorfrequenz, präzedierenden Elektronenspins definitionsgemäß homogen ist. Tatsächlich hat aber auch die inhomogene Dipol-Wechselwirkung die Qualität einer homogenen, da sie bezüglich der Verteilung der Larmorfrequenzen – insbesondere zwischen einzelnen Spinpaketen – homogenisierend, also ausgleichend, wirkt. Deshalb wird im Folgenden die elektronische Dipol-Wechselwirkung generell den homogenen Wechselwirkungen zugerechnet.

Die polarisierbaren Targetmaterialien werden hinsichtlich einer möglichst effizienten DNP mit paramagnetischen Zentren dotiert, deren Konzentration bei etwa $10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^3$ liegt. Im Bereich solcher Konzentrationen ist die Dipol-Verbreiterung für die Gesamtbreite der ESR-Linie i. A. nur von geringer Bedeutung. Diese wird von der HFS und bzw. oder der g-Anisotropie dominiert.

3.2.1 Hyperfeinstruktur (HFS)

Mit Hyperfeinstruktur wird bekanntermaßen die Aufspaltung der $(2I + 1)$ magnetischen Unterzustände infolge der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Elektron ($\sim S$) und Kern ($\sim I$) bezeichnet. Anders als ein atomares Elektron, das an einen Kern gebunden ist, können die hier betrachteten paramagnetischen Zentren – abhängig von ihrer Struktur – mit mehreren benachbarten Kernen in Wechselwirkung treten. Ein Beispiel hierfür ist das strahleninduzierte F-Zentrum im ${}^6\text{LiD}$, das eine HFS mit den sechs umgebenden Lithiumkernen ausbildet (s. Abschnitt 5.2). Prinzipiell ist zwischen isotroper und anisotroper HFS zu unterscheiden:

Isotrope HFS:

Wird das paramagnetische Elektron durch eine s-Wellenfunktion beschrieben, so ist seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort $|\psi(0)|^2 \neq 0$. Die HFS kommt dann durch sogenannte Kontaktwechselwirkung zustande und ist isotrop (entsprechend der Symmetrie der Wellenfunktion). Der zugehörige Hamiltonoperator ist von der Form

$$H_{hfs} \sim |\psi(0)|^2 \vec{I} \cdot \vec{S} \quad . \quad (3.14)$$

Anisotrope HFS:

Ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron am Kernort gleich Null, führt dipolare Elektron-Kern-Wechselwirkung zur HFS. Der zugehörige Hamiltonoperator

$$H_{hfs} \sim \frac{1}{r^3} \left(\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{I} \cdot \vec{S} \right) \quad (3.15)$$

verdeutlicht, dass die Wechselwirkung in diesem Fall abhängig von der Orientierung des Abstandsvektors \vec{r} zwischen Elektron und Kern zum externen Magnetfeld (parallel zu \vec{I}, \vec{S}) und damit anisotrop ist.

Unabhängig von ihrem speziellen Charakter kann die Hyperfeinwechselwirkung durch den Hyperfein-Kopplungstensor \mathbf{A} angegeben werden, ihr Hamiltonoperator ist dann

$$H_{hfs} = \vec{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I} \quad . \quad (3.16)$$

Als wichtigste Erkenntnis dieser Betrachtungen bleibt festzuhalten, dass die Hyperfeinwechselwirkung einzig und allein auf der Kopplung zwischen Kern- und Elektronenspin beruht und damit unabhängig vom äußeren Magnetfeld B_0 ist.

3.2.2 g-Anisotropie

Inhomogene lokale Felder, z. B. durch die Symmetrie des Kristallgitters oder kristalline Fehlstellen hervorgerufene kristallelektrische Felder, können zu einer geänderten Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion führen ('gequenchte' Spin-Bahn-Kopplung oder 'gequenchte' Bahndrehimpulse). Dadurch bedingte Energiedifferenzen, beispielsweise zwischen p_x -, p_y - und p_z -Orbitalen, bedeuten eine von der Orientierung der Kristall- oder Molekülachsen zum äußeren Magnetfeld abhängige Verteilung der Larmorfrequenzen. In der Larmorbedingung $\hbar\omega = g\mu_B B_0$ wird dann der g-Faktor richtungsabhängig, d. h. zu einem Tensor. Der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung der Elektronen mit dem externen Magnetfeld lautet dann

$$H_g = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} \quad . \quad (3.17)$$

Für ein um die z-Achse rotationssymmetrisches System sind die Diagonalelemente des g-Tensors von der Form [Ath93]

$$\begin{aligned} g_{xx} &= g_e - \frac{\lambda}{\Delta_2} \\ g_{yy} &= g_e - \frac{\lambda}{\Delta_1} \\ g_{zz} &= g_e \end{aligned}$$

wobei g_e den g-Faktor des freien Elektrons, λ die materialcharakteristische Spin-Bahn-Kopplungskonstante und $\Delta_{1,2}$ die Energiedifferenz zwischen den x - und z - bzw. den y - und z -Orbitalen bezeichnen.

Die Linienverbreiterung aufgrund von g-Anisotropie ist also – im Gegensatz zur HFS-Verbreiterung – abhängig vom äußeren Magnetfeld und wächst linear mit diesem an.

3.3 Prinzip der ESR-Messung

Dieser Abschnitt soll das grundlegende Messprinzip der ESR vermitteln. Ein entsprechender einführender Abschnitt findet sich auch in [WB72], ein umfassendes Werk zum Nachschlagen, nicht nur bezüglich der vielfältigen Möglichkeiten für die Instrumentierung von ESR-Spektrometern, besteht in [Poo67].

Die Messgrößen im ESR-Experiment sind die HF-Suszeptibilitäten χ' und χ'' (s. Gl. (3.7) u. (3.8)), wobei im Normalfall das Absorptionssignal $\sim \chi''$ von Interesse ist.

Die einfachste Methode zur Messung von χ'' wäre, die Probe in einem Mikrowellen-Hohlleiter dem externen Magnetfeld B_0 (senkrecht zum Mikrowellenfeld $B_1(t)$) auszusetzen, durch Variation der Mikrowellenfrequenz oder von B_0 die Larmorbedingung abzufahren und die transmittierte Mikrowellenleistung zu beobachten. Diese ist dann proportional zu $(1 - \chi'')$. Der Grund dafür, dass diese simple und direkte Methode in modernen ESR-Spektrometern nicht zur Anwendung kommt, liegt in der geringen Sensitivität dieser Messung, insbesondere durch die nur sehr geringe Energiedichte, die mit den im Hohlleiter fortschreitenden Mikrowellen am Ort der Probe erzeugt werden kann.

Aus diesem Grund ist das Herzstück eines modernen ESR-Spektrometers ein Mikrowellenresonator. Mittels der sich in ihm ausbildenden stehenden Wellen lassen sich wesentlich größere Energiedichten erzeugen, was aufgrund der dadurch verbesserten Sensitivität Messungen hoher Präzision ermöglicht. Die Vorgehensweise dabei ist folgende: nach dem Einbringen der Probe in den Resonator wird dieser durch Einstellen seiner Resonanzfrequenz an der Mikrowellenquelle in Resonanz gebracht. Dies ist der Fall, wenn die vom Resonator reflektierte Leistung verschwindet, d. h. wenn die gesamte Mikrowellenleistung in den Resonator eingekoppelt wird. Die zugeführte Leistung wird dabei in den Resonatorwänden in Ohm'sche Wärme umgewandelt. Nun wird das äußere Magnetfeld langsam über die Larmorbedingung gefahren. Das Erreichen der Larmorbedingung, und damit das Einsetzen der Resonanzabsorption in der Probe, bewirkt eine Impedanzänderung des Resonators, d. h. eine Verschiebung seiner Resonanzfrequenz (Verstimmung). Dadurch wird ein Teil der Mikrowellenleistung reflektiert, und zwar gerade proportional zur von der Probe absorbierten Leistung. Die vom Resonator beim Durchfahren der magnetischen Resonanz (Resonanzdurchgang) reflektierte Leistung entspricht also dem Absorptionssignal χ'' , falls die Mikrowellenfrequenz während des Resonanzdurchgangs konstant bei der Resonanzfrequenz gehalten wird, die der Resonator außerhalb der magnetischen Resonanz besitzt.

Eine weitere Steigerung des Signal-Rausch-Verhältnisses lässt sich durch die in modernen ESR-Spektrometern übliche Lock-In-Technik erzielen. Dabei wird dem äußeren Magnetfeld ein schwaches Wechselfeld (Modulationsfeld) überlagert. Die Frequenz typischer Modulationsfelder liegt bei $1 - 100 \text{ kHz}$, typische Amplituden sind von der Größenordnung $10^{-4} - 10^{-5}$ im Verhältnis zum externen Feld. Mit Hilfe eines schmalbandigen Verstärkers wird dann ein 'Lock-In' auf die Modulationsfrequenz durchgeführt, indem nur die Anteile des am Detektor anliegenden Signals verstärkt werden, die mit dieser Frequenz moduliert sind. Dadurch gelingt eine sehr effektive Rauschunterdrückung. Die Messung ist dann jedoch nicht mehr sensitiv auf die Absolutwerte der Signalamplitude, sondern auf deren Steigung, da während des langsamen Fahrens des äußeren Magnetfeldes durch das über-

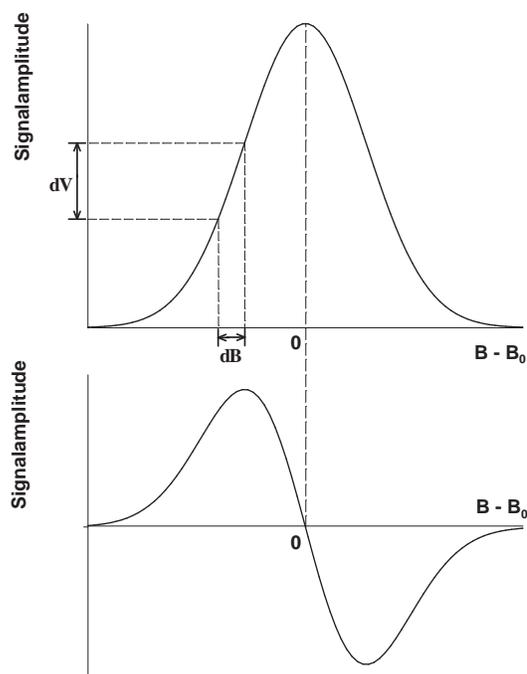


Abbildung 3.2: Absorptionssignal (oben) und das sich hieraus durch Lock-In-Detektion ergebende differentielle Signal (unten) am Beispiel einer Gauß-Kurve.

lagerte Modulationsfeld Amplitudendifferenzen abgetastet werden. Es wird in diesem Fall also das differenzierte ESR-Signal detektiert (s. Abb. 3.2). Zu beachten ist dabei, dass die Modulationsfeldamplitude tatsächlich ‘differentiell klein’ gegenüber der Linienbreite bzw. der aufzulösenden Strukturen innerhalb einer inhomogen verbreiterten Linie ist, da sonst eine zusätzliche Modulationsverbreiterung auftritt, durch welche schmalere Strukturen der Linie verwaschen werden. Als Faustformel zur Vermeidung von Modulationsverbreiterung gilt, dass die Modulationsfeldamplitude in jedem Fall kleiner als $1/3$ der Breite der aufzulösenden Strukturen sein muss.

Kapitel 4

ESR-Spektroskopie unter den Bedingungen der DNP

In Kapitel 2 wurde verdeutlicht, in welcher Weise der DNP-Mechanismus von den Eigenschaften des Elektronen-Spinsystems bestimmt wird. Als der entscheidende Parameter hat sich dabei die ESR-Linienbreite D herausgestellt. Nachdem D zunächst als dipolare Breite, also als Energiebreite der elektronischen Dipol-Wechselwirkung, eingeführt worden war, wurde D in der Diskussion der Ergebnisse (2.33) bzw. (2.34) mit der kompletten effektiven ESR-Linienbreite identifiziert. In der Sprache von Kapitel 3 bedeutet das die Mitberücksichtigung der inhomogenen Verbreiterungsmechanismen, so dass die ESR-Linienbreite D sowohl homogene (Dipol-Wechselwirkung) als auch inhomogene Anteile (HFS, g-Anisotropie) beinhaltet. Betrachtet man nun die Voraussetzung für die Umgehung der Hochtemperaturnäherung, nämlich dass der Beitrag der Dipol-Wechselwirkung zur ESR-Linienbreite vernachlässigbar klein ist gegen den Beitrag der inhomogenen Wechselwirkungen, aber groß genug, um eine gemeinsame Spintemperatur auszubilden, wird klar, dass eine Variation der Konzentration paramagnetischer Zentren und damit der dipolaren Breite nur einen sehr geringen Spielraum zur Maximierung der erreichbaren Nukleonpolarisation bietet: man weicht entweder in die eine oder andere Richtung von dem genannten Kompromiss ab. Damit ist auch klar, auf welche Weise ein polarisierbares Targetmaterial, welches durch die Spintemperaturtheorie beschrieben werden kann, hinsichtlich hoher Polarisationswerte zu optimieren ist: für einen möglichst effektiven Polarisationsübertrag von den Elektronen auf die Nukleonen sollte die Breite der ESR-Linie mittels der Stärke der inhomogenen Wechselwirkungen so eingestellt werden, dass sie vergleichbar mit der Kern-Zeemanenergie ist. Insbesondere für den Fall eines zu polarisierenden Deuteronensystems heißt das, die inhomogenen Anteile der ESR-Linienbreite durch die Wahl geeigneter paramagnetischer Zentren zu minimieren.

Die Arbeiten der Bochumer PT-Gruppe in den letzten Jahren haben gezeigt, in welchem Maße durch diese Vorgehensweise die maximale Deuteronenpolarisation gesteigert werden kann: erste Erfolge wurden mit elektronenbestrahltem D-Butanol erzielt, bei dem die Polarisation von ca. 35%, die mit der bis dato üblichen chemischen Dotierung erreicht wurde, auf ca. 55% gesteigert werden konnte [Har02]. Die ESR-Linie der strahleninduzierten Radikale weist dabei eine deutlich geringere Linienbreite auf. Die Dotierung mit Trityl-

Radikalen, die eine extrem schmale ESR-Linie besitzen, ermöglichte dann eine nochmalige Steigerung der Deuteronenpolarisation auf ca. 80% [Goe04]¹.

Einen großen Anteil an diesen Entwicklungen haben die hierzu durchgeführten gezielten ESR-Studien, auf dem Gebiet der Charakterisierung und Strukturanalyse der strahleninduzierten paramagnetischen Zentren im D-Butanol einerseits und der experimentellen Bestätigung für die Gültigkeit der Spintemperaturtheorie andererseits. Hierzu wurde insbesondere das Sättigungsverhalten der strahleninduzierten F-Zentren im ⁶LiD untersucht [Goe02].

ESR im X-Band

Die genannten ESR-Studien wurden an einem kommerziellen X-Band-Spektrometer² der Firma *Magnettech GmbH* durchgeführt, das nach diversen Weiterentwicklungen und Modifikationen – insbesondere hinsichtlich der Sättigungsmessungen am ⁶LiD – sowohl Absorptions- als auch Dispersionsmessungen mit hoher Präzision über einen weiten dynamischen Leistungsbereich von ca. 60 dB erlaubt. Betrieben wird das Spektrometer bei einer Frequenz von $\nu = 9.5 \text{ GHz}$ und einem Magnetfeld von $B = 340 \text{ mT}$ entweder bei Raumtemperatur oder unter Verwendung eines Festtemperaturdewars bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K). Als Resonator kommt ein zylindrischer Hohlraumresonator fester Resonanzfrequenz (Single Mode Cavity) zum Einsatz. Zieht man die speziellen Bedingungen für die ESR im Bereich des Polarisierten Targets in Betracht, wird sowohl der Vorteil als auch der Nachteil der X-Band-ESR-Spektroskopie deutlich:

Der große Vorteil ist, dass Hohlraumresonatoren eingesetzt werden können. Dies ist möglich, wenn die Wellenlänge der Mikrowellen, und damit die Resonatorausdehnung, groß ist gegenüber der Probenausdehnung. Die freie Wellenlänge im X-Band beträgt ca. 3 cm, ist also deutlich größer als die typischen Probengrößen der Targetmaterialien (z. B. Butanolkügelchen mit Durchmessern von ca. 2 mm oder Bruchstücke von ⁶LiD-Kristallen mit Kantenlängen von ca. 1 – 4 mm). Dann kann die Probe exakt in der Resonatormitte positioniert werden, wo das elektrische Feld der Mikrowellen einen Knoten besitzt und das B_1 -Feld maximal ist. Der mit Hohlraumresonatoren erreichbare hohe Gütefaktor (Schärfe der Resonanz) wird in diesem Fall nicht durch dielektrische Absorption herabgesetzt, welche auftritt, wenn sich die Probe in Bereichen mit $E \neq 0$ befindet, so dass Messungen mit hoher Sensitivität möglich sind. Dies ist insbesondere bei der Charakterisierung und Strukturanalyse der verschiedenen Radikale wichtig, wenn möglichst alle Strukturen der ESR-Linie im vollständig ungesättigten Bereich, also bei sehr geringen Mikrowellenleistungen, aufgelöst werden sollen. Speziell für die unter flüssigem Stickstoff zu haltenden Targetmaterialien ergibt sich durch die Verwendung eines Hohlraumresonators aber auch eine einfache Handhabung der Proben: sie werden mit dem stickstoffgefüllten Quarzglasdewar in den Resonator eingebracht, was sowohl eine reproduzierbare Positionierung als auch ein unkompliziertes Wechseln der Probe gestattet.

Der Nachteil der X-Band-ESR in der Targetmaterialforschung ist der, dass man sich insbesondere auf der Magnetfeldskala weit entfernt von den Werten befindet, die für die DNP

¹Die hier gemachten Polarisationsangaben beziehen sich auf ein Magnetfeld von 2.5 T.

²Mit X-Band wird das Frequenzband für Mikrowellen zwischen 8.2 GHz und 12.4 GHz bezeichnet

realistisch sind. Legt man $B = 2.5\text{ T}$ als typisches Magnetfeld für die DNP zugrunde, so müssen alle Aussagen, die das Polarisationsverhalten einer Probe betreffen, um einen Faktor 7 zu höheren Feldern extrapoliert werden. Dies betrifft im Wesentlichen die Linienbreite. Gerade für diese ist die Extrapolation jedoch besonders kritisch, da sie durch feldunabhängige (HFS), feldabhängige (g-Anisotropie) oder eine Überlagerung beider Effekte bestimmt wird. Nur für den Fall, dass die Diagonalelemente des g-Tensors exakt bekannt sind (was natürlich den Fall einer alleinigen HFS-Verbreiterung einschließt), kann mit Hilfe einer X-Band-Messung eine genaue Aussage über die Linienbreite bei höheren Feldern getroffen werden. Abb. 4.1 illustriert am Beispiel eines Pulverspektrums des Radikals DPPH³, wie dramatisch sich eine von der Verbreiterung aufgrund g-Anisotropie dominierte ESR-Linie mit steigendem Feld verändern kann.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die ESR-Spektroskopie im X-Band aufgrund der genannten Vorteile bestens geeignet ist für

- Messungen der Radikalkonzentration,
- Systematische Messreihen zur Charakterisierung paramagnetischer Zentren, sowie
- Sättigungsmessungen zur Bestimmung von Relaxationszeiten.

Dagegen werden die von der Spintemperaturtheorie gelieferten Aussagen hinsichtlich des Polarisationsverhaltens nur in Spezialfällen durch X-Band-Messungen zugänglich. Im Allgemeinen muss die Linienbreite bei dem Magnetfeld bestimmt werden, bei dem auch die DNP ablaufen soll. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein V-Band-Spektrometer⁴ aufgebaut, das bei einer Frequenz von 70 GHz und einem entsprechenden Magnetfeld von $B = 2.5\text{ T}$ betrieben wird.

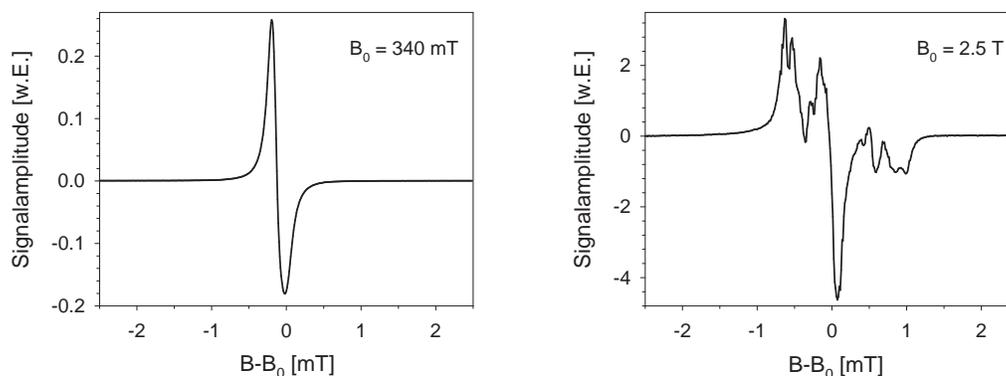


Abbildung 4.1: ESR-Spektrum von DPPH im X-Band (links) und V-Band (rechts). Die bei $B = 340\text{ mT}$ kaum erkennbare g-Anisotropie führt bei $B = 2.5\text{ T}$ zu einer komplizierten Struktur des ESR-Spektrums und einer deutlich größeren Linienbreite.

³1,1-Diphenyl-2-pikryl-hydrazyl

⁴V-Band heißt das Frequenzband zwischen 50 GHz und 75 GHz .

4.1 Das V-Band-Spektrometer

Kommerzielle V-Band-Spektrometer arbeiten ebenfalls mit Hohlraumresonatoren. Bei $\nu = 70 \text{ GHz}$ ist die Freiraumwellenlänge $\lambda = 4.28 \text{ mm}$, die Resonatordimensionen sind damit in jedem Fall zu klein, um die oben genannten Kriterien zur Probenpositionierung zu erfüllen. Für die Hochfeld-ESR an den polarisierten Festkörpertargetmaterialien musste also eine andere Resonatorkonfiguration gefunden werden. Der hierfür entwickelte Fabry-Pérot-ähnliche semikonfokale Resonator wird in Abschnitt 4.1.4 beschrieben.

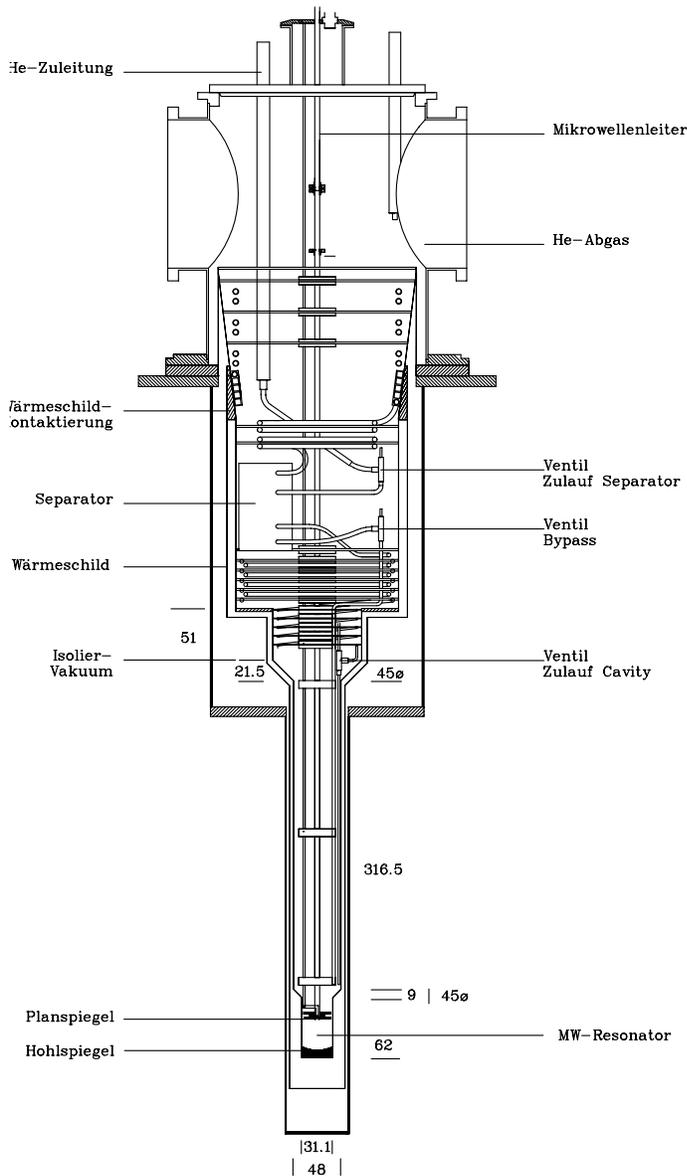


Abbildung 4.2: Querschnitt des ^4He -Kryostaten der 1 Kelvin-Polarisationsapparatur.

Das 70 GHz -Spektrometer wurde in die im Bochumer PT-Labor existierende Polarisationsanlage implementiert, die aus einem normalleitenden 2.5 T-C -Magneten und einem ^4He -Verdampferkryostaten besteht, der in Verbindung mit dem Roots-Pumpstand (Saugleistung $3000 \text{ m}^3/\text{h}$) kontinuierlich bei $T = 1 \text{ K}$ betrieben werden kann. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage findet sich in [Har97]. Damit waren von vornherein die apparativen Voraussetzungen für den Betrieb des Spektrometers unter Polarisationsbedingungen, sowohl auf der Temperatur- als auch auf der Magnetfeldskala, gegeben. Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über den Aufbau und die Komponenten des V-Band-Spektrometers, wobei sich die ausführlichen Darstellungen auf die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten Komponenten beschränken. Die übrigen werden der Vollständigkeit halber in aller Kürze vorgestellt.

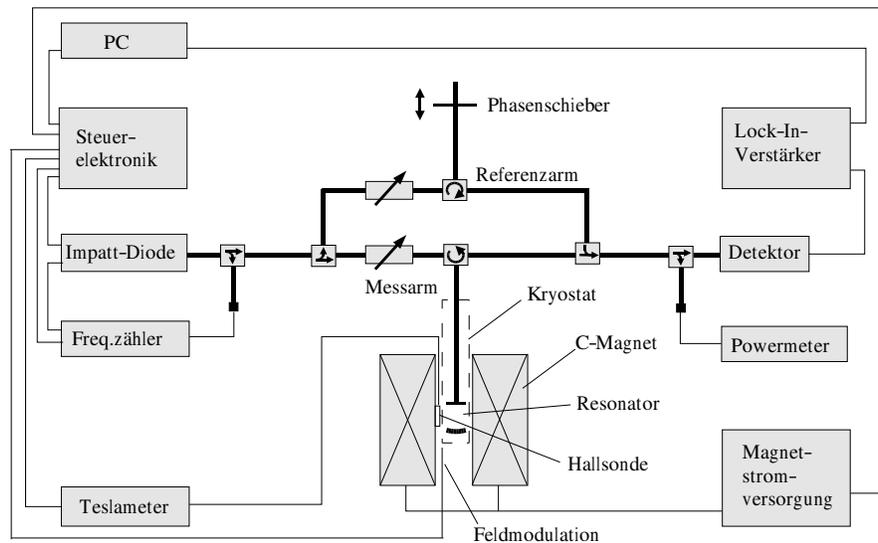


Abbildung 4.3: Blockdiagramm des 70 GHz-Spektrometers.

4.1.1 Aufbau des Spektrometers

Bei der Konzipierung des V-Band-Spektrometers wurde großer Wert auf einen zum bestehenden X-Band-Spektrometer analogen Aufbau gelegt, um mit Hilfe der Erfahrungen an dieser Apparatur die üblichen Probleme, die sich bei der Inbetriebnahme einer neu entwickelten Apparatur ergeben, möglichst gering zu halten. Abbildung 4.3 zeigt den Aufbau des Spektrometers. Darin sind die Mikrowellenhohlleiter durch die fett gezeichneten Linien wiedergegeben. Der Resonator sowie die nicht eingezeichneten Spulen für die Feldmodulation befinden sich im Innern des Kryostaten, der durch das gestrichelte Rechteck angedeutet ist. Ebenfalls nicht eingezeichnet ist die gesamte Kryo-Infrastruktur einschließlich des Roots-Pumpstandes.

4.1.2 Der Mikrowellengenerator

Als Mikrowellenquelle kommt eine IMPATT⁵-Diode zum Einsatz. Sie erzeugt Mikrowellen durch Rückkopplungseffekte periodischer Lawinendurchbrüche: an einem pn-Übergang kommt es zum Lawinendurchbruch, wenn die Summe aus angelegter Gleichspannung und überlagertem thermischen Rauschen die Durchbruchsspannung übersteigt. Eine an die n-Zone anschließende Driftzone konstanter Feldstärke dient als Resonator für die in der n-Zone entstehende Bremsstrahlung. Hier baut sich eine Schwingung der gewünschten Frequenz auf, falls die Driftzone der Resonanzwellenlänge entspricht, die Feldstärke in der Driftzone richtig eingestellt ist und die Resonatorimpedanz Z_R parallel zur Diodenimpedanz Z_D liegt mit $Z_R + Z_D = 0$. Die Schwingung ist dann selbststabilisierend, da der Resonator durch die Charakteristik von Z_D bei wachsender Amplitude mehr und bei sinkender Amplitude weniger gedämpft wird. Für eine ausführlichere Darstellung des

⁵IMPact Avalanche and Transit Time

Funktionsprinzips von IMPATT-Dioden und der hierfür relevanten Parameter siehe z. B. [Kum89].

Die ausgekoppelte Mikrowellenfrequenz kann sowohl thermisch (d. h. über Längenänderung der Driftzone) mit Hilfe eines angeschlossenen Peltier-Elementes variiert werden als auch elektrisch über einen analogen 0 – 10 V-Eingang. Die Centerfrequenz der verwendeten IMPATT-Diode liegt bei 70 GHz mit einem maximalen Frequenzhub von 180 MHz. Ihre Ausgangsleistung bei der Centerfrequenz beträgt ca. 350 mW. Detaillierte Messungen zur Charakteristik der IMPATT-Diode finden sich in [Sch97].

4.1.3 Die Mikrowellenstrecke

Die Mikrowellenstrecke des Spektrometers ist aus angepassten V-Band-Komponenten aufgebaut. Ausgehend von der Quelle wird über einen 20 dB-Richtkoppler zunächst ein Teil der Mikrowellenleistung zum Frequenzmesskopf ausgekoppelt. Der folgende 10 dB-Richtkoppler verzweigt die Mikrowellenstrecke in Mess- und Referenzarm.

Der Hauptteil der Leistung wird in den Messarm eingekoppelt und passiert ein Drehdämpfungsglied (dynamischer Dämpfungsbereich 0–50 dB) zur phaseninvarianten Leistungseinstellung. Die hier eingestellte Mikrowellenleistung wird über einen 3-Port-Zirkulator zum Kryostaten geleitet. Vor dem Deckelflansch des Kryostateinsatzes (s. Abschnitt 4.1.5) befindet sich eine Hohlleiter-Vakuumdichtung (O-Ring-gedichteter Doppelflansch mit Dichtscheibe⁶, Hersteller *Aerowave, USA*).

Bei den Testmessungen hat sich gezeigt, dass innerhalb des Kryostaten gewöhnliche Hohlleiter (aus Kupfer oder silberbeschichtet) aufgrund einer zu hohen Wärmelast nicht über den gesamten Bereich vom Deckelflansch bis zum Resonator (und damit über den gesamten Temperaturgradienten) eingesetzt werden können. Zu Polarisationszwecken werden aus diesem Grund dünnwandige Edelstahlröhrchen verwendet, bei denen die größeren Verluste infolge der schlechten elektrischen Leitfähigkeit durch eine Überdimensionierung des Leiterquerschnitts („oversized“ Hohlleiter) kompensiert werden. Dies ist jedoch für ESR-Zwecke wegen der Einkopplung unerwünschter höherer Moden in den Resonator nicht möglich (vgl. Abschnitt 4.1.4). Ein angepasster dünnwandiger Edelstahl-Rechteckhohlleiter speziell für Kryo-Anwendungen konnte aufgrund seiner zu hohen Dämpfung nicht eingesetzt werden, und zwar aus folgendem Grund: Hohe Transmissionsverluste bedingen große reflektierte Leistungsanteile. Sämtliche zwischen Messarmzirkulator und Resonator entstehenden Reflexionen gelangen jedoch auf dem gleichen Wege wie das vom Resonator reflektierte ESR-Signal zum Detektor und müssen deshalb klein gegenüber diesem sein. Diese Bedingung ist schon bei der Verwendung gewöhnlicher gut leitender Hohlleiter nicht leicht zu erfüllen, bedingt durch die vergleichsweise große Länge des Messarms⁷ von ca. 1.5 m und der damit in Form von Flanschen und ‘kritischen’ Bauteilen (90°-Bogen, Vakuumdichtung) existierenden Reflexionsquellen. Bei Verwendung des Edelstahl-Hohlleiters jedoch ist diese Bedingung deutlich verletzt, nämlich um die

⁶ vermutlich Glimmer

⁷ allein die Strecke Deckelflansch - Resonator misst 1.1 m

eine Größenordnung, um welche seine Dämpfung verglichen mit einem gewöhnlichen Hohlleiter gleicher Länge größer ist. Die einzige Möglichkeit, die sich widersprechenden Forderungen nach guter elektrischer Leitfähigkeit zur verlustarmen Transmission der Mikrowellen und schlechter Wärmeleitfähigkeit zu erfüllen, ist die Beschichtung der Innenfläche des Edelstahl-Hohlleiters mit einem elektrisch gut leitenden Material. Das Problem hierbei liegt in der Geometrie des Hohlleiters: bei einer Länge von ca. 70 cm und einem Querschnitt von nur $(3.6 \cdot 1.8) \text{ mm}^2$ ist eine galvanische Veredelung mit einem vertretbaren Zeit- und Kostenaufwand nicht möglich. Dies ergab die Kontaktierung verschiedener einschlägiger Firmen⁸. Nach erfolgreichen Vorversuchen konnte die Firma *Rudolf Clauss GmbH, Mühlheim/Ruhr*) eine chemische (d. h. stromlose) Verkupferung des Hohlleiters anbieten. Tests mit dem verkupferten Edelstahl-Hohlleiter ergaben nur noch eine 1.3-fach höhere Dämpfung im Vergleich zu einem gleich langen konventionellen Hohlleiter.

Das vom Resonator reflektierte Signal wird über den Zirkulator, einen Richtkoppler zur Einkopplung des Referenzsignals und einen weiteren Richtkoppler zum Auskoppeln eines Teils der Leistung für das bolometrische Leistungsmessgerät, zum Detektor geleitet.

Der Referenzarm ist – abgesehen von dem Phasenschieber anstelle des Resonators – analog zum Messarm aufgebaut und hat zwei Aufgaben: zum Einen sorgt er bei geringen Messleistungen für eine ausreichende Vorspannung der Detektordiode, zum Anderen kann mit Hilfe des Phasenschiebers die Phasenlage des Referenzsignals bezüglich des Mess-Signals eingestellt werden, was eine Trennung von Absorptions- und Dispersionssignal ermöglicht. Auch die Referenzleistung kann mit einem Drehdämpfungsglied phaseninvariant variiert werden.

Vor dem Detektor und hinter dem Referenzarmzirkulator sind Isolatoren eingebaut, um Interferenzen mit reflexionsbedingten stehenden Wellen vorzubeugen.

4.1.4 Der Resonator

Der Hauptgrund dafür, dass für die ESR-Spektroskopie von polarisierten Targetmaterialien im V-Band kein Hohlraumresonator eingesetzt werden kann, wurde bereits eingangs dieses Kapitels genannt: die Wellenlänge der Mikrowellen, und damit die Resonatordimension, ist zu klein im Verhältnis zur Größe der Proben. Die Proben würden einen Großteil des Resonatorvolumens ausfüllen, wodurch die Resonanzeigenschaften aufgrund der dielektrischen Verluste innerhalb der Probe, die in Bereichen mit $E \neq 0$ auftreten, so stark gestört wären, dass der beladene Resonator nicht in Resonanz zu bringen wäre. Während dieses Problem für chemisch dotierte Proben, die bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand vorliegen, durch Einfrieren eines Flüssigkeitsfilms umgangen werden könnte, wäre ein Zerkleinern und anschließendes Verladen in den Resonator mit den bestrahlten Proben unter flüssigem Stickstoff nicht möglich.

⁸Neben dem (lösbaren) Problem, eine Elektrode durch den Hohlleiter zu spannen, besteht die eigentliche Schwierigkeit darin, für einen Elektrolytaustausch im Volumen des Hohlleiters zu sorgen. Damit das Elektrolyt bei einsetzender Abscheidung nicht verarmt, müsste es durch den Leiter hindurchgepumpt werden, was die Einrichtung eines speziellen Produktionsplatzes einschließlich Forschung und Entwicklung (sowie entsprechender Kosten) erfordert hätte.

Außerdem war eine Anforderung an das Spektrometer, dass Messungen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Flüssigstickstofftemperatur (77 K) und im ^4He -Verdampferbetrieb (1 K) durchführbar sein sollen. Verschiebungen der Resonanzfrequenz im Bereich einiger Promille, wie sie aufgrund thermischer Längenänderung des Resonators zwischen Raumtemperatur und 1 K auftreten würden, lägen aber schon in der Größenordnung des Frequenzbandes der IMPATT-Diode (vgl. Abschnitt 4.1.2). Deshalb war – ungeachtet der zusätzlichen, durch die Probe bewirkten Resonanzfrequenzverschiebung des beladenen Resonators – die Möglichkeit einer mechanischen Einstellung der Resonanzbedingung durch eine veränderbare Resonatorlänge zu fordern.

Eine in der Hochfeld-ESR-Spektroskopie gängige Resonatorconfiguration, die einerseits der Forderung nach einem im Verhältnis zur Probe großen Resonatorvolumen und andererseits der nach einer variierbaren Resonanzfrequenz gerecht wird, ist die eines Fabry-Pérot-Resonators (siehe z. B. [Roh99], [Lyn88], [Amy69]). Zur Verwendung kommt üblicherweise entweder ein *konfokaler* Resonator, bestehend aus zwei sphärischen Hohlspiegeln (Krümmungsradius R) im Abstand $d = R$, oder – wie im Falle des hier beschriebenen Spektrometers – ein *semikonfokaler* Resonator, bestehend aus einem Planspiegel in der Fokalebene eines sphärischen Hohlspiegels ($d = R/2$). Die Einstellung der Resonanzbedingung erfolgt durch Variation des Spiegelabstandes d , die Bedingung $d = R$ bzw. $d = R/2$ entspricht dem ‘Designwert’ oder der ‘Nulllage’ des Spiegelabstandes.

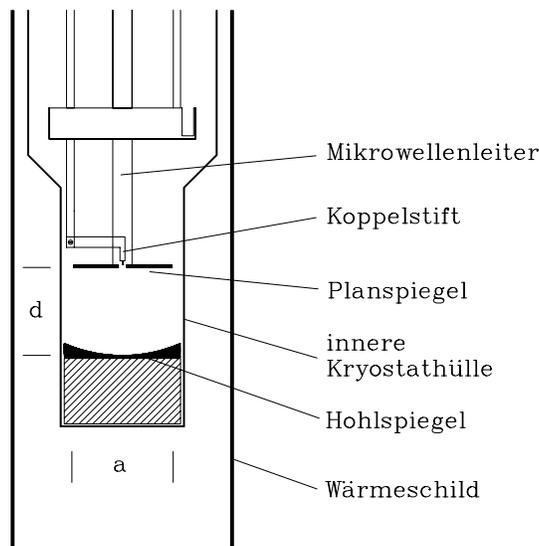


Abbildung 4.4: Skizze des semikonfokalen Resonators.

Abb. 4.4 zeigt die Anordnung des semikonfokalen Resonators in der *Cavity*⁹ des Kryostaten. Bei der hier (der besseren Übersichtlichkeit halber) gezeigten ursprünglichen Version liegt der Hohlspiegel¹⁰ in einem Teflonsockel auf dem Boden der inneren Kryostathülle

⁹Gemeint ist hier einfach der verjüngte untere Teil der inneren Kryostathülle. Die Bezeichnung ‘*Cavity*’ erlangt erst bei Polarisationsexperimenten ihre eigentliche Bedeutung, wenn dieser Teil der Kryostathülle als eine Art Resonator für die Mikrowellen bei der DNP fungiert.

¹⁰Das Material der Spiegel ist Messing.

und der am Mikrowellenleiter befestigte Planspiegel bildet den unteren Abschluss des ESR-Kryostateinsatzes. Die Variation des Spiegelabstandes erfolgt über eine Höhenverstellung des gesamten Einsatzes relativ zum Kryostaten. Diese Anordnung wurde im Verlauf der Testmessungen dahingehend modifiziert, dass der Hohlspiegel ebenfalls am Einsatz befestigt ist und sein Abstand relativ zum Planspiegel mit einer entsprechenden Mechanik variiert werden kann (s. Abschnitt 4.1.5). Der Koppelstift besteht aus einer Kupferspitze in einer Teflonhalterung, die durch einen Schlitz in der Wandung des Hohlleiters geführt und ebenfalls von außen höhenverstellbar ist. Er dient zur Impedanzanpassung des Koppelochs (Irisblende mit 1.6 mm Durchmesser) für eine Optimierung der Mikrowelleneinkopplung in den Resonator. Die für die Resonatorgeometrie maßgeblichen Abmessungen sind: Krümmungsradius des Hohlspiegels $R = 43\text{ mm}$, Spiegelabstand $d = R/2 = 21.5\text{ mm}$ und Spiegeldurchmesser $a = 31\text{ mm}$. Der Spiegelabstand d kann um ca. $\pm 5.5\text{ mm}$ variiert werden.

Feldverteilung und Resonanzbedingung

Die Verteilung des Mikrowellenfeldes im Resonator kann mit Hilfe der Gauß'schen Strahl-optik beschrieben werden. Wichtige theoretische Arbeiten hierzu wurden in den 60er Jahren bei der Entwicklung der Theorie für Laserresonatoren geleistet (z. B. [KL66], [BK62]).

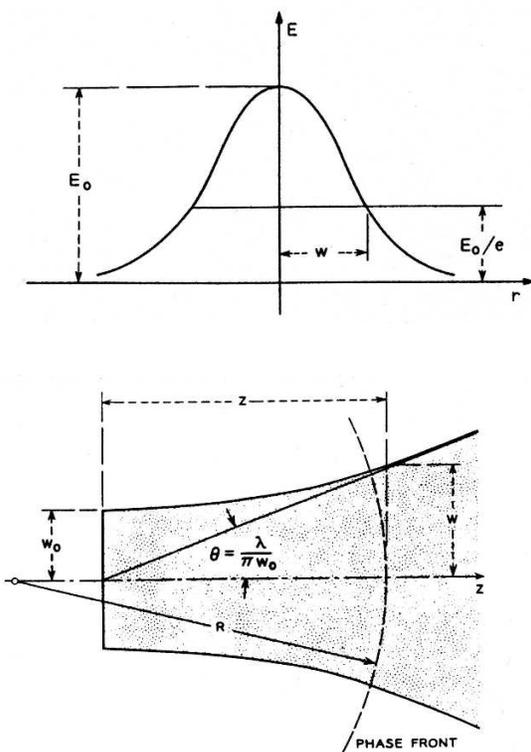


Abbildung 4.5: Skizze zur Definition von Strahlradius (oben) und Strahltaille (unten). (Aus [KL66].)

Ausgehend von der Lösung der ebenen Wellengleichung mit einem Produktansatz aus ebener Welle und einer Funktion, welche die Abweichungen hiervon enthält (nichtuniforme Intensitätsverteilung, Strahlaufweitung, Krümmung der Phasenflächen), lässt sich die Geometrie des Gauß'schen Strahls durch die zwei Strahlparameter R (Krümmungsradius der Wellenfront) und w (Strahlradius) charakterisieren (zur Herleitung s. Anhang A). Dabei ist der Strahlradius definiert als Radius des Intensitätsprofils an der Stelle E_0/e , wenn E_0 die maximale Intensität ist. Besondere Bedeutung kommt der sogenannten 'Strahltaille' als Symmetrieebene zu. Hier hat der Strahl den minimalen Durchmesser $2w_0$ und eine planare Phasenfront. Ausgehend von der Strahltaille ist die Strahlkontur eine Hyperbel, deren Asymptote mit der Ausbreitungsrichtung den Winkel $\Theta = \lambda/\pi w_0$ einnimmt (s. Abb. 4.5). Bei der semikonfokalen Spiegelanordnung liegt die Strahltaille auf dem Planspiegel.

Mit den obigen Maßen ergeben sich für die Strahltaile und den Strahlradius auf dem Hohlspiegel die Werte

$$w_0 = \left(\frac{\lambda}{\pi} \sqrt{d(R-d)} \right)^{\frac{1}{2}} = 5.41 \text{ mm} \quad (4.1)$$

$$w = \left(\frac{\lambda R}{\pi} \sqrt{\frac{d}{R-d}} \right)^{\frac{1}{2}} = 7.65 \text{ mm} \quad , \quad (4.2)$$

deren Exaktheit nicht von übergeordnetem Interesse ist, die aber aufzeigen, welche Abweichungen von der Spiegelmitte bei der Probenpositionierung toleriert werden können. Während sich der Strahlradius aus der Betrachtung der fundamentalen Lösung (Grundmode mit gaußförmigem Intensitätsprofil) gewinnen lässt, ist für die Ableitung der Resonanzbedingung die Betrachtung der allgemeinen Lösung der Wellengleichung in Form eines vollständigen orthogonalen Funktionensatzes notwendig. Im Fall der Zylindersymmetrie sind dies die Laguerre-Polynome (s. Anhang A). Das wichtigste Ergebnis dabei ist, dass die Strahlparameter R und w für alle Moden gleich sind, während die Phasenverschiebung zwischen dem betreffenden Mode und einer idealen ebenen Welle abhängig von der Modenzahl ist. Die Resonanzbedingung ergibt sich dann aus der Forderung, dass die Phasenverschiebung von einem Spiegel zum nächsten ein Vielfaches von π beträgt, ist damit ebenfalls abhängig von der Modenzahl und lautet für den semikonfokalen Resonator

$$\frac{2d}{\lambda} = (q+1) + \frac{1}{2\pi} (2p+l+1) \arccos \left(1 - \frac{2d}{R} \right) \quad . \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnet q die longitudinale Modenzahl (Anzahl der Knoten), p die radiale und l die azimutale Modenzahl. Um die Resonanzbedingung in Frequenzen auszudrücken, schreibt man $2d/\lambda = \nu/\nu_0$ mit der Beatfrequenz (Frequenzabstand der Resonanzen) $\nu_0 = c/2d$.

Bei den Tests zur Konfiguration des Resonators ging es darum, die Resonanzbedingung zu reproduzieren, bzw. das gemessene Resonanzmuster mit Hilfe der Resonanzbedingung zu identifizieren. Dies wurde möglich, nachdem die Einkopplung bzw. Ausbildung höherer Moden effizient unterdrückt werden konnte. Folgende Maßnahmen waren für diese Modenselektion entscheidend:

- Verwendung eines angepassten anstelle eines ‘oversized’ Hohlleiters, damit von vornherein nur ein Mode in den Resonator eingekoppelt wird,
- Optimierung des Koppellochdurchmessers,
- Vergrößerung der Fresnel-Zahl des Resonators.

Die Fresnel-Zahl $N = a^2/4\lambda d$ ist zunächst ein Maß für die Beugungsverluste, die bei endlichen Spiegeldurchmessern auftreten und mit wachsendem N sinken (siehe z. B. [Kne91]). Diese sind jedoch hier unerheblich, weil kontinuierlich Mikrowellen in den Resonator eingekoppelt werden. Zwar verringert sich die Dämpfung absolut gesehen mit steigendem N , allerdings werden dabei höhere Moden mit nichtverschwindenden radialen und azimutalen Modenzahlen relativ zum Grundmode stärker gedämpft. So konnte durch die

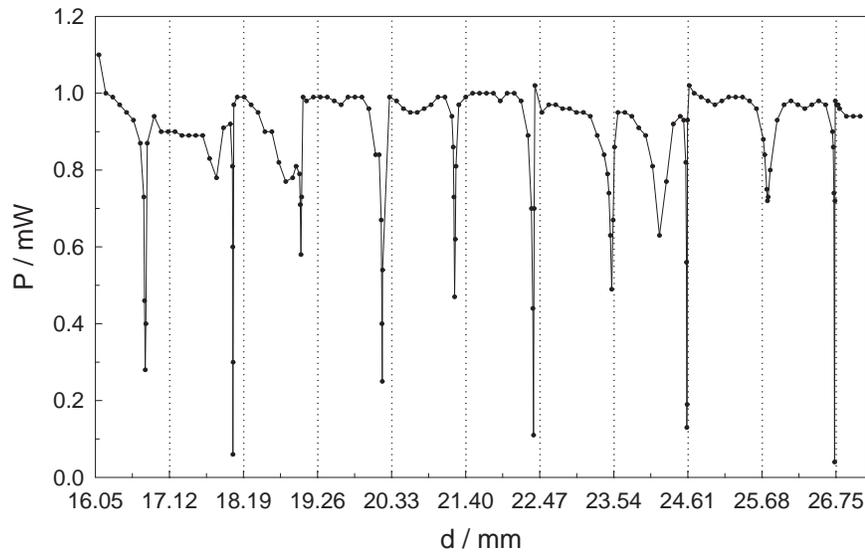


Abbildung 4.6: Resonanzspektrum des semikonfokalen Resonators. Aufgetragen ist die reflektierte Leistung als Funktion des Spiegelabstandes. Das unterlegte Raster gibt die aus der Resonanzbedingung (ohne den Korrekturterm $\arccos(1 - 2d/R)$) mit der Freiraumwellenlänge errechneten Resonanzpositionen wieder.

Erhöhung der Fresnel-Zahl von $N = 1.54$ auf $N = 2.61$, welche durch eine Verkleinerung von Krümmungsradius des Hohlspiegels und entsprechendem Spiegelabstand auf die oben angegebenen Werte verwirklicht wurde, eine zusätzliche Unterdrückung höherer Moden erreicht werden.

Das in Abb. 4.6 gezeigte Resonanzspektrum des so konfigurierten Resonators erlaubt anhand der Resonanzbedingung (4.3) folgende Modenzuordnung:

Serie der Hauptminima im Abstand $\lambda/2$: $\text{TEM}_{qpl} = \text{TEM}_{q00}$ mit $q = 7 \dots 11$

Serie der Nebenminima (um $\lambda/4$ verschoben): $\text{TEM}_{qpl} = \text{TEM}_{q01}$ mit $q = 6 \dots 10$

Der gegenüber der Freiraumwellenlänge systematisch etwas vergrößerte Resonanzabstand hat seine Ursache vermutlich in einem geringen Einfluss der Cavity-Wandung aus Edelstahl.

4.1.5 Der ESR-Kryostateinsatz

Der Einsatz, mit dem die Probe in den Kryostaten eingeführt wird, wurde von der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts gemäß der speziellen Anforderungen für die ESR-Messungen angefertigt.

Die Variation des Spiegelabstandes wurde zunächst über eine Höhenverstellung des gesamten Einsatzes relativ zum Kryostaten realisiert. Mit Hilfe eines Feingewindes im Deckelfansch des Einsatzes konnte der Spiegelabstand auf $0.5/100 \text{ mm}$ reproduzierbar eingestellt werden. Die Vakuumdichtung des beweglichen Einsatzes wurde mit Hilfe eines Well-



Abbildung 4.7: Linkes Bild: Kopf des ESR-Einsatzes (von rechts: Mikrometertrieb für den Hohlspiegel, Mikrometertrieb für den Koppelstift, Höhenverstellung für den gesamten Einsatz, Mikrowellenleiter mit Vakuumdichtung). Rechtes Bild: Die Variation des Spiegelabstandes erfolgt mit Hilfe der über den Mikrometertrieb bewegbaren Messingscheibe im Bild ganz oben.

schlauchs realisiert. Bei Tests im ^4He -Betrieb stellte sich jedoch heraus, dass Änderungen des Temperaturgradienten längs des Einsatzes aufgrund periodischer Änderungen des Helium-Levels zu thermischen Längenänderungen des Einsatzes und damit zu entsprechenden Variationen des Spiegelabstandes führten. Dementsprechend konnte die Abstimmung des Resonators auf die Resonanzbedingung nicht für die Dauer einer Messung aufrechterhalten werden. Dieser Effekt wurde dadurch ausgeschaltet, dass der Hohlspiegel ebenfalls am Einsatz befestigt wurde. Er ist durch drei dünne VA-Röhrchen mit einer Messingscheibe oberhalb des Planspiegels verbunden, die über ein durch den Deckelflansch geführtes VA-Röhrchen mit Hilfe eines Mikrometertriebs auf und ab bewegt werden kann. Ein zweiter Mikrometertrieb dient zur Einstellung des Koppelstiftes (s. Abb. 4.7).

4.1.6 Die Modulationsspulen

Für die Lock-In-Detektion der ESR-Signale muss über den Bereich des Resonatorvolumens ein Modulationsfeld erzeugt werden. Aufgrund des Platzmangels innerhalb der Kryostatcavity wurden die dafür erforderlichen Modulationsspulen in Form eines Paares von Sattelspulen auf eine Halterung an der Außenwand der Cavity gewickelt (s. Abb. 4.8). Eine zusätzliche Verklebung der Spulen mit zweikomponentigem Epoxidkleber gewährleistet die zur Vermeidung von Mikrofonieeffekten im starken äußeren Magnetfeld notwendige Stabilität der Spulenordnung. Die Konfiguration der Spulen wurde in einem experimentellen Angleich an das Modulationssystem des X-Band-Spektrometers vorgenommen, mit dessen

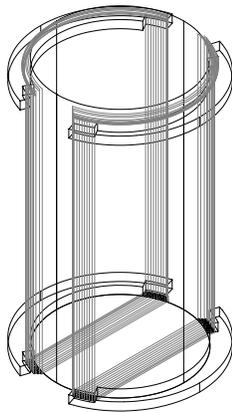


Abbildung 4.8: Die Modulationsspulen auf der Cavitywandung.

Audiogenerator die Spulen betrieben werden und dessen Lock-In-System bei der Signalverarbeitung auch im V-Band-Spektrometer zum Einsatz kommt (vgl. Abschnitt 4.1.7). Dazu wurde das Feld eines an den Audiogenerator angeschlossenen Testspulenpaares mit einer Pick-Up-Spule gemessen und die Windungszahl so eingestellt, dass in etwa gleiche Modulationsfeldamplituden wie im X-Band-Spektrometer erreicht werden (s. Abb. 4.9). Bei 100 kHz Modulationsfrequenz sorgt der induktive Widerstand der Spulen für eine Absättigung der Leistungsaufnahme bei größeren Stromstärken. Dies kann durch ein RC-Anpassglied kompensiert werden.

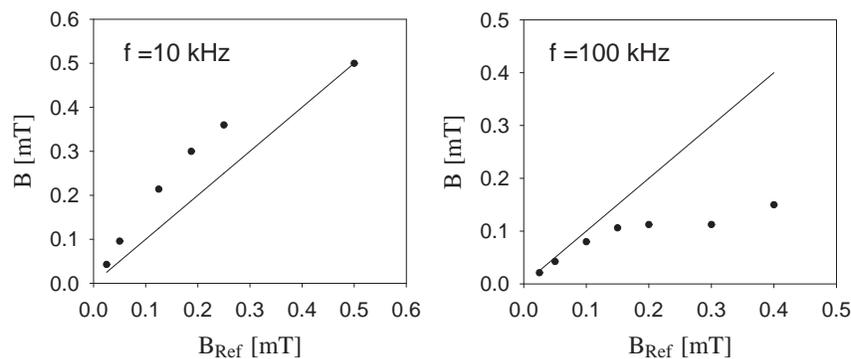


Abbildung 4.9: Feldamplitude der Modulationsspulen. Auf der y -Achse ist die mit einer Pick-up-Spule gemessene Peak-Peak-Amplitude der Modulationsspulen für das V-Band-Spektrometer aufgetragen, auf der x -Achse die bei gleichen Einstellungen von den Modulationsspulen des X-Band-Spektrometers erzeugte Feldamplitude als Referenz. Die eingezeichnete Diagonale repräsentiert damit identische Spuleneigenschaften.

4.1.7 Die Elektronik

Verschiedene Elektronikkomponenten des X-Band-Spektrometers werden auch im V-Band-Spektrometer eingesetzt. Im Wesentlichen betrifft dies die gesamte Elektronik zur Feldmodulation und – bis auf einen neuen, separaten Vorverstärker – die Signalverstärkung (Lock-In-Verstärker) und -verarbeitung. Ermöglicht wird das durch den modularen Aufbau der Elektronik und die Unterbringung der entsprechenden Komponenten in einem mobilen Rack.

Dagegen wurde die Feldsteuerung und die AFC¹¹ von Magnettech neu geliefert. Das System zur Steuerung des C-Magneten besteht aus der Elektronik zur Ansteuerung der Stromversorgung, die an deren interne Zeitkonstanten für die Rampgeschwindigkeiten angepasst wurde, sowie einem Teslameter mit Hall-Sonde als Feldmonitor. Die AFC dient zur Stabilisierung der Mikrowellenfrequenz auf die Resonanzbedingung nach Abstimmung des Resonators. Dazu wird die IMPATT-Diode mit 33 kHz moduliert. Eine auf diese Frequenz sensitive Lock-In-Regelung steuert die Eingangsspannung der IMPATT-Diode so, dass die Amplitude des 33 kHz -Signals minimal wird bzw. bleibt. Das bedeutet, dass die Frequenz in dem Resonanzdip (vgl. Abb. 4.6) gehalten wird, auf den der Resonator abgestimmt wurde, da die differentielle AFC-Signalamplitude – analog zu Abb. 3.2 – in der Mitte des Dips minimal und an dessen Flanken maximal ist.

4.2 Testmessungen

Im Rahmen der Inbetriebnahme des Spektrometers wurden zahlreiche Testmessungen durchgeführt. Ziel dieser Tests war, Messartefakte auszuschließen und die physikalische Aussagekraft der Messungen an den Targetmaterialien zu gewährleisten. Eine frühere Arbeit zur Hochfeld-ESR am Polarisierten Target hat die diesbezüglich bestehende Problematik deutlich machen können [Pau93].

Für verlässliche Aussagen, z. B. über die Linienbreite oder die Struktur der ESR-Linie, ist es entscheidend, das reine Absorptionssignal zu detektieren. Der Aufbau der Mikrowellenstrecke ermöglicht prinzipiell eine aktive und definierte Trennung von Absorptions- und Dispersionssignal durch Einstellung der entsprechenden Phasenlage des Referenzsignals (s. Abschnitt 4.1.3). Das Standardverfahren zur Detektion des Absorptionssignals ist die Einstellung der maximalen Leistung am Bolometer mit Hilfe des Phasenschiebers (entspricht phasengleicher Überlagerung von Mess- und Referenzsignal). Dies funktioniert jedoch nur, wenn durch Fehlanpassungen hervorgerufene Reflexionen mit unbekannter und beliebiger Phasenlage klein sind gegenüber dem Mess- und Referenzsignal. Die Ursachen für solche Fehlanpassungen sind vielfältig – nicht zuletzt durch die mechanische Auslegung des Spektrometers.

Die Fehlanpassungen auf der Mikrowellenstrecke (durch Verbindungsflansche oder die Bauteile selbst) konnten soweit verringert werden, dass sie allein nicht mehr von kritischer Größenordnung sind.

Weitere Reflexionen entstehen bei der Einkopplung in den Resonator. Dabei kann man mechanisch bedingte Fehlanpassungen von solchen unterscheiden, die von den dielektrischen Eigenschaften der Probe hervorgerufen werden. Angesichts der Länge des Kryostateinsatzes von ca. 110 cm (der darüberhinaus zur Minimierung des Wärmeeintrags aus einem möglichst wenig Material beanspruchenden Gestänge aufgebaut ist) sowie der Mechanik für die Höhenverstellung des Hohlspiegels wird die Schwierigkeit deutlich, die Resonatorgeometrie mechanisch exakt von Messung zu Messung zu reproduzieren. Zieht man weiterhin in Betracht, dass sich bei jedem Einsetzen der Probe und Herausziehen des Einsatzes nach der Messung leichte Stoßberührungen mit den Kupferbaffles (zur Wärmekontaktie-

¹¹Automatic Frequency Control

rung) des Kryostaten nicht vermeiden lassen, verwundert es nicht, dass die Eigenschaften der Resonanzdips von Messung zu Messung etwas variieren: bei einer Breite der Dips im Hundertstel-*mm*-Bereich haben Veränderungen der Geometrie im μm -Bereich bereits spürbare Auswirkungen. Dies hat sich bei den Messungen auch bestätigt. Außerdem hat sich gezeigt, dass die ‘Qualität’ der Dips, also ihre Tiefe (minimale reflektierte Leistung) und ihre Symmetrie (gleich steile Flanken), frequenzabhängig sind, und zwar sowohl insgesamt als auch relativ zueinander. Es ist also für jede Messung der optimale Resonanzdip mit Hilfe der Parameter Spiegelabstand und Mikrowellenfrequenz zu suchen und einzustellen.

Die durch die Proben hervorgerufenen Fehlanpassungen variieren entsprechend den dielektrischen Eigenschaften der verschiedenen Proben sehr stark. Je größer die Dielektrizitätskonstante einer Probe ist, desto größer sind auch die durch sie erzeugten Reflexionen. Zudem sind sie leistungsabhängig und haben die Phasenlage des Dispersionssignals. Als besonders kritisch diesbezüglich hat sich das ^6LiD herausgestellt. Hier sind Absorptionmessungen nur bei sehr kleiner Messleistung möglich.

Ein in allen Fällen für die Optimierung der Mikrowelleneinkopplung in den Resonator zur Verfügung stehender Parameter ist die Position des Koppelstiftes.

Die AFC kann nur bei moderaten, d. h. nicht zu geringen, Messleistungen eingesetzt werden. Dann ist sie ein guter Indikator für die Abstimmung des Systems: fängt sie ohne ‘Ablage’, d. h. hält sie bei ihrem Dazuschalten die Mikrowellenfrequenz exakt bei dem augenblicklichen Wert, ist die Abstimmung optimal. Bei sehr geringen Messleistungen, wo zudem eine entsprechend große Referenzleistung zur Detektorvorspannung notwendig ist, kann das AFC-Signal von der Regelung nicht aus dem Gesamtsignal herausgefiltert und die AFC somit nicht eingesetzt werden. Die Abstimmung des Systems muss dann ‘am Signal’ optimiert werden. Dazu wird das aufgezeichnete ESR-Signal mittels einer Analysesoftware integriert und die Abstimmung so lang optimiert, bis das integrierte Spektrum die symmetrische Form des Absorptionssignals aufweist. Diese Methode kommt im Wesentlichen bei den Messungen im Heliumbetrieb und am ^6LiD zum Tragen. Abb. 4.10 zeigt die integrierte ESR-Linie von D-Butanol bei $T = 1\text{ K}$, dotiert mit dem Trityl-Radikal ‘Finland D36’ vor und nach dieser Prozedur.

Das Ergebnis der Separation von absorptivem und dispersivem Signal ist in Abb. 4.11 demonstriert. Sie zeigt das Spektrum einer mit TEMPO dotierten Propandiol-Hexanol-Lösung im flüssigen Zustand bei Raumtemperatur, die aufgrund ihrer hohen Viskosität gewählt wurde. Dies hat für länger andauernde Testmessungen den Vorteil, dass die Probe nicht so schnell verdunstet wie z. B. das Standardmaterial Butanol und somit eine längere Experimentierzeit ermöglicht. Die Probe wurde dabei als Flüssigkeitsfilm auf den Planspiegel aufgebracht. Neben der Bestätigung, dass die Trennung von Absorption und Dispersion einwandfrei gelingt, zeigt das Spektrum noch einen interessanten physikalischen Effekt: während in Flüssigkeiten mit geringer Viskosität die drei von der HFS-Wechselwirkung mit dem Stickstoffkern im TEMPO-Radikal herrührenden Linien symmetrisch zueinander (d. h. gleich hoch und breit) sind, wird diese Symmetrie bei hochviskosen Flüssigkeiten in starken Magnetfeldern degeneriert, weil die feldabhängige g -Anisotropie des Radikals aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit einen merklichen Beitrag zur Linienform leistet [Lyn88].

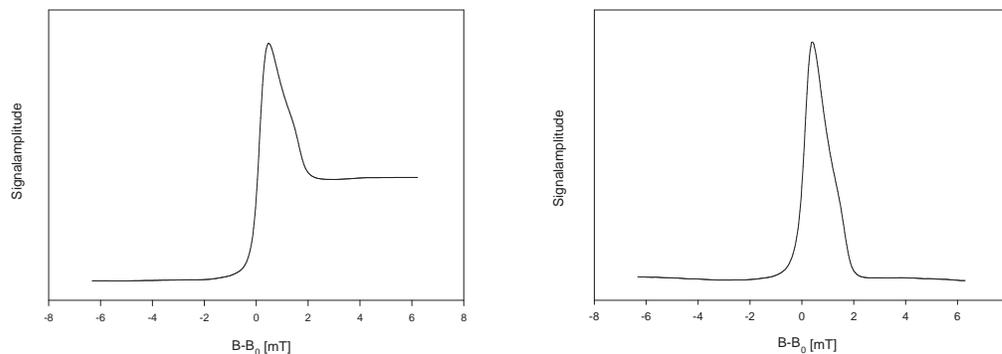


Abbildung 4.10: Integriertes Absorptionsspektrum von 'Finland D36' in D-Butanol bei $T = 1\text{ K}$. Die Abstimmung ist zur Absorptionmessung so zu optimieren, dass keine dispersiven Anteile, die sich in einem angehobenen Signalfuß äußern, mehr vorhanden sind.

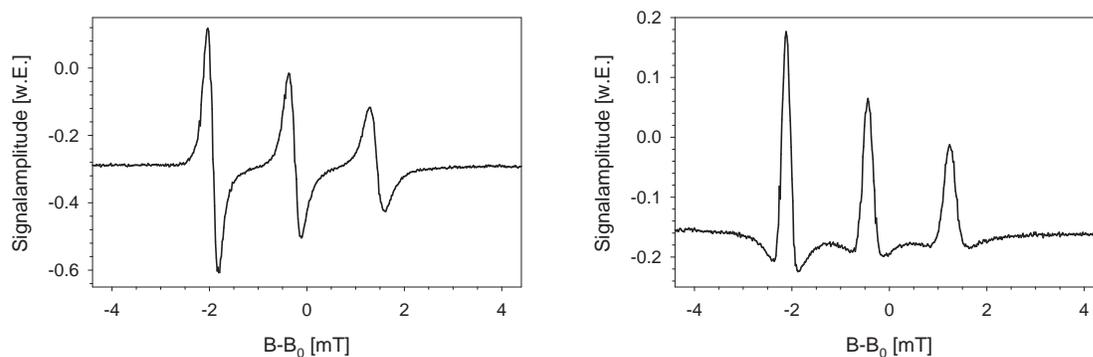


Abbildung 4.11: Trennung von Absorptions- (links) und Dispersionssignal (rechts) am Beispiel einer mit TEMPO dotierten Propandiol-Hexanol-Lösung.

Abb. 4.12 zeigt den Vergleich zwischen X- und V-Band-Spektrum von elektronenbestrahltem Ammoniak. Bei der Bestrahlung entsteht durch Aufbrechen einer Wasserstoffbindung das $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ -Radikal, dessen Linie das ESR-Spektrum dominiert. Die im X-Band-Spektrum recht gut aufgelöste HFS des $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ -Radikals wird im V-Band durch die Überlagerung mit der schwachen g -Anisotropie des Radikals nicht aufgelöst. Ein Teil der abgespaltenen Wasserstoffatome wird im Ammoniakkristall auf Zwischengitterplätzen eingelagert. Die HFS dieser quasifreien Wasserstoffatome ist in den beiden Satellitenlinien zu sehen, die dem Übergang der (vornehmlich aus der Astronomie) bekannten 21 cm-Linie entsprechen. Wegen der Feldunabhängigkeit der HFS weisen sie in beiden Spektren den gleichen Abstand auf. Das V-Band-Spektrum wurde im ^4He -Verdampferbetrieb gewonnen. Die Probe wurde dabei ohne weitere Halterung auf dem mit Teflonband abgedeckten Hohlspiegel platziert. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten ESR-Spektren wird die Signalamplitude (in willkürlichen Einheiten) als Funktion der Magnetfelddifferenz zur Larmorbedingung (B_0) angegeben. Diese Darstellung ist deshalb vorteilhaft, weil sie einen direkten optischen Ver-

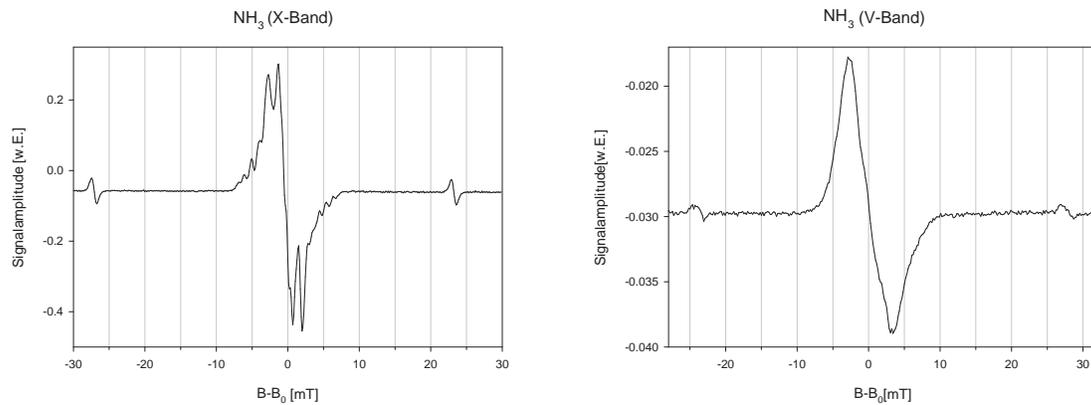


Abbildung 4.12: ESR-Spektren von elektronenbestrahltem Ammoniak (NH_3). Das linke Spektrum wurde im X-Band bei $T = 77\text{ K}$, das rechte mit dem V-Band-Spektrometer bei $T = 1\text{ K}$ aufgenommen.

gleich der verschiedenen Spektren (respektive Linienbreiten), auch zwischen V- und X-Band-Spektren, ermöglicht und eine absolute Magnetfeldkalibration unnötig macht. Die Aussagekraft der Spektren bleibt davon unberührt, da im Falle von durch g-Anisotropie verbreiterten Linien die Angabe von g-Faktor-Differenzen ohnehin suggestiver ist als die Angabe absoluter g-Werte.

Die Ergebnisse der verschiedenen Testmessungen zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das V-Band-Spektrometer bei sorgfältiger Abstimmung präzise ESR-Messungen liefert und damit die Bestimmung von Linienform und -breite unter den für die DNP relevanten Temperatur- und Magnetfeldbedingungen ermöglicht. Allerdings ist es durch die – aufgrund der vielen freien Parameter – recht komplizierte Abstimmprozedur für systematische Messreihen zur Strukturanalyse oder zum Sättigungsverhalten einer Probe weniger geeignet.

Kapitel 5

Hochfeld-ESR der Materialien für das Polarisierete Target

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der ESR-Messungen vorgestellt, die mit dem V-Band-Spektrometer, also bei $B = 2.5 T$, an den verschiedenen Targetmaterialien durchgeführt wurden. In den einzelnen Abschnitten wird eine kurze Beschreibung der Materialien, Dotierungsmethoden und entsprechenden Radikale gegeben, detailliertere Informationen hierzu finden sich in den angegebenen Referenzen. Die Reihenfolge der Abschnitte impliziert keinerlei Wertung hinsichtlich der Bedeutung der einzelnen Materialien für das Polarisierete Target. So steht z. B. der Abschnitt über das Polyethylen aus – im Rahmen der Erstellung dieser Arbeit – chronologischen Gesichtspunkten an erster Stelle: die Messung an den raumtemperaturstabilen strahleninduzierten Radikalen im CH_2 warf die geringsten messtechnischen Schwierigkeiten auf und wurde deshalb – in gewisser Weise auch zu Testzwecken – vor den Messungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt. Die Abschnitte über das D-Butanol und D-Propandiol dagegen wurden bewusst an den Schluss gesetzt, um einen direkten Bezug zwischen den Messungen an diesen Materialien, die mit den verschiedenen Dotierungen das gesamte Spektrum der auftretenden Linienbreiten abdecken, und der anschließenden Diskussion des Zusammenhangs zwischen ESR-Linienbreite und erreichbarer Deuteronenpolarisation herzustellen.

5.1 Polyethylen

In den 90er Jahren wurden von van den Brandt et al. zwei Methoden entwickelt, um Polyethylen (langkettiges CH_2) zur Verwendung als polarisiertes Targetmaterial mit paramagnetischen Zentren zu dotieren [vdB96], [vdB99]. Demnach besteht eine Möglichkeit der Dotierung in der Diffusion von TEMPO-Radikalen in dünne CH_2 -Folien (Dicke $\sim 70 \mu\text{m}$), welche dann zur Gewinnung eines Materials größerer Schichtdicke zusammengepresst werden. Die zweite Dotierungsmöglichkeit besteht darin, das CH_2 zusammen mit dem TEMPO in einem geeigneten Lösungsmittel (Toluen) zu lösen und dieses dann verdampfen zu lassen. Beide Methoden führten zu ersten, vielversprechenden Polarisierungsergebnissen. In Bochum wurde im Zuge der Elektronenbestrahlung von D-Butanol (siehe Abschnitt 5.4) die DNP-Tauglichkeit von strahlendotiertem CH_2 untersucht [Goe02]. Polarisationsmes-

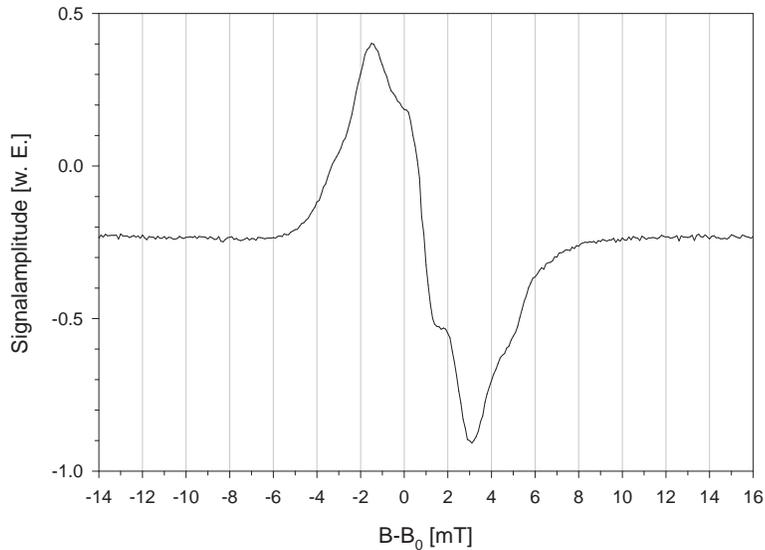


Abbildung 5.1: ESR-Spektrum von strahlendotiertem CH_2 bei 2.5 T und Raumtemperatur. Die HFS ist hier nicht so deutlich aufgelöst wie im X-Band.

sungen und ESR-Studien im X-Band am bei verschiedenen Temperaturen bestrahlten CH_2 ergaben, dass in diesem Material zwei DNP-fähige Radikaltypen erzeugt werden können. Das bei einer Bestrahlungstemperatur von 90 K erzeugte paramagnetische Zentrum konnte als Alkyl-Radikal identifiziert werden. Setzt man die Probe für eine gewisse Zeit ($\sim 1\text{ h}$) Raumtemperatur aus, verschwindet das Alkyl-Radikal und in der ESR-Linie bleibt die Struktur des Allyl-Radikals übrig, welches auf einer Skala von Tagen raumtemperaturstabil ist. Dieses Radikal kann auch bei höheren Bestrahlungstemperaturen¹ direkt erzeugt werden, wobei die Erzeugungsrate mit steigender Temperatur abnimmt.

Das ESR-Spektrum des ‘warm’ bestrahlten oder bei Raumtemperatur gelagerten CH_2 ist sehr symmetrisch und weist eine Aufspaltung in sechs Linien auf, die durch Vergleich mit bestrahltem CD_2 als HFS-Aufspaltung identifiziert werden konnte. Außerdem zeigt sich eine schmale Struktur in der Nähe des Linienzentrums (s. [Goe02]). Aufgrund dieser Linienform, die kein Anzeichen einer g -Anisotropie erkennen lässt, war nicht mit einer erheblichen Verbreiterung der Linie beim Übergang zum V-Band, d. h. zu 2.5 T , zu rechnen. Abb. 5.1 zeigt das Ergebnis der V-Band-Messung. Die HFS ist nicht so deutlich aufgelöst wie im X-Band, zwei der sechs Linien befinden sich unaufgelöst im rechten und linken Linienfuß. Die schmale Zentrallinie ist jedoch gut zu erkennen. Die aus den Messungen ermittelte Linienbreite (FWHM des integrierten Signals) beträgt

$$D = (4.9 \pm 0.1)\text{ mT}$$

und ist damit nur unwesentlich größer als im X-Band ($D = 4.6\text{ mT}$). Der geringfügige Zuwachs in der Linienbreite und die schlechtere Auflösung der HFS sind mit hoher Wahr-

¹Es wurden Bestrahlungen bei 185 K und 0° C vorgenommen.

scheinlichkeit auf eine geringe g -Anisotropie des Radikals zurückzuführen. Diese ist jedoch so schwach, dass sie auch im V-Band nicht aufgelöst wird. Auch bei $2.5 T$ ist die Linienform des (‘warm’) bestrahlten Polyethylens HFS-dominiert.

5.2 Lithiumdeuterid

Lithiumdeuterid (${}^6\text{LiD}$) war für lange Zeit das Material mit der höchsten erreichbaren Deuteronenpolarisation. Schon in den allerersten Arbeiten zu diesem Material wurden hierfür Werte von über 70 % erreicht [Abr80], allerdings bei hohen Magnetfeldern von $B = 6.5 T$. Am COMPASS-Experiment am CERN wurden im ${}^6\text{LiD}$ -Target Polarisationswerte für die Deuteronen von +57 % und –53 % bei einem Feld von $2.5 T$ erzielt [Kon04]. Diese hohen Polarisationswerte in Verbindung mit dem in keinem anderen Material erreichbaren Dilutionfaktor von $f = 0.5$ machen das ${}^6\text{LiD}$ als Material für polarisierte Deuteronentargets besonders interessant. Insbesondere für Experimente mit großen Strahlströmen bietet es sich aufgrund seiner hohen Strahlenresistenz an².

Der Nachteil von ${}^6\text{LiD}$ liegt in seiner schwierigen Präparation als polarisierbares Targetmaterial. Das Material für das COMPASS-Target wurde im Rahmen der Arbeit [Mei01] im Bochumer PT-Labor hergestellt und hinsichtlich seines Polarisationsverhaltens optimiert. Nach der Synthese aus den Elementen ${}^6\text{Lithium}$ und Deuterium liegt es in kristalliner Form vor, so dass die einzige Möglichkeit für die Dotierung mit paramagnetischen Zentren die durch Strahlenschädigung ist. Schon in vorangegangenen Arbeiten zum Polarisationsverhalten von ${}^6\text{LiD}$ hat sich herausgestellt, dass dieses in kritischem Maße von der Bestrahlungstemperatur abhängt [Cha88]. In einem umfangreichen Messprogramm aus wechselweisen Bestrahlungen kleiner Testproben mit $20 MeV$ -Elektronen am Bonner Einschussbeschleuniger LINAC und Polarisationsmessungen im Bochumer PT-Labor wurden die Bestrahlungsparameter optimiert ([Mei01], [Goe02]), bei denen schließlich das gesamte Material für das COMPASS-Target am Bonner LINAC bestrahlt wurde.

Im Rahmen der vorgenannten Arbeiten wurden systematische ESR-Untersuchungen zur Struktur der bei der Bestrahlung erzeugten paramagnetischen Zentren durchgeführt. Dabei konnten die Kristalldefekte als F-Zentren identifiziert werden, d. h. als an Deuteriumgitterplätzen lokalisierte Elektronen. Die ESR-Spektren weisen eine isotrope HFS mit dreizehn Linien auf, die von der Wechselwirkung mit den sechs nächsten ${}^6\text{Li}$ -Kernen ($2I + 1 = 13$) des kubisch flächenzentrierten ${}^6\text{LiD}$ -Gitters herrühren und von einer Gaußkurve eingehüllt werden. Dieses Ergebnis mit der isotropen HFS als alleiniger inhomogener Linienverbreiterung lässt die Interpretation zu, dass es sich bei den paramagnetischen Elektronen um reine s -Elektronen handelt. In diesem Fall ist auch bei höheren Feldern aufgrund der Kugelsymmetrie der s -Wellenfunktion eine identische ESR-Linienform und -breite zu erwarten.

Andererseits kann aufgrund der X-Band-Ergebnisse allein eine geringe, im X-Band nicht auflösbare g -Anisotropie – und damit eine geringfügige Abweichung von einer reinen s -Welle – nicht in letzter Konsequenz ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der bisherigen Messungen der ESR-Linienbreite bei hohen Feldern sind diesbezüglich sowohl wider-

²Strahlenresistenz bedeutet hier, dass das Polarisationsverhalten auch von hohen Teilchendosen nicht nennenswert beeinträchtigt wird.

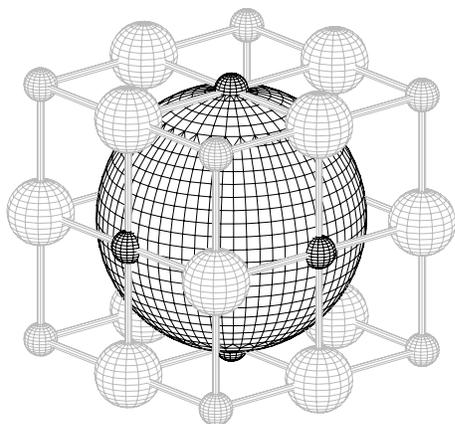


Abbildung 5.2: *F-Zentrum im ${}^6\text{LiD}$. Das paramagnetische Elektron steht in Kontaktwechselwirkung mit den nächsten sechs Lithium-Kernen des fcc-Gitters.*

sprüchlich als auch mit großen Unsicherheiten behaftet. So deutet eine am COMPASS-Target durchgeführte bolometrische ESR-Messung durchaus auf einen zusätzlichen, feldabhängigen Verbreiterungsmechanismus hin, während Frequenzkurven der Deuteronenpolarisation, die im Rahmen der Materialoptimierung ebenfalls bei 2.5 T aufgezeichnet wurden, praktisch exakt die Breite der ESR-Linie im X-Band aufweisen [Mei01]. Um diesen Sachverhalt zu klären, wurde das ${}^6\text{LiD}$ im V-Band spektroskopiert. Diese Messungen waren nur dadurch möglich, dass die F-Zentren im ${}^6\text{LiD}$ auf einer Zeitskala von einigen Stunden raumtemperaturstabil sind. So konnten auf dem Labortisch mit einem Skalpell dünne Plättchen ($\sim 0.5\text{ mm}$) des Materials von den vorliegenden Kristallen abgespalten werden, was unter flüssigem Stickstoff nicht möglich ist. Die Verwendung solch dünner Proben ist jedoch notwendig, da sich der Resonator ansonsten aufgrund der dielektrischen Eigenschaften des ${}^6\text{LiD}$ nicht abstimmen lässt. Allerdings ist die Dimensionierung der ${}^6\text{LiD}$ -Plättchen äußerst kritisch: bringt man zuviel Material in den Resonator ein, ist auch bei der Verwendung dünner Probenplättchen keine vernünftige Abstimmung möglich, hat man zuwenig Material im Resonator, ist das Signal-Rausch-Verhältnis trotz optimaler Abstimmung für eine aussagekräftige Messung zu schlecht.

Die Probe wurde mittig auf dem mit Teflonband abgedeckten Hohlspiegel positioniert. Wegen der besseren Sensitivität bei tiefen Temperaturen wurde die Messung im mit Stickstoff vorgekühlten und entleerten Kryostaten durchgeföhrt. Dazu wurde der ESR-Einsatz zunächst im Stickstoffdewar vorgeköhlt, wobei das Teflonband ein Aufschwimmen der Probe verhindert. Eine Temperaturabhängigkeit der ESR-Linienform des ${}^6\text{LiD}$ hat sich beim Vergleich von Messungen bei Raum- und Stickstofftemperatur nicht gezeigt.

Abb. 5.3 zeigt das ESR-Spektrum von ${}^6\text{LiD}$ bei 2.5 T . Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden dabei 26 einzelne Sweeps akkumuliert, wobei regelmäßig die Abstimmung des Systems anhand des integrierten Signals kontrolliert wurde (vgl. Abschnitt 4.2). Das Ergebnis der V-Band-Messung bestätigt die Annahme, dass das paramagnetische Elektron des F-Zentrums im ${}^6\text{LiD}$ durch eine reine s -Welle beschrieben werden kann: auch bei 2.5 T weist das ESR-Spektrum keinen Beitrag einer g -Anisotropie zur Linienform auf, sie ist vollständig durch die isotrope HFS wiedergegeben, von deren dreizehn Linien mit dem V-Band-Spektrometer elf aufgelöst werden. Die Linienbreite des Absorptionssignals ist mit

$$D = (1.80 \pm 0.01)\text{ mT}$$

exakt so groß wie im X-Band. Damit ist auch klargestellt, dass die um einen Faktor zwei

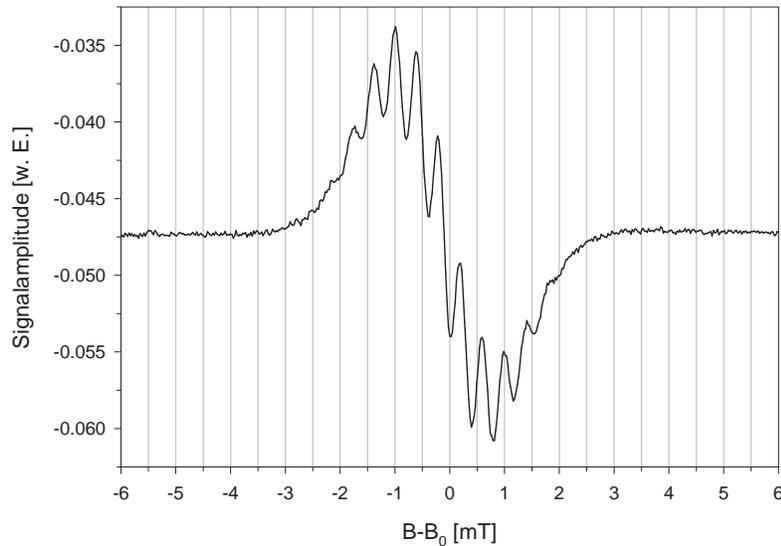


Abbildung 5.3: V-Band-Spektrum des ${}^6\text{LiD}$. Von den dreizehn HFS-Linien werden zwei aufgrund des eingeschränkten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht aufgelöst.

größere Linienbreite, die sich aus der bolometrischen ESR-Messung am hochpolarisierten Material des COMPASS-Targets ergab, nicht das Resultat einer im X-Band unaufgelösten, feldabhängigen inhomogenen Verbreiterung ist.

5.3 Ammoniak

In den 80er Jahren wurden zahlreiche Arbeiten zu den Präparationsmethoden und Polarisations-eigenschaften von sowohl protoniertem (NH_3) als auch deuteriertem (ND_3) Ammoniak durchgeführt (siehe z. B. [Mey84]). Das treibende Moment dabei war der Bedarf nach einem Targetmaterial mit hohem Gehalt an polarisierbaren Nukleonen und einer hohen Strahlenresistenz. Mit strahlendotiertem Ammoniak wird das ‘Standardmaterial’ Butanol hinsichtlich beider Kriterien übertroffen, im Falle der Strahlenresistenz sogar um eine Größenordnung³ [Mey88]. Zur Erzeugung der DNP-aktiven Radikale ($\dot{\text{N}}\text{H}_2$ bzw. $\dot{\text{N}}\text{D}_2$) haben sich im zunächst verflüssigten und dann langsam eingefrorenen Ammoniak zwei Methoden der Bestrahlung mit ionisierenden Teilchen als tauglich erwiesen: eine ‘warme’ Bestrahlung unter flüssigem Argon (90 K) in einer speziellen Bestrahlungsapparatur oder eine ‘kalte’ Bestrahlung bei 1 K. Diese kann auch durch den Teilchenstrahl direkt am Experiment erfolgen, wenn ein Strahl hoher Intensität zur Verfügung steht. Während nach einer warmen Bestrahlung⁴ im NH_3 die üblichen hohen Protonenpolarisationen von ca. 90 % unter nahezu allen Experimentbedingungen erreicht werden können, werden die besten Polarisationsergebnisse für die Deuteronen im ND_3 interessanterweise im warm vor-

³Allerdings liegt die Strahlenresistenz im Ammoniak ebenfalls etwa eine Größenordnung unter der des Lithiumdeuterids [Mey04].

⁴typischerweise im intensiven Elektronenstrahl

bestrahlten Material nach einer kalten Nachbestrahlung erreicht [Alt84]. Am Bonner Polarisierten Target wurde in einer so präparierten Probe bei $2.5 T$ und $200 mK$ eine maximale Deuteronenpolarisation von 44 % gemessen [Mey88]. Einhergehend mit der Veränderung der Polarisierungseigenschaften weitet sich die Frequenzkurve für die Deuteronenpolarisation während der kalten Nachbestrahlung um mehr als einen Faktor zwei auf. Dies ist auf signifikant andere Eigenschaften der bei tiefen Temperaturen erzeugten paramagnetischen Zentren zurückzuführen. Diese Eigenschaften wären in gezielten ESR-Studien an kalt bestrahltem Material, am besten mit ‘in situ’ ESR-Messungen während einer kalten Nachbestrahlung von warm vorbestrahltem Material, zu untersuchen.

Die bisherigen ESR-Messungen am Ammoniak wurden in warm bestrahltem $^{14}\text{NH}_3$, $^{14}\text{ND}_3$ und $^{15}\text{ND}_3$ im X-Band durchgeführt [Dos84]. Mit Hilfe dieser Messungen konnten die $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ - bzw. $\dot{\text{N}}\text{D}_2$ -Radikale als die DNP-aktiven Zentren identifiziert werden. Im X-Band sind deren ESR-Linien HFS-dominiert, die mittleren Hyperfeinkopplungskonstanten wurden aus den X-Band-Messungen zu

$$A_{14N} \approx 1.5 mT \quad A_H \approx 2.3 mT \quad A_D \approx 0.35 mT$$

bestimmt. Eine geringfügig zur Linienbreite beitragende g -Anisotropie konnte auf $\Delta g/\bar{g} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ beziffert werden [DeM98].

Durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten ESR-Messungen am Ammoniak im V-Band sollte experimentell geklärt werden, ob die Linienform bei $2.5 T$ ebenfalls durch die HFS dominiert wird, oder ob sich die geringe g -Anisotropie bei diesem Feld schon merklich verbreiternd auswirkt.

Wie das ^6LiD liegt auch das Targetmaterial Ammoniak in Form unregelmäßiger Kristalle mit Kantenlängen von ca. $1-4 mm$ vor. Anders als im ^6LiD sind die paramagnetischen Zentren im Ammoniak jedoch keineswegs raumtemperaturstabil. So gehen beispielsweise die $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ -Radikale bei $T = 117 K$ komplett verloren [Mey04], so dass das Material permanent unter flüssigem Stickstoff gehalten werden muss. Diese Tatsache macht das Präparieren dünner Kristallplättchen unmöglich, so dass die Messungen mit ausgesuchten (möglichst flachen) Exemplaren der vorliegenden Kristalle durchgeführt werden mussten. Diese wurden unter Flüssigstickstoff auf dem mit Teflonband abgedeckten Hohlspiegel positioniert. Die Spektren wurden im Heliumbetrieb des Kryostaten bei ca. $1 K$ aufgenommen. Die wesentlich einfachere – und auch messtechnisch günstigere⁵ – Methode der Messung im mit Stickstoff vorgekühlten und entleerten Kryostaten ist für die Ammoniakproben nicht anwendbar, da der Kryostat sich während der Messung erwärmt und unter Umständen in kürzerer Zeit als der benötigten Experimentierzeit⁶ den kritischen Temperaturbereich erreicht, in dem die Radikale verschwinden.

⁵da die ESR-Messung in Abwesenheit einer Kryoflüssigkeit stattfindet

⁶wegen der komplizierten Abstimmprozedur kann diese in der Größenordnung von Stunden liegen

5.3.1 NH₃

In Abb. 4.12 ist bereits das V-Band-Spektrum von ¹⁴NH₃ gezeigt. Bei einem Magnetfeldsweep von 60 mT sind neben der Zentrallinie des $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ -Radikals die zwei HFS-Linien des atomaren Wasserstoffs zu sehen, der bei der Bestrahlung erzeugt wird und von dem sich einige Atome auf Zwischengitterplätzen einlagern.

Eine detailliertere Betrachtung der $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ -Linie ermöglicht Abb. 5.4. Deutlich erkennbar ist das Fehlen der im X-Band gut aufgelösten HFS, die von der Wechselwirkung mit den zwei verbliebenen Wasserstoffkernen sowie dem Stickstoffkern herrührt. Sie wird durch das „Aufgehen“ der ESR-Linie infolge der Feldabhängigkeit der g-Anisotropie überdeckt. Die Linie zeigt die typische leicht asymmetrische Form einer von Verbreiterung aufgrund g-Anisotropie dominierten Linie für den Fall einer schwachen g-Anisotropie bzw. des Vorhandenseins eines weiteren Verbreiterungsmechanismus in ähnlicher Größenordnung (hier der HFS), so dass es nicht zur Ausbildung einer klaren Struktur kommt. Die Linienbreite (FWHM des integrierten Absorptionssignals) ist mit

$$D = (6.65 \pm 0.35) \text{ mT}$$

deutlich breiter als im X-Band, wo sie 4.2 mT beträgt [Dos84]. Der Übergang vom X- zum V-Band bedeutet also für die ESR-Linie des strahlendotierten NH₃ einen Übergang von der HFS zur g-Anisotropie als dem dominierenden Verbreiterungsmechanismus und eine damit verbundene Linienverbreiterung von fast 60 %.

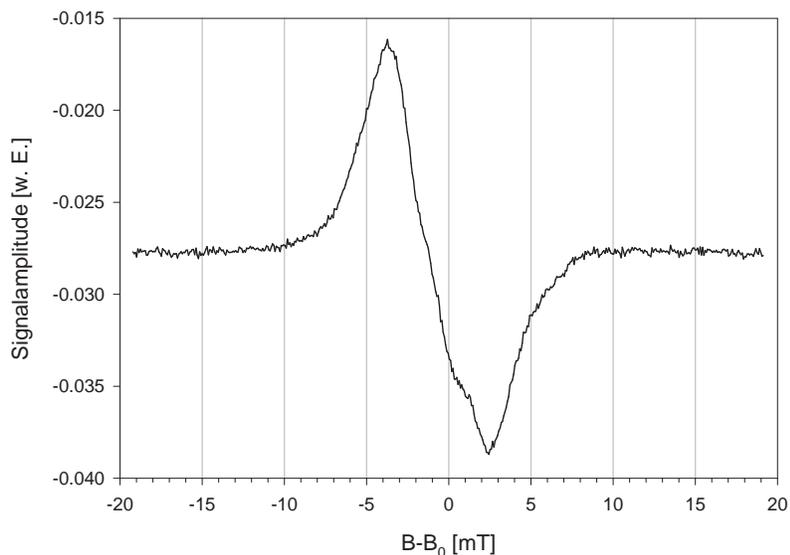


Abbildung 5.4: V-Band-Spektrum des $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ -Radikals im elektronenbestrahlten NH₃.

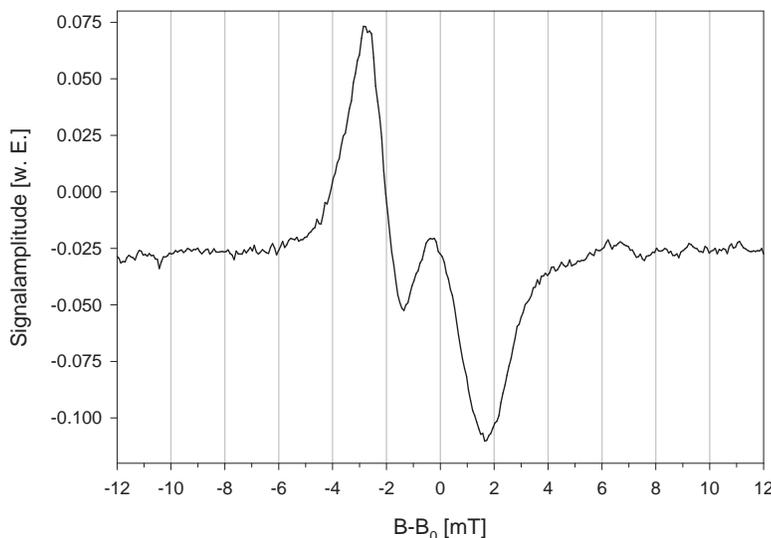


Abbildung 5.5: V-Band-Spektrum des $\dot{\text{N}}\text{D}_2$ -Radikals im elektronenbestrahlten $^{14}\text{ND}_3$.

5.3.2 ND_3

Die ESR-Messungen von $^{14}\text{ND}_3$ und $^{15}\text{ND}_3$ wurden in gleicher Weise wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben durchgeführt. Dabei hat sich das Abstimmverhalten des Resonators mit dem deuterierten Material als wesentlich empfindlicher bezüglich der Probengröße herausgestellt. Aufgrund der eingeschränkten Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Probengröße wurden die Messungen dadurch deutlich erschwert, was sich in der Qualität der Signale niederschlägt.

Abb. 5.5 zeigt das V-Band-Signal des $^{14}\dot{\text{N}}\text{D}_2$ -Radikals. Trotz der nicht optimalen Signalqualität ist klar erkennbar, dass auch hier die im X-Band gut auflösbare, recht komplizierte HFS, die aus der Überlagerung der Wechselwirkung mit dem Stickstoffkern und den Deuteronen entsteht, im V-Band nicht aufgelöst werden kann. Die Linienbreite (FWHM) von

$$D = (4.8 \pm 0.2) \text{ mT}$$

des $^{14}\dot{\text{N}}\text{D}_2$ -Radikals ist ebenfalls deutlich größer als im X-Band ($D = 3.8 \text{ mT}$ [Dos84]).

Beim $^{15}\text{ND}_3$ ist der Effekt der g-Anisotropie beim Übergang von 340 mT zu 2.5 T wesentlich geringer. Zwar wird auch hier die HFS im V-Band nicht mehr aufgelöst, sie ist aber als verwaschene Struktur im Signal noch sichtbar (s. Abb. 5.6). Dementsprechend wächst die Linienbreite weniger stark an: sie ergibt sich aus den gemessenen Spektren zu

$$D = (3.95 \pm 0.15) \text{ mT} ,$$

verglichen mit 3.6 mT im X-Band [Dos84]. Zu den Linienbreiten des Ammoniaks im V-Band ist anzumerken, dass die hier gemachten Angaben die Linienbreite tendenziell leicht überschätzen, und zwar in der Größenordnung der angegebenen Fehler. Der Grund hierfür sind geringe dispersive Signalanteile, die aufgrund der angesprochenen Abstimmungsproblematik nicht komplett unterdrückt werden konnten (vgl. Abb. 4.10).

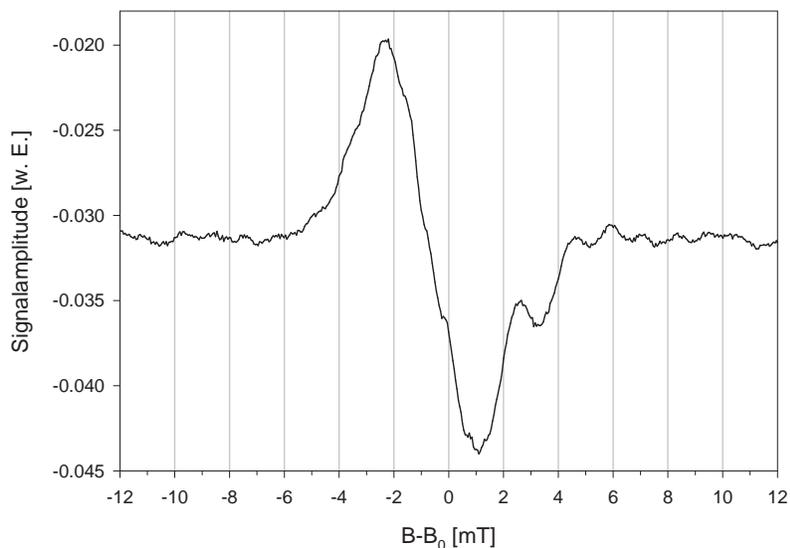


Abbildung 5.6: V-Band-Spektrum des $\dot{N}D_2$ -Radikals im elektronenbestrahlten $^{15}ND_3$.

Eine weitere Anmerkung betrifft die Strukturen in der Grundlinie bei den ND_3 -Messungen. Bei allen Messungen mit deuteriertem Material im Heliumbetrieb, wo die Probe nur lose auf dem Hohlspiegel platziert wurde, traten systematische Unregelmäßigkeiten der Grundlinie auf, also auch bei der Messung mit bestrahltem D-Butanol (s. Abschnitt 5.4.4). Form und Ausprägung dieser Strukturen variierten zwischen den verschiedenen Materialien. Auch bei Messungen der selben Probe in verschiedenen Resonanzdips waren Variationen dieser Strukturen zu beobachten, wobei sie sich jedoch zumindest qualitativ ähnelten. Bei ein und derselben Messung, also bei gleicher Abstimmung im gleichen Resonanzdip, blieben die Strukturen unverändert, so dass sie sich beim Akkumulieren mehrerer Messungen – wie das ESR-Signal – immer deutlicher aus dem Rauschen ausprägten. Am deutlichsten ist dies im rechten Seitenband der $^{15}ND_3$ -Linie zu erkennen. Hier kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass die auftretenden Strukturen zum ESR-Signal gehören, zumal auch die X-Band-Signale eine breite Seitenbandstruktur aufweisen.

Der Ursprung dieser „unsauberen“ Grundlinien konnte nicht abschließend geklärt werden. Als wahrscheinlich erscheint ein Einfluß höherer Moden, die im Falle einer nicht optimalen Abstimmung (d. h. im Falle eines nicht sehr scharfen und tiefen Resonanzdips) relativ zum Grundmode, der diesem Dip zugeordnet ist, weitaus geringer unterdrückt sind. Dieser Effekt würde zudem noch durch ein Verrutschen der Probe in Richtung Spiegelrand verstärkt, was für die bei den betreffenden Messungen lose auf dem Hohlspiegel platzierten Proben als nicht unwahrscheinlich erscheint.

Die Ergebnisse am deuterierten Ammoniak zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch hier beim Übergang vom X- zum V-Band der Beitrag der g-Anisotropie zur Linienform und -breite deutlich zunimmt. Im Falle des $^{14}ND_3$ nimmt die Linienbreite gegenüber der im X-Band um ca. 26 % zu und die HFS ist durch die Verbreiterung aufgrund der g-Anisotropie überdeckt. Beim $^{15}ND_3$ ist dieses Verhalten weniger stark ausgeprägt, die HFS ist hier noch ansatzweise zu erkennen und die Linienbreite wächst um ca. 10 %.

5.4 Butanol

Ende der 60er Jahre wurde Butanol von Borghini et al. als polarisierbares Targetmaterial etabliert. Seine großen Vorteile sind die Abwesenheit polarisierbarer Hintergrundkerne sowie seine gute Handhabbarkeit, da es bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt. Noch heute ist es das Standardmaterial für Präzisionsexperimente mit moderaten Strahlintensitäten, wo der Vorteil des fehlenden polarisierbaren Hintergrundes den Nachteil der nicht allzu hohen Strahlenresistenz sowie des recht geringen Dilutionfaktors übertrifft. Verwendet wird in der Regel das geradkettige n-Butanol, entweder in protonierter Form (H-Butanol C_4H_9OH) oder als deuterierte Variante (D-Butanol C_4D_9OD). Die zugehörigen Dilutionfaktoren betragen $f = 0.135$ (H-Butanol) und $f = 0.238$ (D-Butanol). Detaillierte Angaben zu den Materialeigenschaften finden sich in [Har02].

Das System der paramagnetischen Elektronen wird üblicherweise per chemischer Dotierung durch Beimischung geeigneter Radikale in das Material eingebracht. In der Vergangenheit haben sich als Standardradikale zwei Nitroxid-Radikale (Porphyrexid, TEMPO), bei denen das paramagnetische Elektron von einer ungesättigten Stickstoff-Sauerstoffbindung geliefert wird, sowie ein Cr(V)-Komplex (EHBA bzw. EDDBA) etabliert, bei dem das paramagnetische Elektron aus dem d -Orbital des Chroms stammt. In Abb. 5.7 ist die Struktur dieser Radikale dargestellt. Neben dem Cr(V)-Komplex ist neuerdings auch das TEMPO sowohl in protonierter als auch in deuterierter Form erhältlich [vdB04].

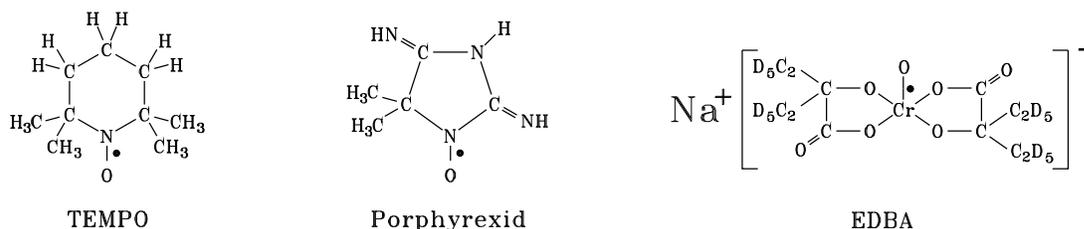


Abbildung 5.7: Die ‘Standardradikale’ für die Dotierung von Butanol. Der Punkt markiert den Ort des paramagnetischen Elektrons (aus [Har02]).

Mit dieser Dotierung lassen sich im H-Butanol hohe Protonenpolarisationen von 80 – 90 % im Dilutionkryostaten bei 2.5 T erreichen, die bei der Verwendung höherer Felder noch gesteigert werden können (siehe z. B. [Dut94]).

Ein völlig anderes Bild ergibt sich für die Deuteronenpolarisation: in Arbeiten zur Optimierung des SMC-Targets wurde im EDDBA-dotierten D-Butanol und D-Propandiol eine maximale Deuteronenpolarisation von über 40 % und um die 50 % bei 2.5 T gemessen⁷. Überraschenderweise nahm die Polarisation in beiden Materialien zu höheren Feldern hin drastisch ab und war bei $B = 5 T$ praktisch verschwunden [Tre90]. Angestoßen durch die Entdeckung dieser ‘anomalen’ Magnetfeldabhängigkeit im D-Butanol wurden im Bochumer PT-Labor entsprechende Untersuchungen unter Einbeziehung der Nitroxid-Radikale angestellt [Har02]. Dabei ergab sich ein ähnliches Bild: im EDDBA-dotierten D-Butanol wird

⁷Allerdings wurden solch hohe Polarisationenwerte im EDDBA-dotierten Material nur unter Frequenzmodulation der Mikrowellen erreicht [Ade99].

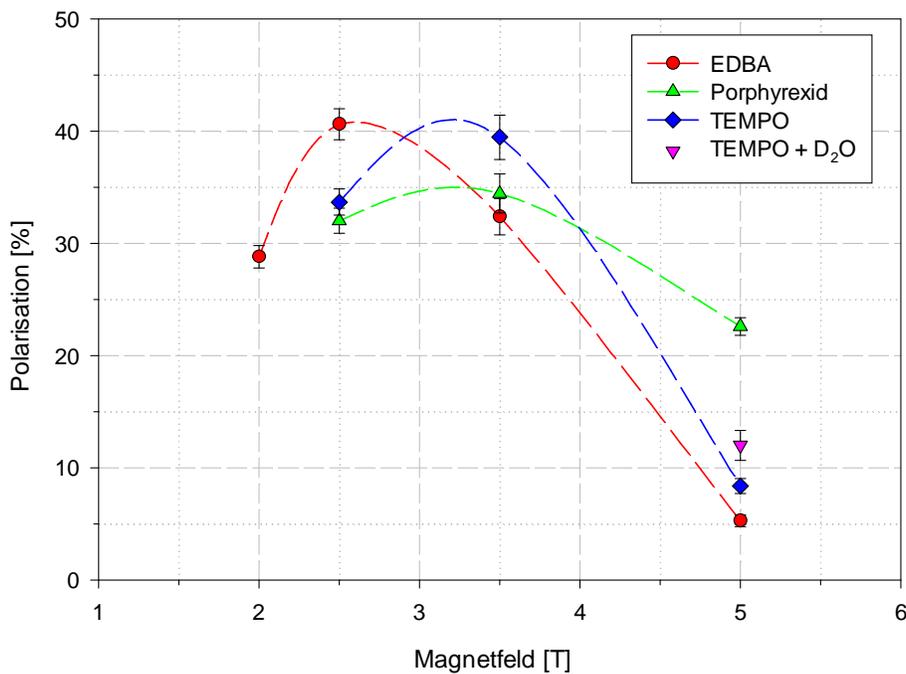


Abbildung 5.8: *Absolutbetrag der Deuteronenpolarisation in chemisch dotiertem D-Butanol als Funktion des Magnetfeldes. Ohne Frequenzmodulation der Mikrowellen beträgt die Maximalpolarisation bei 2.5 T im EDBA-dotierten D-Butanol 26.3 % [Har02].*

die maximale Polarisation bei etwa 2.5 T erreicht, im TEMPO- und Porphyrexid-dotierten Material offensichtlich bei Feldwerten von 3 – 3.5 T. Bei 5 T ist die Deuteronenpolarisation für alle drei Dotierungen bereits signifikant abgefallen (siehe Abb. 5.8).

Um ausschließen zu können, dass es sich bei dieser Anomalie in der Magnetfeldabhängigkeit der Deuteronenpolarisation um eine Materialeigenschaft handelt, wurde D-Butanol in [Har02] erstmalig strahlendotiert. Dies geschah an der Bestrahlungsapparatur am Bonner LINAC in dem Bestreben, einen anderen Radikaltyp direkt im Material, also ohne Zugabe einer Fremdschubstanz, zu erzeugen. Die Polarisationsergebnisse im strahlendotierten D-Butanol offenbarten nicht nur ein ‘normales’ Verhalten, nämlich eine mit steigendem Magnetfeld wachsende Deuteronenpolarisation, sondern auch die höchsten Polarisationswerte, die bis dato im D-Butanol erzielt wurden (–55 % bei 2.5 T, –71 % bei 5 T).

Somit konnte die Ursache für das anomale Polarisationsverhalten des chemisch dotierten D-Butanols nur noch in den Eigenschaften der chemischen Radikale gesucht werden, die das für die DNP verantwortliche Elektronensystem stellen. Dazu wurden gezielte Strukturuntersuchungen sowohl der durch Strahlenschädigung erzeugten paramagnetischen Zentren als auch der chemischen Radikale durchgeführt [Har02], [Goe02]. Als Ergebnis dieser Studien konnten die bei der Bestrahlung erzeugten Fehlstellen als Hydroxyalkyl-Radikale identifiziert werden, also als eine aufgebrochene Deuterium-Kohlenstoffbindung in direkter Nachbarschaft der Hydroxylgruppe des Moleküls (siehe Abb. 5.9).

Bei der Analyse der chemischen Radikale wurde besonderes Augenmerk auf den Beitrag der HFS und g-Anisotropie zur Linienbreite gerichtet und mit Hilfe von Simulationen der Spektren die in Tab. 5.1 angegebenen Werte für die Stärke der g-Anisotropie abgeschätzt.



Abbildung 5.9: Hydroxyalkyl-Radikal im D-Butanol. Das paramagnetische Elektron entstammt einer aufgebrochenen C-D-Bindung am Hydroxyl-Ende des Moleküls.

Diese Analysen erlauben die Schlussfolgerung, dass die ESR-Linienbreite, sowohl des chemisch dotierten als auch des bestrahlten D-Butanols, bei hohen Magnetfeldern von dem Beitrag der g-Anisotropie dominiert wird. Dies wurde durch entsprechende Simulationen für $B = 2.5 T$ bzw. $B = 5 T$ untermauert und bedeutet, dass die ESR-Linienbreite bei hohen

Feldern gemäß der Reihung in Tab. 5.1 abnimmt. Vergleicht man nun aufgrund dieser Erkenntnis die Ergebnisse für die Deuteronenpolarisation bei $5 T$ mit den Werten für die g-Anisotropie, wird folgende Korrelation offensichtlich: die maximal erreichbare Deuteronenpolarisation wächst mit abnehmender g-Anisotropie, d. h. nach dem eben gesagten mit abnehmender Linienbreite. Dies steht in qualitativer Übereinstimmung mit der Aussage der Spintemperaturtheorie (vgl. Abschnitt 2.3).

Radikal	FWHM	$\Delta g/\bar{g}$
EDBA	$2.1 mT$	$6.0 \cdot 10^{-3}$
TEMPO	$3.6 mT$	$3.85 \cdot 10^{-3}$
Porphyrexid	$2.5 mT$	$3.0 \cdot 10^{-3}$
Hydroxyalkyl	$1.3 mT$	$< 2 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5.1: X-Band-Linienbreiten und Stärke der g-Anisotropie im chemisch dotierten und bestrahlten D-Butanol. Werte für $\Delta g/\bar{g}$ aus [Goe02].

Als Konsequenz dieser Zusammenhänge wurde eine Dotierung mit speziellen Trityl-Radikalen getestet. Diese Radikale wurden von der Firma *GE Healthcare Bio-Sciences (Malmö, Schweden)* für die Anwendung in bildgebenden magnetischen Resonanzverfahren in der Medizin entwickelt und der Bochumer PT-Gruppe zu Testzwecken freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Ihr Aufbau zeichnet sich dadurch aus, dass das paramagnetische Elektron durch spinlose von spinbehafteten Kernen abgeschirmt und somit die Hyperfeinwechselwirkung als verbreiterndes Element in der ESR-Linie unterdrückt ist. Darüberhinaus resultiert aus der Symmetrie des Molekülaufbaus eine äußerst geringe g-Anisotropie, so dass die Trityl-Radikale insgesamt eine sehr schmale ESR-Linie aufweisen.

Die drei eingesetzten Trityl-Radikale OX063, Finland D36 und Finland H36 sind in Abb. 5.10 dargestellt. Die Struktur der verschiedenen Radikale ist weitgehend gleich, so unterscheidet sich das OX063 von den Finland-Radikalen nur dadurch, dass bei ihm anstelle der (CH_3) - bzw. (CD_3) -Gruppen (OH) -Gruppen eingebaut sind. Sowohl die protonierte als auch die deuterierte Variante des Finland-Radikals existiert jeweils noch in saurer bzw.

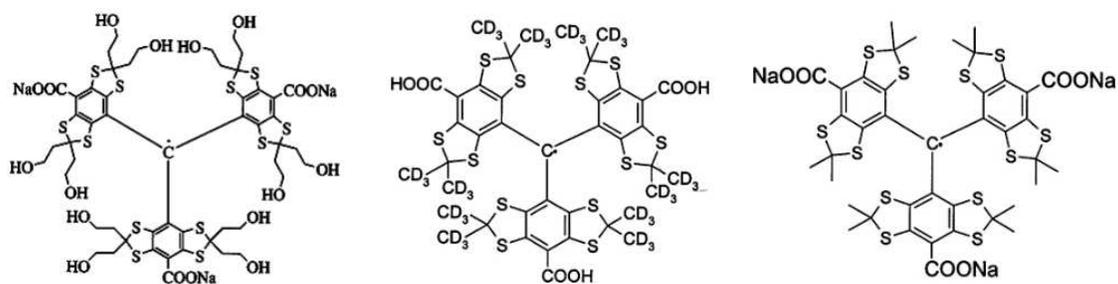


Abbildung 5.10: Struktur der drei untersuchten Trityl-Radikale. V. l. n. r.: OX063, Finland D36, Finland H36. Die einzelnen Radikale unterscheiden sich nur in verschiedenen eingebauten Atomen bzw. Molekülgruppen.

basischer Form. Bei der sauren Form sind die (COONa)-Gruppen durch (COOH)- oder (COOD)-Gruppen ersetzt, wodurch das Radikal auch in Lösungsmitteln mit geringerer Polarität als Propandiol, also z. B. Butanol, gelöst werden kann.

In den für die DNP relevanten Eigenschaften sind sich die Radikale aufgrund ihrer fast identischen Struktur sehr ähnlich. Dies zeigt sich auch in den ersten Polarisierungsergebnissen mit diesen Materialien: sowohl im mit OX063 dotierten D-Propandiol als auch im mit Finland D36 dotierten D-Butanol wurden Werte für die Deuteronenpolarisation von ca. 80 % erzielt [Goe04]. Diese bei 2.5 T erreichten Polarisationswerte sind die höchsten, die jemals in deuteriertem Material gemessen wurden.

Radikal	Molekulargewicht	Lösungsmittel	FWHM (X-Band)
OX063	1426.78 u	Propandiol	0.25 mT
Finland D36	1036.74 u	Butanol	0.25 mT
Finland H36	1066.46 u	Propandiol	0.27 mT

Tabelle 5.2: Einige wichtige Eigenschaften der untersuchten Trityl-Radikale.

Mit dem Verständnis der in diesem Abschnitt geschilderten Zusammenhänge und der neuen Dotierung mit den Trityl-Radikalen ist offensichtlich der Durchbruch auf dem Gebiet der Deuteronenpolarisation hin zu hohen Polarisationswerten gelungen, die nun in der Größenordnung der zuvor schon erreichten hohen Protonenpolarisationen liegen. Eine experimentelle Bestätigung des Zusammenhangs zwischen ESR-Linienbreite und erreichbarer Deuteronenpolarisation stand jedoch noch aus. Deshalb war es ein Hauptanliegen der vorliegenden Arbeit, die ESR-Linienbreiten des auf die verschiedenen Arten dotierten D-Butanols bei 2.5 T präzise zu bestimmen. Die diesbezüglichen Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Weiterführende Messungen zu eventuellen Temperaturabhängigkeiten der Linienform und Isotopie-Effekten hinsichtlich des Lösungsmittels finden sich im Anhang B.

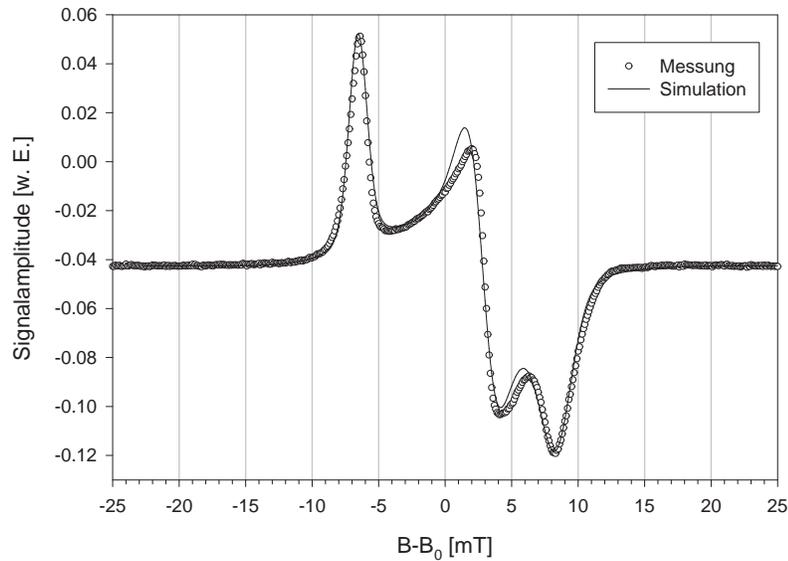


Abbildung 5.11: Gemessenes und simuliertes ESR-Spektrum von EDDBA-dotiertem D-Butanol bei 2.5 T.

5.4.1 EDDBA-dotiertes D-Butanol

Zur Bestimmung der V-Band-Linienbreite des mit EDDBA dotierten D-Butanols wurde eine Probe des von [Bül95] präparierten und 1995 im SMC-Experiment eingesetzten Targetmaterials verwendet. Dazu wurden einige Kügelchen des Materials aufgetaut, so dass ein Flüssigkeitsfilm auf den Hohlspiegel aufgebracht werden konnte, der dort durch langsames Eintauchen in Flüssigstickstoff wieder eingefroren wurde. Die Messung wurde dann nach Vorkühlen des ESR-Einsatzes im ebenfalls vorgekühlten, aber entleerten, Kryostaten durchgeführt.

Abb. 5.11 zeigt das V-Band-Spektrum von EDDBA-dotiertem D-Butanol. Die drei Einzelnien können anhand der sehr guten Übereinstimmung mit der Simulationsrechnung⁸, bei der keine HFS berücksichtigt wurde, eindeutig den drei Diagonalelementen des g-Tensors zugeordnet werden. Für die Stärke der g-Anisotropie ergibt sich aus der Anpassung

$$\frac{\Delta g}{\bar{g}} = (5.98 \pm 0.03) \cdot 10^{-3} \quad .$$

Die Linienbreite (FWHM des integrierten Signals) ist etwa um einen Faktor 6 größer als im X-Band und beträgt

$$D = (12.3 \pm 0.2) \text{ mT} \quad .$$

Die Verbreiterung der ESR-Linie beim Übergang vom X- zum V-Band korreliert fast linear mit dem Magnetfeld und bestätigt, dass die Linienbreite beim EDDBA bereits im X-Band fast ausschließlich von der g-Anisotropie herrührt.

⁸Hierzu wurde eine kommerzielle Software der Firma Bruker benutzt.

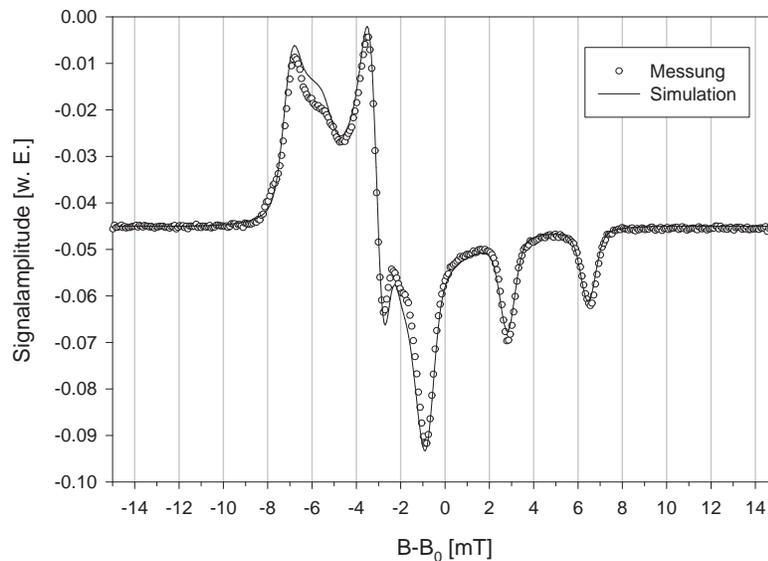


Abbildung 5.12: Gemessenes und simuliertes ESR-Spektrum von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei 2.5 T.

5.4.2 TEMPO-dotiertes D-Butanol

Die Messung am TEMPO-dotierten D-Butanol wurde – wie im Folgenden bei allen chemisch dotierten Proben – ebenfalls mit einem auf dem Hohlspiegel eingefrorenen Flüssigkeitsfilm in der beschriebenen Weise durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 5.12 dargestellt.

Sowohl HFS als auch g -Anisotropie tragen signifikant zur Linienform bei: die drei äquidistanten Linien in der rechten Hälfte des Spektrums stellen das Triplet der HFS mit dem Stickstoffkern dar. Die beiden Linien im positiven Teil des Spektrums gehören zu den Komponenten g_{xx} und g_{yy} , während die Linie zu g_{zz} in etwa mit der mittleren Linie des HFS-Triplets zusammenfällt.

Die sehr gute Anpassung an die Messdaten wurde mit den Hyperfeinkopplungskonstanten $A_{xx} = 0.67 \text{ mT}$, $A_{yy} = 0.69 \text{ mT}$ und $A_{zz} = 3.65 \text{ mT}$ sowie der relativen g -Anisotropie

$$\frac{\Delta g}{\bar{g}} = (3.61 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$$

erreicht. Die FWHM-Breite des TEMPO-Signals nimmt gegenüber dem X-Band um 46 % zu und beträgt im V-Band

$$D = (5.25 \pm 0.15) \text{ mT} \quad .$$

Der Grund für die – im Vergleich zum EDDBA – geringere Zunahme der Linienbreite beim Übergang von 340 mT zu 2.5 T ist die starke HFS im TEMPO, die schon bei geringen Feldern für eine große Linienbreite sorgt (vgl. Tab. 5.1).

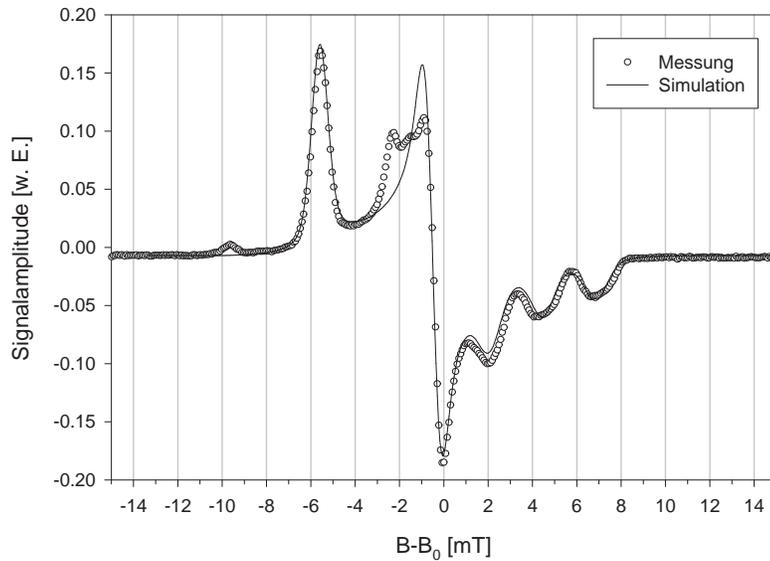


Abbildung 5.13: Gemessenes und simuliertes ESR-Spektrum von Porphyrexid-dotiertem D-Butanol bei 2.5 T.

5.4.3 Porphyrexid-dotiertes D-Butanol

Die Unterschiede im Molekulaufbau zwischen Porphyrexid und TEMPO sind zwar gering, aber signifikant. Dies äußert sich in den unterschiedlichen Elementen des Hyperfein- und g-Tensors. Im TEMPO dominiert die HFS mit dem Stickstoffkern in direkter Nachbarschaft des paramagnetischen Elektrons ganz klar, eine weitere, sehr schwache Hyperfeinwechselwirkung zeigt sich in der geringfügigen Abweichung der Simulation vom gemessenen Spektrum in der Flanke der zu g_{xx} gehörenden linken Linie (vgl. Abb. 5.12), die auch durch Variation von A_{xx} und A_{yy} nicht exakt angepasst werden konnte.

Beim Porphyrexid ist die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Stickstoffkern weniger stark ausgeprägt und die Wechselwirkung mit anderen Kernen im Molekül spielt eine größere Rolle. Das erschwert eine exakte Simulation des Porphyrexid-Spektrums deutlich. Bei der Anpassung an das gemessene Spektrum wurde deshalb großer Wert auf eine möglichst gute Übereinstimmung unter Berücksichtigung der g-Anisotropie und des Stickstoff-Tripletts der HFS gelegt und zusätzlich auftretende Hyperfeinwechselwirkungen ignoriert (siehe Abb. 5.13). Die der Simulation zugrundeliegenden HFS-Kopplungskonstanten sind $A_{xx} = A_{yy} = 0$ und $A_{zz} = 2.4 \text{ mT}$. Die g-Anisotropie, die sich aus der Anpassung ergibt, beträgt

$$\frac{\Delta g}{\bar{g}} = (4.01 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$$

und ist damit um 12 % größer als im TEMPO. Die Linienbreite (FWHM) konnte zu

$$D = (5.20 \pm 0.23) \text{ mT} \quad .$$

bestimmt werden und ist damit exakt doppelt so groß wie im X-Band. Vergleicht man die beiden Nitroxid-Radikale untereinander, bleibt festzuhalten, dass die ESR-Linie von Por-

phyrexid, die im X-Band aufgrund der geringeren HFS deutlich schmaler ist, beim Übergang zum V-Band weitaus stärker verbreitert wird als die von TEMPO. Dies wird bedingt durch die größere g -Anisotropie, die im X-Band bei beiden Radikalen nicht nennenswert zur Linienbreite beiträgt und deren feldabhängige Verbreiterung sich bei geringerer ‘Ausgangsbreite’ natürlich deutlich stärker niederschlägt. Die Kombination der verbreiternden Parameter HFS und g -Anisotropie führt dann im V-Band zu einer vergleichbaren Linienbreite der beiden Radikale.

5.4.4 Strahlendotiertes D-Butanol

Die Untersuchung der Temperaturstabilität der Hydroxyalkyl-Radikale im bestrahlten D-Butanol ergab, dass sie bei Temperaturen oberhalb 110 K rekombinieren [Har02]. Da ein Unterschreiten dieser Temperatur für die Dauer der Messung im vorgekühlten Kryostat, der sich in Abwesenheit einer Kryoflüssigkeit erwärmt, nicht gewährleistet werden kann, erfolgte die ESR-Messung dieses Materials wie in Abschnitt 5.3 beschrieben im ^4He -Verdampferbetrieb.

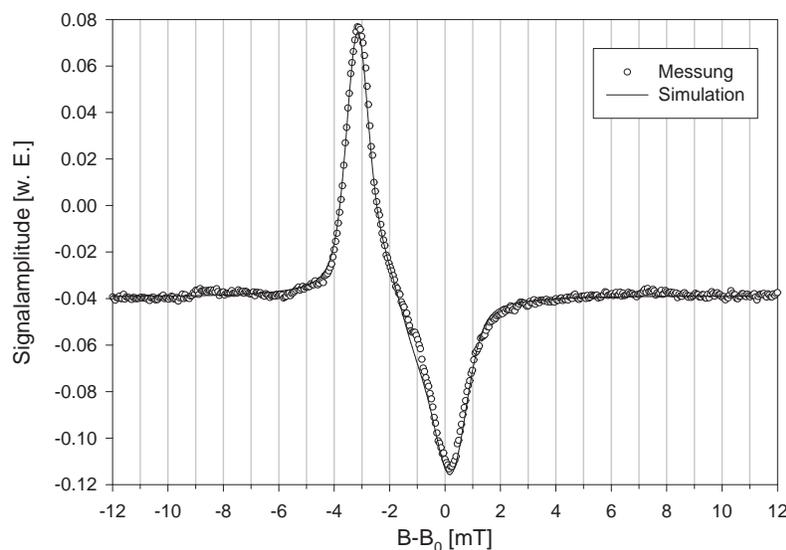


Abbildung 5.14: Gemessenes und simuliertes ESR-Spektrum von strahlendotiertem D-Butanol bei 2.5 T .

Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 5.14 gezeigt. Die nahezu optimale Anpassung wurde erreicht unter Vernachlässigung der im X-Band auflösbaren schwachen HFS⁹ nur durch Berücksichtigung einer g -Anisotropie von

$$\frac{\Delta g}{g} = (1.25 \pm 0.04) \cdot 10^{-3} \quad .$$

⁹Diese wurde ausschließlich in der für die Anpassung vorgegebenen Linienbreite berücksichtigt

Diese ist im Vergleich zu den in den vorangegangenen Abschnitten für die chemischen Radikale angegebenen Werten deutlich geringer, dominiert aber wegen einer ebenfalls sehr geringen HFS die ESR-Linie im bestrahlten D-Butanol bei $2.5 T$.

Die Linienbreite im V-Band schwankt für verschiedene Proben zwischen $2.9 mT$ und $3.3 mT$. Die Ursache hierfür ist vermutlich eine variierende Radikalkonzentration bei den bestrahlten Proben und damit einhergehend ein unterschiedlicher Beitrag der Dipolverbreiterung zur ESR-Linie. Da die Dipolverbreiterung im bestrahlten D-Butanol bei der standardmäßig verwendeten Radikalkonzentration von ca. $10^{19} e^-/cm^3$ bereits merklich zur Linienbreite beiträgt, zeigt sich anhand der X-Band-Messungen, die zur Strukturuntersuchung des bestrahlten Materials durchgeführt wurden: um die HFS auflösen zu können, mussten ‘schwach bestrahlte’ Proben mit ca. $10^{17} e^-/cm^3$ präpariert werden, da die HFS bei der Standardkonzentration bereits von der Dipolverbreiterung überdeckt wird [Goe02]. Vor diesem Hintergrund ist anzumerken, dass der aus den V-Band-Messungen ermittelte Wert von

$$D = (3.1 \pm 0.2) mT$$

die ‘tatsächliche’, d. h. auf die Eigenschaften des Hydroxyl-Radikals zurückzuführende, Linienbreite vermutlich geringfügig überschätzt. Ein Indiz hierfür ist auch die Tatsache, dass der Simulationssoftware für die Anpassung ein relativ hoher Wert für die Linienbreite vorgegeben werden musste, in die neben der unaufgelösten HFS eben auch eine möglicherweise auftretende Dipolverbreiterung eingeht.

Als Grund für die relativ große Unsicherheit in der Breitenbestimmung beim bestrahlten D-Butanol können allerdings auch die in Abschnitt 5.3 bereits diskutierten Schwierigkeiten der Messung im ^4He -Betrieb nicht ausgeschlossen werden.

5.4.5 Finland D36-dotiertes D-Butanol

Die Messungen am chemisch mit Finland D36 dotierten D-Butanol konnten nach der schon beschriebenen Vorkühlprozedur wieder mit einem auf dem Hohlspiegel eingefrorenen Flüssigkeitsfilm vorgenommen werden.

Die Form der in Abb. 5.15 gezeigten ESR-Linie des Finland D36 zeigt das erwartete Verhalten: auch bei $2.5 T$ ist die Linie sehr schmal, die geringe g-Anisotropie äußert sich nicht in einer aufgelösten Substruktur, sondern nur in der Asymmetrie der Linie. Die Simulation, welche die Messdaten wiederum sehr gut beschreibt, liefert für die relative g-Anisotropie den Wert

$$\frac{\Delta g}{g} = (5.04 \pm 0.05) \cdot 10^{-4} \quad .$$

Die Linienbreite als FWHM des integrierten Signals ergibt sich aus den Messungen im V-Band zu

$$D = (1.28 \pm 0.03) mT \quad .$$

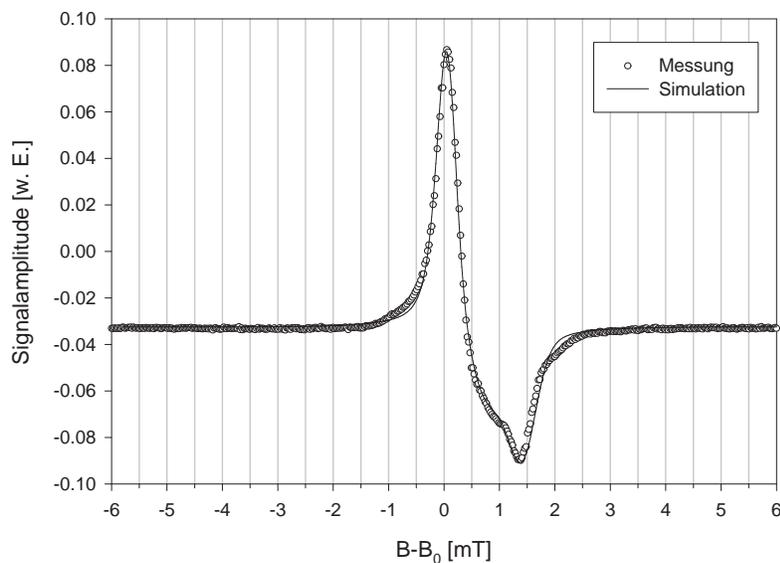


Abbildung 5.15: Gemessenes und simuliertes ESR-Spektrum von Finland D36-dotiertem D-Butanol bei 2.5 T.

5.5 Propandiol

Mit einem nur unwesentlich geringeren Dilutionfaktor als Butanol steht Propandiol als alternatives Targetmaterial zur Verfügung, insbesondere für die Dotierung mit chemischen Radikalen, die ein Lösungsmittel mit höherer Polarität als Butanol erfordern. Dies trifft – wie eingangs des vorhergehenden Abschnitts bereits erwähnt – auf die beiden in basischer Form vorliegenden Trityl-Radikale OX063 und Finland H36 zu. Neben den Messungen zur Bestimmung der Linienbreite und der relativen g -Anisotropie dieser Radikale analog zu den vorangegangenen Unterabschnitten im deuterierten Material wurden auch vergleichende Messungen an H- und D-Propandiol bei ungefähr Flüssigstickstofftemperatur und $T = 1\text{ K}$ durchgeführt. Anhand der Ergebnisse dieser Messungen konnten sowohl eine Temperatur- als auch eine Isotopenabhängigkeit bezüglich des Lösungsmittels der ESR-Linienform für die Trityl-Radikale ausgeschlossen werden (siehe Anhang B).

5.5.1 Dotierung mit Finland H36

Das Ergebnis der ESR-Messung an einer mit Finland H36 dotierten D-Propandiolprobe bei etwa 77 K ist in Abb. 5.16 dargestellt.

Im Gegensatz zum Finland D36 führt die g -Anisotropie im Finland H36 zu einer aufgelösten Struktur in der ESR-Linie. Die Simulation beschreibt die Messung auch hier sehr zufriedenstellend, die geringfügige Abweichung im Bereich der Doppelstruktur der Linie ist vermutlich auf eine nicht perfekt ‘absorptive’ Phasenlage zwischen Mess- und Referenz-

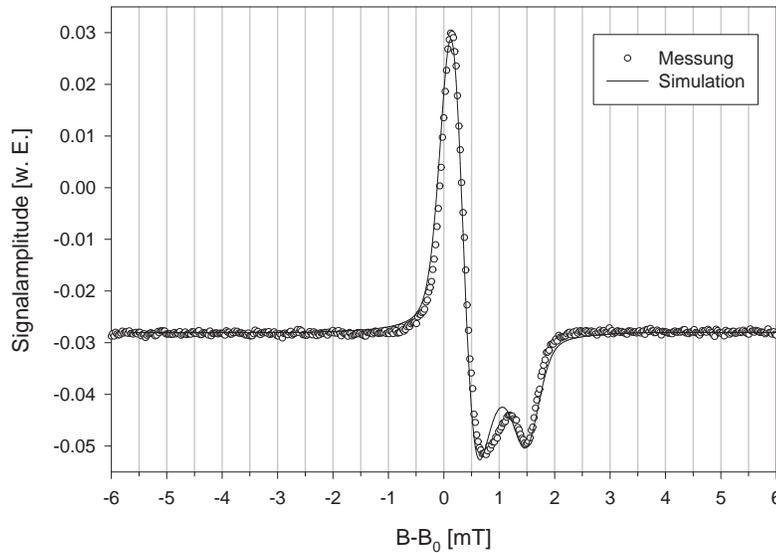


Abbildung 5.16: Gemessenes und simuliertes ESR-Spektrum von Finland H36-dotiertem D-Propandiol bei 2.5 T.

signal zurückzuführen¹⁰. Der aus der Anpassung gewonnene Wert für die g-Anisotropie ist mit

$$\frac{\Delta g}{\bar{g}} = (4.74 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$$

geringfügig kleiner als im Finland D36. Übereinstimmend hiermit fällt auch die Linienbreite mit

$$D = (0.97 \pm 0.04) \text{ mT}$$

etwas geringer aus. Während jedoch die g-Anisotropie gegenüber dem Finland D36 nur um 6 % kleiner ist, verhält sich der Unterschied in der Linienbreite mit 24 % hierzu überproportional. Dies verdeutlicht die Schwierigkeit beim Vergleich von g-Anisotropien und Linienbreiten: zum Einen ist die Definition der Linienbreite über den Wert des FWHM zwar ein objektives, aber aufgrund der Auswirkungen der Substrukturen im integrierten Signal kein im strengen Sinne quantitativ heranzuziehendes Kriterium. Zum Anderen korreliert die Breite der ESR-Linie nur dann linear mit der g-Anisotropie, wenn einzig und allein diese hierzu beiträgt.

5.5.2 Dotierung mit OX063

Abb. 5.17 zeigt die ESR-Linie von OX063 in D-Propandiol bei 2.5 T. Auch hier konnte mit dem simulierten Spektrum eine sehr gute Anpassung an die Messdaten erreicht werden.

¹⁰Inbesondere bei den Messungen im ⁴He-Betrieb hat sich gezeigt, dass die Form dieser Doppellinie sehr sensitiv bzgl. der Phasenlage ist.

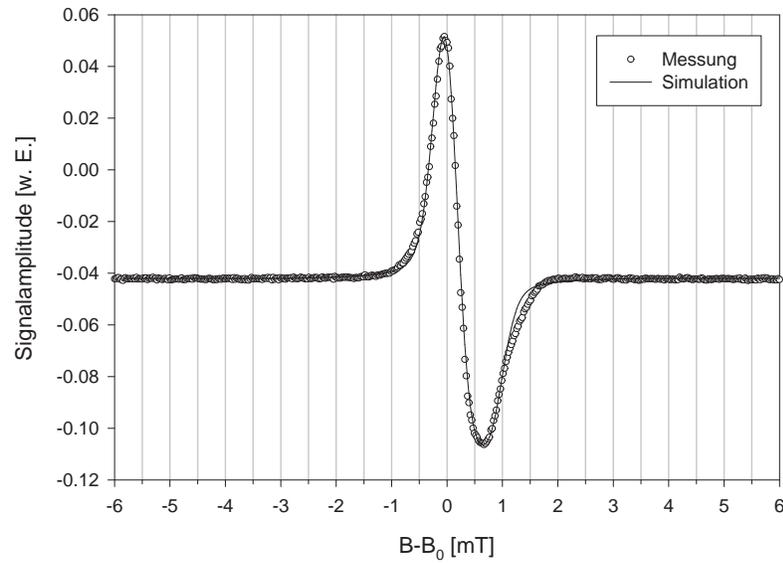


Abbildung 5.17: Gemessenes und simuliertes ESR-Spektrum von OX063-dotiertem D-Propandiol bei 2.5 T.

Die leichte Überhöhung, die besonders im rechten Fuß der Linie zu erkennen ist, kann auf eine Hyperfeinwechselwirkung mit dem natürlichen 1 %-igen Anteil des Kohlenstoffisotops ^{13}C zurückgeführt werden. Die zu

$$\frac{\Delta g}{\bar{g}} = (2.75 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$$

bestimmte relative g-Anisotropie ist nochmals deutlich geringer als in den Finland-Radikalen und bedingt mit

$$D = (0.86 \pm 0.03) \text{ mT}$$

die geringste Linienbreite aller im Rahmen der vorliegenden Arbeit vermessenen Materialien bzw. Radikale.

5.6 Diskussion der Ergebnisse für die deuterierten Targetmaterialien

Die ESR-Linienbreite der deuterierten Targetmaterialien bei $2.5 T$ variiert um mehr als eine Größenordnung, von $0.86 mT$ im OX063-dotierten D-Propandiol bis $12.3 mT$ im EDBA-dotierten D-Butanol. Dabei korreliert die Linienbreite mit der Stärke der g-Anisotropie des jeweiligen Radikals¹¹, die auch in den Fällen, wo sie nicht den dominanten Verbreiterungsmechanismus darstellt (TEMPO, Porphyrexid, $\dot{N}D_2$), einen signifikanten Beitrag zur Linienbreite leistet. Die Ausnahme hiervon besteht im F-Zentrum des strahlendotierten 6LiD , dessen ESR-Linie rein HFS-verbreitert ist. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tab. 5.3 zusammengestellt. Aus den Spektren des deuterierten Ammoniaks konnte kein exakter Wert für die g-Anisotropie ermittelt werden. Die Zunahme der Linienbreite gegenüber der im X-Band, welche durch die HFS dominiert wird, erlaubt jedoch eine grobe Abschätzung auf $\Delta g/\bar{g} \approx 2 \dots 3 \cdot 10^{-3}$.

Die Kenntnis dieses Zusammenhangs zwischen g-Anisotropie und V-Band-Linienbreite erlangt aber erst dann die volle Bedeutung für die Forschung an den deuterierten Targetmaterialien bzw. für ihre Optimierung hinsichtlich hoher Deuteronenpolarisationen, wenn man die zweite aus Tab. 5.3 ablesbare Korrelation berücksichtigt, nämlich die zwischen ESR-Linienbreite und erreichbarer Deuteronenpolarisation. Es ist klar erkennbar, dass diese mit abnehmender Linienbreite zunimmt, was qualitativ in völligem Einklang mit der Vorhersage der Spintemperaturtheorie steht (vgl. Abschnitt 2.3), falls man die Linienbreiten und Polarisationswerte des TEMPO- und Porphyrexid-dotierten D-Butanols als gleich ansieht.

Um die in Tab. 5.3 angeführten experimentellen Ergebnisse in Beziehung zur Spintemperaturtheorie zu setzen, ist in Abb. 5.18 die maximale Deuteronenpolarisation gegen die ESR-Linienbreite aufgetragen. Die durchgezogene Kurve gibt die durch die Spintemperaturtheorie vorgegebene obere Grenze für die Deuteronenpolarisation an (vgl. Gl. (2.34). Hier wurde das Verhältnis der elektronischen Zeeman- zur dipolaren Relaxationszeit $\sqrt{\delta} = \sqrt{t_Z/t_D} = 1$ gesetzt. Die gestrichelte Kurve entspricht der Brillouin-Funktion (2.33) mit $\sqrt{\delta(1+f)} = 3.5$. Mit Berücksichtigung der Leckrelaxation der Kerne, also der Berücksichtigung aller Relaxationsprozesse, welche nicht durch die Ankopplung des Kern-Zeeman- an das elektronische Dipolreservoir erfasst werden, sowie dem Zulassen von $\sqrt{\delta} > 1$ liefert die Spintemperaturtheorie eine zumindest qualitativ recht gute Beschreibung der Messdaten.

Die Gründe für die Abweichungen einzelner Messpunkte hiervon sind in der unterschiedlich guten Erfüllung der für die Gültigkeit der Spintemperaturtheorie – insbesondere im Bereich tiefer Temperaturen – notwendigen Annahmen zu suchen. Zudem wurden die Messdaten bei verschiedenen Polarisationsexperimenten – teilweise sogar in verschiedenen Apparaturen – gewonnen, also keinesfalls unter identischen Bedingungen. Den theoretischen Kurven dagegen liegt z. B. eine einheitliche Gittertemperatur von $T_L = 200 mK$ zugrunde. Darüberhinaus spielen materialspezifische Eigenschaften¹² eine große Rolle.

¹¹Abgesehen vom Porphyrexid, bei dem die Kombination aus geringerer HFS und größerer g-Anisotropie im Vergleich zum TEMPO in einer etwas geringeren Linienbreite resultiert.

¹²wie der hier ebenfalls für alle Materialien als einheitlich angenommene Faktor $\sqrt{\delta(1+f)}$

Material	Radikal	$\Delta g/\bar{g}$ [10^{-3}]	$FWHM$ [mT]	$P_{D,max}$ [%]
D-Butanol	EDBA	5.98 ± 0.03	12.30 ± 0.20	26
D-Butanol	TEMPO	3.61 ± 0.13	5.25 ± 0.15	34
D-Butanol	Porphyrexid	4.01 ± 0.15	5.20 ± 0.23	32
$^{14}\text{ND}_3$	$^{14}\text{ND}_2$	$\approx 2 \dots 3$	4.80 ± 0.20	44
$^{15}\text{ND}_3$	$^{15}\text{ND}_2$	$\approx 2 \dots 3$	3.95 ± 0.15	-
D-Butanol	Hydroxyalkyl	1.25 ± 0.04	3.10 ± 0.20	55
^6LiD	F-Zentrum	0.0	1.80 ± 0.01	57
D-Butanol	Finland D36	0.50 ± 0.01	1.28 ± 0.03	79
D-Propandiol	Finland H36	0.47 ± 0.01	0.97 ± 0.04	-
D-Propandiol	OX063	0.28 ± 0.01	0.86 ± 0.03	81

Tabelle 5.3: Stärke der g -Anisotropie, ESR-Linienbreite und maximal erreichte Deuteronenpolarisation der deuterierten Targetmaterialien bei 2.5 T. Dabei ist aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den übrigen Ergebnissen der in [Har02] ohne Frequenzmodulation der Mikrowellen erreichte Polarisationswert für das EDBA-dotierte D-Butanol angegeben. Die Reihung in der Tabelle wurde nach abnehmender Linienbreite vorgenommen.

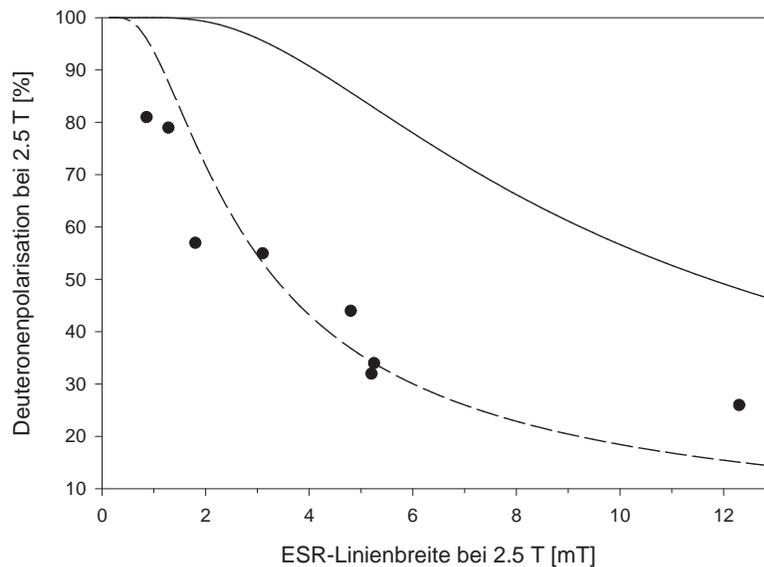


Abbildung 5.18: Maximale Deuteronenpolarisation als Funktion der ESR-Linienbreite. Die durchgezogene Kurve entspricht der oberen theoretischen Grenze für die Deuteronenpolarisation, die gestrichelte Kurve der Vorhersage der Spintemperaturtheorie unter Berücksichtigung der Leckrelaxation der Kerne (s. Text). Die Fehlerbalken, sowohl für die Polarisationswerte als auch für die Linienbreite, liegen in der Größenordnung der Messpunkte und wurden daher weggelassen.

So ist z. B. das recht deutliche Unterschreiten der ‘theoretisch möglichen’ Deuteronenpolarisation im ${}^6\text{LiD}$ vermutlich auf eine behinderte Spindiffusion zurückzuführen, mittels derer sich die Nukleonenpolarisation im Material zwischen den paramagnetischen Zentren via Dipol-Dipol-Wechselwirkung ausbreitet. Dies würde bedeuten, dass in direkter Umgebung des F-Zentrums die Nukleonen vollständig polarisiert sind, diese Polarisation aber nicht ‘abfließen’ kann, was eine verminderte, über die gesamte Probe gemittelte, Nettopolarisation zu Folge hätte.

Auffallend ist auch der im Verhältnis zur ESR-Linienbreite überhöhte Wert für die Deuteronenpolarisation im EDDBA-dotierten D-Butanol, der durch Frequenzmodulation der Mikrowellen sogar noch auf überproportional hohe Werte von 40 – 50 % gesteigert werden kann. Eine phänomenologische Erklärung dieses Sachverhaltes wird in [Har02] gegeben, eine exakte theoretische Begründung dieses Effektes steht jedoch noch aus.

Angesichts des möglichen Auftretens solch materialspezifischer und im Einzelnen nicht quantifizierbarer Effekte ist klar, dass die Spintemperaturtheorie – auch bei für die Polarisationsbedingungen bekannter ESR-Linienbreite – keine quantitativ exakten Polarisationsprognosen leisten kann. Auf der anderen Seite bedeutet die aus Abb. 5.18 ersichtliche qualitative Übereinstimmung des Zusammenhangs zwischen Linienbreite und Maximalpolarisation mit der Vorhersage der Spintemperaturtheorie eine experimentelle Bestätigung des in den zitierten jüngeren Bochumer Arbeiten verfolgten Ansatzes, die Deuteronenpolarisation durch Verwenden von paramagnetischen Zentren mit minimalen ESR-Linienbreiten zu steigern.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die Elektronenspinresonanzspektroskopie hat in den letzten Jahren im Bereich des Polarisierten Targets immer mehr an Bedeutung gewonnen, da es mit ihrer Hilfe möglich ist, die für die dynamische Nukleonenpolarisation verantwortlichen paramagnetischen Zentren zu studieren. Neben Messungen der Konzentration, Temperatur- und Langzeitstabilität der Radikale kann sie insbesondere in der Targetmaterialforschung wertvolle Erkenntnisse für die Optimierung der Materialien hinsichtlich hoher Nukleonenpolarisationen liefern. Hierfür ist die Messung der ESR-Linienbreite und die Bestimmung der diese bedingenden Verbreiterungsmechanismen maßgeblich.

Die bisherigen Ergebnisse wurden an X-Band-Spektrometern, d. h. bei Mikrowellenfrequenzen von etwa 9.5 GHz und zugehörigen Magnetfeldern von etwa 340 mT gewonnen, also weit entfernt von den Magnetfeldstärken, wie sie für die DNP erforderlich sind (2.5 T und mehr). Aufgrund der Tatsache, dass die ESR-Linienbreite in den meisten Fällen sowohl von der magnetfeldunabhängigen Hyperfeinstruktur als auch von der feldabhängigen g -Anisotropie bestimmt wird, ist die Extrapolation der Ergebnisse um fast eine Größenordnung auf der Magnetfeldskala hin zu realistischen DNP-Bedingungen problematisch und nur dann mit zufriedenstellender Genauigkeit möglich, wenn die HFS- und g -Tensorelemente bekannt sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb ein V-Band-Spektrometer ($\nu = 70\text{ GHz}$ entsprechend $B = 2.5\text{ T}$) in die im Bochumer PT-Labor vorhandene Polarisationsapparatur, bestehend aus einem ^4He -Verdampferkryostaten und einem normalleitenden 2.5 T -C-Magneten, implementiert. Hierfür wurde ein Fabry-Pérot-ähnlicher semikonfokaler Mikrowellenresonator entwickelt, der präzise ESR-Messungen an den makroskopischen Targetmaterialproben trotz des bei diesen Frequenzen geringen Verhältnisses der Wellenlänge zur Probenausdehnung erlaubt.

Mit dem in Kapitel 4 beschriebenen V-Band-Spektrometer war es erstmalig möglich, die ESR-Linien der verschiedenen Targetmaterialien unter Polarisationsbedingungen zu studieren und die Linienbreiten bei 2.5 T exakt zu bestimmen. Bei den durchgeführten Messungen wurde das Hauptaugenmerk auf die deuterierten Targetmaterialien gerichtet. Anders als im Falle der protonierten Materialien, in denen standardmäßig hohe Protonenpolarisationen von über 80% erreicht werden, konnten vergleichbare Deuteronenpolarisationen bei 2.5 T erst in letzter Zeit durch Dotierung mit für das Polarisierte Target neuartigen

Trityl-Radikalen realisiert werden. Die Richtung für die Optimierung der Polarisierungseigenschaften wird dabei durch die Spintemperaturtheorie vorgegeben: in ihrer Vorhersage für die maximal erreichbare Nukleonenpolarisation ist das Argument der entsprechenden Brillouin-Funktion proportional zum magnetischen Moment der Nukleonen und umgekehrt proportional zur ESR-Linienbreite der DNP-relevanten paramagnetischen Elektronen. Im Falle der Deuteronen, deren magnetisches Moment um den Faktor 6.5 kleiner ist als das der Protonen, bietet damit die Verringerung der ESR-Linienbreite durch die Wahl geeigneter paramagnetischer Zentren den Ansatz zur Steigerung der erreichbaren Polarisationswerte. Mit den gemessenen ESR-Linienbreiten der deuterierten Targetmaterialien bei 2.5 T und den bekannten experimentell erreichten Maximalpolarisationen konnte diese Vorhersage der Spintemperaturtheorie im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals experimentell bestätigt werden. Es zeigt sich aber auch, dass aufgrund der teilweise recht restriktiven Annahmen, die für die Anwendbarkeit der Spintemperaturtheorie bei tiefen Temperaturen gemacht werden müssen, deren Vorhersagen für die erreichbaren Polarisationswerte nur qualitativer Natur sein können.

Aufgrund dieser Erkenntnisse bietet das V-Band-Spektrometer die Möglichkeit, bei zukünftigen Entwicklungen neuartiger Targetmaterialien deren DNP-Tauglichkeit durch Bestimmung der ESR-Linienbreite zu beurteilen. Nach einer solchen ‘Vorauswahl’ könnten die wesentlich zeitaufwändigeren Polarisierungsexperimente auf die hinsichtlich des Erreichens hoher Polarisationswerte vielversprechenden Materialien beschränkt werden.

Eine sinnvolle Weiterentwicklung des Spektrometers besteht in der Konzeption einer Probenhalterung, welche die Resonanzeigenschaften des Resonators nicht wesentlich beeinträchtigt. Damit wären präzisere Messungen an Materialien wie dem strahlendotierten D-Butanol und Ammoniak möglich, welche nicht als Flüssigkeit auf den Hohlspiegel des Resonators aufgebracht und dann eingefroren werden können und welche aufgrund der geringen Temperaturstabilität ihrer Radikale eine Messung im Heliumbetrieb des Kryostaten erforderlich machen. Durch wiederholte präzise Tieftemperatur-ESR-Messungen während der Bestrahlung mit einer radioaktiven Quelle, wie sie schon für Polarisationsuntersuchungen an bestrahltem Wasserstoffdeuterid in dem ^4He -Kryostaten durchgeführt wurde [Rad03], könnte dann z. B. auch die Ursache für die bei einer Tieftemperatur-Nachbestrahlung im Ammoniak auftretende Änderung der Polarisierungseigenschaften untersucht werden.

Anhang A

Zur Theorie des semikonfokalen Resonators

In der Originalarbeit [KL66], an welche sich die folgenden Abschnitte anlehnen, werden die charakteristischen Größen von Spiegelresonatoren aus dem Ansatz einer ebenen Welle mit gaußförmigem Intensitätsprofil gewonnen. Dazu wird zunächst die Fundamentallösung der Wellengleichung (Grundmode) abgeleitet, bevor in der allgemeinen Lösung höhere Moden berücksichtigt werden. Mit Hilfe der Lösung für eine fortschreitende Welle ergeben sich dann die Eigenschaften der Resonatormoden aus der Forderung nach Selbstkonsistenz der Feldverteilung.

A.1 Lösung der Wellengleichung für den Grundmode

Die Wellengleichung für eine ebene Welle periodischer Zeitabhängigkeit lautet (mit der Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$)

$$\nabla^2 u + k^2 u = 0 \quad . \quad (\text{A.1})$$

Betrachtet man eine in z -Richtung fortschreitende Welle und fasst die Abweichungen (z. B. nichtuniforme Intensitätsverteilung, Strahlaufweitung, Krümmung der Phasenfläche) der betrachteten von einer idealen ebenen Welle in einer Funktion $\psi(x, y, z)$ zusammen, kann die Lösung mit

$$u = \psi(x, y, z) e^{-ikz} \quad (\text{A.2})$$

angegeben werden. Einsetzen ergibt:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - 2ik \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad , \quad (\text{A.3})$$

wenn man annimmt, dass ψ so langsam mit z variiert, dass $\partial^2 \psi / \partial z^2 = 0$ gilt. Als Lösung ergibt sich dann

$$\psi = e^{-i(P + \frac{k}{2q} r^2)} \quad \text{mit } r^2 = x^2 + y^2 \quad . \quad (\text{A.4})$$

Dabei ist $P(z)$ eine komplexe Phasenverschiebung und $q(z)$ ein komplexer Strahlparameter, welcher die Gauß'sche Variation des Strahlprofils mit dem Abstand r von der optischen

Achse sowie die Krümmung der Phasenfläche beschreibt. Einsetzen von (A.4) in (A.3) und Sortieren nach gleichen Potenzen in r ergibt

$$\frac{dq}{dz} = 1 \quad \text{sowie} \quad \frac{dP}{dz} = -\frac{i}{q} \quad . \quad (\text{A.5})$$

Integration der linken Gleichung ergibt die einfache Beziehung

$$q_2 = q_1 + z \quad (\text{A.6})$$

zwischen den Strahlparametern q_1 in der Einfallsebene und q_2 in der Ausgangsebene im Abstand z . Definiert man

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{R} - i \frac{\lambda}{\pi w^2} \quad , \quad (\text{A.7})$$

so ist $R(z)$ der Krümmungsradius der Wellenfront, welche die Achse bei z schneidet und der Strahlradius $w(z)$ ein Maß für den Abfall der Intensitätsamplitude mit dem Abstand zur Achse. Die Strahltaile ist durch den minimalen Strahldurchmesser $2w_0$ definiert. Zudem ist hier die Phasenfront planar (s. Abb. 4.5). Zählt man z von der Strahltaile an, sind die Gleichungen für die Entwicklung der Strahlparameter von besonders einfacher Form. Der komplexe Strahlparameter q ist hier rein imaginär,

$$q_0 = i \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad , \quad (\text{A.8})$$

und im Abstand z ist

$$q = q_0 + z = i \frac{\pi w_0^2}{\lambda} + z \quad . \quad (\text{A.9})$$

Aus Gl. (A.7) und (A.9) ergeben sich die Real- und Imaginärteile zu

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right) \quad (\text{A.10})$$

$$R(z) = z \left(1 + \left(\frac{\pi w_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right) \quad . \quad (\text{A.11})$$

Die Strahlcontour des Grundmodes (fundamentalen Gauß'schen Strahls) ist eine Hyperbel, deren Asymptote zur z -Achse den Winkel

$$\Theta = \frac{\lambda}{\pi w_0} \quad (\text{A.12})$$

einnimmt (Fernfeld-Beugungswinkel). Teilt man Gl. (A.11) durch Gl. (A.10), erhält man

$$\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} = \frac{\pi w^2}{\lambda R} \quad (\text{A.13})$$

und kann w_0 und z durch w und R ausdrücken:

$$w_0^2 = \frac{w^2}{1 + \left(\frac{\pi w^2}{\lambda R} \right)^2} \quad \text{sowie} \quad z = \frac{R}{1 + \left(\frac{\lambda R}{\pi w^2} \right)^2} \quad (\text{A.14})$$

Um die Lösung (A.2) explizit angeben zu können, muss nun noch die komplexe Phasenverschiebung berechnet werden. Mit Gl. (A.5) und (A.9) ist

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{i}{q} = -\frac{i}{z + i\frac{\pi w_0^2}{\lambda}} \quad . \quad (\text{A.15})$$

Die Integration ergibt

$$iP(z) = -i \arctan\left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2}\right) + \ln \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2}\right)^2} \quad . \quad (\text{A.16})$$

Der Realteil $\phi = \arctan(\lambda z/\pi w_0^2)$ beschreibt die Phasenverschiebung zwischen dem Gauß'schen Strahl und einer idealen ebenen Welle. Der Imaginärteil ergibt einen Amplitudenfaktor w_0/w , der den Intensitätsabfall auf der Achse durch die Strahlaufweitung beschreibt. Die Lösung für den Gauß'schen Grundmode lautet damit

$$u(r, z) = \frac{w_0}{w} \exp\left[-i(kz - \phi) - r^2\left(\frac{1}{w^2} + \frac{ik}{2R}\right)\right] \quad . \quad (\text{A.17})$$

A.2 Höhere Moden

Den Grundmode (A.17) zeichnet aus, dass sein Intensitätsprofil in jedem Strahlquerschnitt gaußförmig ist und dass sich bei der Ausbreitung nur der Durchmesser dieser Verteilung ändert. Es gibt aber noch andere Lösungen von Gl. (A.3), die einen vollständigen orthogonalen Satz von Funktionen bilden und nach denen jede beliebige Verteilung monochromatischer Strahlung entwickelt werden kann.

A.2.1 Kartesische Koordinaten

In kartesischen Koordinaten bietet sich eine Testlösung der Form

$$\psi = g\left(\frac{x}{w}\right) \cdot h\left(\frac{y}{w}\right) \exp\left[-i\left(P + \frac{k}{2q}(x^2 + y^2)\right)\right] \quad (\text{A.18})$$

an, wobei $g = g(x, z)$ und $h = h(y, z)$ reell seien. Diese beschreibt Moden, deren Intensitätsmuster mit dem Durchmesser $2w(z)$ eines Gauß'schen Strahls skalieren. Einsetzen in Gl. (A.3) ergibt Differentialgleichungen der Form

$$\frac{d^2 H_m}{dx^2} - 2x \frac{dH_m}{dx} + 2m H_m = 0 \quad , \quad (\text{A.19})$$

also die Differentialgleichungen der Hermite-Polynome. Gl. (A.19) ist erfüllt, falls

$$g \cdot h = H_m\left(\sqrt{2}\frac{x}{w}\right) H_n\left(\sqrt{2}\frac{y}{w}\right) \quad (\text{A.20})$$

mit den transversalen Modenzahlen m und n . Das Intensitätsmuster im Querschnitt höherer Moden wird also durch ein Produkt aus Hermite- und Gauß-Funktionen beschrieben. Dabei geht für alle Moden derselbe Skalenparameter $w(z)$ ein. Auch die Krümmung der

Phasenfläche, beschrieben durch $R(z)$, ist für alle Moden gleich. Die Phasenverschiebung ϕ dagegen ist eine Funktion der Modenzahlen,

$$\phi(m, n, z) = (m + n + 1) \arctan\left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2}\right) \quad , \quad (\text{A.21})$$

was bedeutet, dass die Phasengeschwindigkeit mit steigender Modenzahl wächst. Im Hinblick auf Resonatormoden heißt dies, dass verschiedene Moden unterschiedliche Resonanzfrequenzen besitzen.

A.2.2 Zylindrische Koordinaten

Fabry-Pérot- oder Freiraumresonatoren werden oftmals in Zylindergeometrie ausgelegt. Dies trifft insbesondere für den im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Resonator zu. In diesem Fall testet man die Lösung

$$\psi = g\left(\frac{r}{w}\right) \exp\left[-i\left(P + \frac{k}{2q}r^2 + l\phi\right)\right] \quad , \quad (\text{A.22})$$

welche zu Differentialgleichungen der Form

$$x \frac{d^2 L_p^l}{dx^2} + (l + 1 - x) \frac{dL_p^l}{dx} + pL_p^l = 0 \quad (\text{A.23})$$

für die generalisierten Laguerre-Polynome L_p^l führt. Die Lösungsbedingung lautet hier

$$g = \left(\sqrt{2} \frac{r}{w}\right)^l \cdot L_p^l\left(2 \frac{r^2}{w^2}\right) \quad (\text{A.24})$$

mit den radialen und azimuthalen Modenzahlen p und l . Auch bei zylindrischer Geometrie sind die Strahlparameter $w(z)$ und $R(z)$ für alle Moden gleich, während die Phasenverschiebung wieder eine Funktion der Modenzahlen ist:

$$\phi(p, l, z) = (2p + l + 1) \arctan\left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2}\right) \quad (\text{A.25})$$

A.3 Resonatormoden

Zur Ableitung der charakteristischen Größen von Moden in Resonatoren wird zunächst ein Resonator betrachtet, der aus zwei sphärischen Spiegeln mit gleichem Krümmungsradius R , und damit auch gleichen Brennweiten $f = R/2$, im Abstand d besteht. Das optische Äquivalent hiervon ist eine Anordnung von vier idealen dünnen Konvexlinsen mit gleicher Brennweite f , ebenfalls jeweils im Abstand d (s. Abb. A.1). Der komplexe Strahlparameter q gehorcht beim Durchgang einer oben beschriebenen Welle durch eine solche Linse der Abbildungsgleichung

$$\frac{1}{q_2} = \frac{1}{q_1} - \frac{1}{f} \quad . \quad (\text{A.26})$$

Ist q_1 der Strahlparameter direkt hinter der ersten Linse, so ist der Strahlparameter q_2 direkt hinter der zweiten Linse, welche sich im Abstand d von der ersten befindet, gegeben durch

$$\frac{1}{q_2} = \frac{1}{q_1 + d} - \frac{1}{f} \quad . \quad (\text{A.27})$$

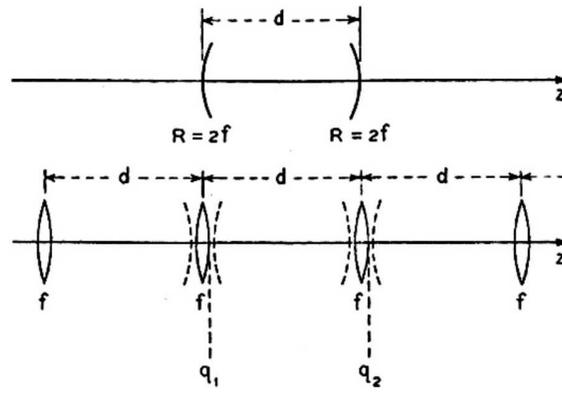


Abbildung A.1: Resonator aus zwei Hohlspiegeln mit gleichem Krümmungsradius und äquivalente Anordnung dünner Linsen (aus [KL66]).

Unter einem Resonatormode versteht man eine selbstkonsistente Feldkonfiguration, d. h. eine solche, für welche die Strahlparameter bei einem kompletten Umlauf erhalten bleiben. Für die betrachtete symmetrische Spiegelkonfiguration genügt die Betrachtung eines halben Umlaufs, d. h. des Durchgangs durch zwei der vier Linsen. Mit $q_1 = q_2 = q$ erhält man nach einigen Umformungen und geschicktem Erweitern die quadratische Gleichung

$$\frac{1}{q^2} + \frac{1}{fq} + \frac{1}{fd} = 0 \quad . \quad (\text{A.28})$$

Diese hat die Lösung

$$\frac{1}{q} = -\frac{1}{2f} \mp i \sqrt{\frac{1}{fd} - \frac{1}{4f^2}} \quad . \quad (\text{A.29})$$

Durch Vergleich mit der Definition (A.7) und mit $R = 2f$ erhält man hieraus die Beziehung

$$w^2 = \frac{\lambda R}{\pi} \sqrt{\frac{d}{2R - d}} \quad (\text{A.30})$$

für den Strahlradius. Die Beziehung für die Strahltaile, die sich in der Mitte zwischen den Spiegeln befindet, ergibt sich dann aus Gl. (A.13) mit $z = d/2$ zu

$$w_0^2 = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{d(2R - d)} \quad . \quad (\text{A.31})$$

Es bleibt festzuhalten, dass die Krümmung der Phasenfläche gleich dem Krümmungsradius R der Hohlspiegel ist und dass die Strahlparameter R und w unabhängig von der Modenzahl – und damit für alle Moden gleich – sind.

Die Resonanzfrequenz ergibt sich aus der Bedingung, dass die Phasenverschiebung von einem Spiegel zum nächsten ein Vielfaches von π beträgt. Mit der Phase (A.21) in der Lösung (A.17) lautet diese Bedingung

$$kd - 2(m + n + 1) \arctan\left(\frac{\lambda d}{2\pi w_0^2}\right) = \pi(q + 1) \quad , \quad (\text{A.32})$$

wobei q hier die Zahl der Knoten der stehenden Welle bezeichnet (die Zahl der halben Wellenlängen ist $q + 1$)¹. Mit der Beat-Frequenz² $\nu_0 = c/2d$ ($c =$ Lichtgeschwindigkeit) ergibt sich hieraus die Resonanzbedingung

$$\frac{\nu}{\nu_0} = (q + 1) + \frac{1}{\pi}(m + n + 1) \arccos \left(1 - \frac{d}{R} \right) . \quad (\text{A.33})$$

Der Übergang von kartesischen zu zylindrischen Koordinaten kann in einfacher Weise durch die Ersetzung

$$(m + n + 1) \longrightarrow (2p + l + 1) \quad (\text{A.34})$$

vollzogen werden.

Konfokaler Resonator

Ist der Spiegelabstand $d = R$, so fallen die Brennpunkte der beiden Spiegel zusammen (konfokale Spiegelanordnung) und die obigen Beziehungen werden besonders einfach:

$$w^2 = \frac{\lambda R}{\pi} \quad (\text{A.35})$$

$$w_0^2 = \frac{\lambda R}{2\pi} \quad (\text{A.36})$$

$$\frac{\nu}{\nu_0} = (q + 1) + \frac{1}{2}(m + n + 1) . \quad (\text{A.37})$$

Allgemein: $R_1 \neq R_2$

Der Allgemeinfall ungleicher Krümmungsradien wird analog zum oben betrachteten Spezialfall gleicher Radien behandelt. Die Beziehungen für die Strahlradien auf den Spiegeln lauten dann

$$w_1^4 = \left(\frac{\lambda R_1}{\pi} \right)^2 \frac{R_2 - d}{R_1 - d} \frac{d}{R_1 + R_2 - d} \quad (\text{A.38})$$

$$w_2^4 = \left(\frac{\lambda R_2}{\pi} \right)^2 \frac{R_1 - d}{R_2 - d} \frac{d}{R_1 + R_2 - d} . \quad (\text{A.39})$$

Die Strahltaile kann innerhalb oder außerhalb des Resonators liegen und ergibt sich zu

$$w_0^4 = \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^2 \frac{d(R_1 - d)(R_2 - d)(R_1 + R_2 - d)}{(R_1 + R_2 - 2d)^2} . \quad (\text{A.40})$$

Die Abstände t_1 und t_2 zwischen der Strahltaile und dem jeweiligen Spiegel sind gegeben durch

$$t_1 = \frac{d(R_2 - d)}{R_1 + R_2 - 2d} \quad \text{sowie} \quad t_2 = \frac{d(R_1 - d)}{R_1 + R_2 - 2d} . \quad (\text{A.41})$$

In der Resonanzbedingung müssen die unterschiedlichen Krümmungsradien im Argument des Arcuskosinus berücksichtigt werden, so dass sich diese für den allgemeinen Fall schreibt als

$$\frac{\nu}{\nu_0} = (q + 1) + \frac{1}{\pi}(m + n + 1) \arccos \sqrt{\left(1 - \frac{d}{R_1} \right) \left(1 - \frac{d}{R_2} \right)} . \quad (\text{A.42})$$

¹Das in der Resonanzbedingung auftretende q bezeichnet immer die longitudinale Modenzahl und ist nicht mit dem komplexen Strahlparameter zu verwechseln.

²Frequenzabstand aufeinanderfolgender Resonanzen.

Semikonfokaler Resonator

Der semikonfokale unterscheidet sich vom konfokalen Resonator, bei dem die Brennpunkte der beiden Spiegel in der Resonatormitte zusammenfallen, lediglich dadurch, dass eine Resonatorhälfte durch einen Planspiegel in der Brennebene ersetzt wird. Der Strahlradius auf dem Hohlspiegel und die Strahltaille auf dem Planspiegel sind dann identisch zu den Beziehungen (A.36) und (A.37).

Will man auch den Bereich der nicht exakt erfüllten semikonfokalen Bedingung $R = 2d$ erfassen, ersetzt man in Gl. (A.30) $d/2$ durch d und erhält daraus

$$w^2 = \frac{\lambda R}{\pi} \sqrt{\frac{d}{R-d}} \quad (\text{A.43})$$

$$w_0^2 = \frac{\lambda}{\pi} \sqrt{d(R-d)} \quad , \quad (\text{A.44})$$

also die in Abschnitt 4.4 angegebenen Beziehungen (4.2) und (4.2) für Strahlradius und -taille.

Die Resonanzbedingung für den semikonfokalen Resonator ergibt sich aus dem Allgemeinfall (A.42) mit $R_1 = R$ und $R_2 \rightarrow \infty$ zu

$$\frac{\nu}{\nu_0} = (q+1) + \frac{1}{\pi} (m+n+1) \arccos \sqrt{1 - \frac{d}{R}} \quad . \quad (\text{A.45})$$

Hieraus erhält man mit Hilfe der Beziehung $\arccos u = 1/2 \arccos(2u^2 - 1)$ mit der Substitution $u = \sqrt{1 - d/R}$, so dass $2u^2 - 1 = 1 - 2d/R$ und zusätzlicher Berücksichtigung der Zylindergeometrie des Resonators durch $(m+n+1) \rightarrow (2p+l+1)$ die Beziehung (4.3).

Es ist zu bemerken, dass die obigen Beziehungen ohne Berücksichtigung von Beugungseffekten, also für Resonatoren mit unendlicher Apertur, abgeleitet wurden. Für den Fall der kontinuierlichen Mikrowelleneinkopplung, wie sie im ESR-Spektrometer erfolgt, sind die Beugungsverluste an sich auch nicht von Interesse. Die Berücksichtigung von Beugung, also die Betrachtung von Spiegeln mit endlichen Querschnitten, führt auf Integralgleichungen, deren exakte analytische Lösung nur schwer bzw. nicht möglich ist. Entscheidend für die Anwendbarkeit der oben abgeleiteten Beziehungen ist, dass approximative analytische Lösungen für die Felder in den hier betrachteten sphärischen Spiegelresonatoren ebenfalls Hermite-Gauß-Funktionen für rechteckige und Laguerre-Gauß-Funktionen für kreisförmige Spiegel endlicher Apertur ergeben.

Anhang B

Weitere ESR-Messungen bei 2.5 T

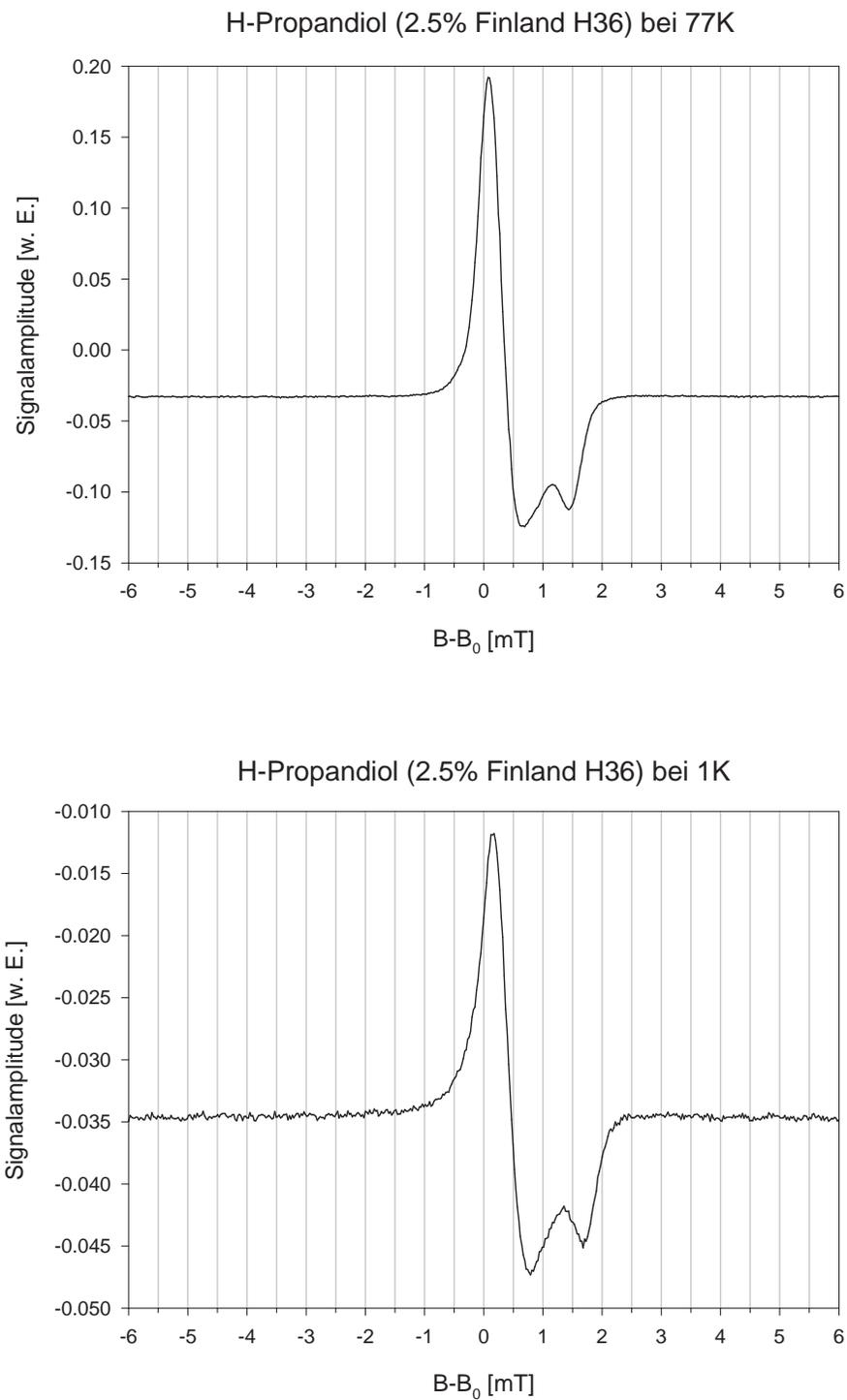


Abbildung B.1: ESR-Spektren von Finland H36-dotiertem H-Propandiol im V-Band bei $T=77\text{ K}$ (oben) und $T=1\text{ K}$ (unten). Die Linie zeigt keine signifikante Formveränderung beim Übergang zu tiefen Temperaturen.

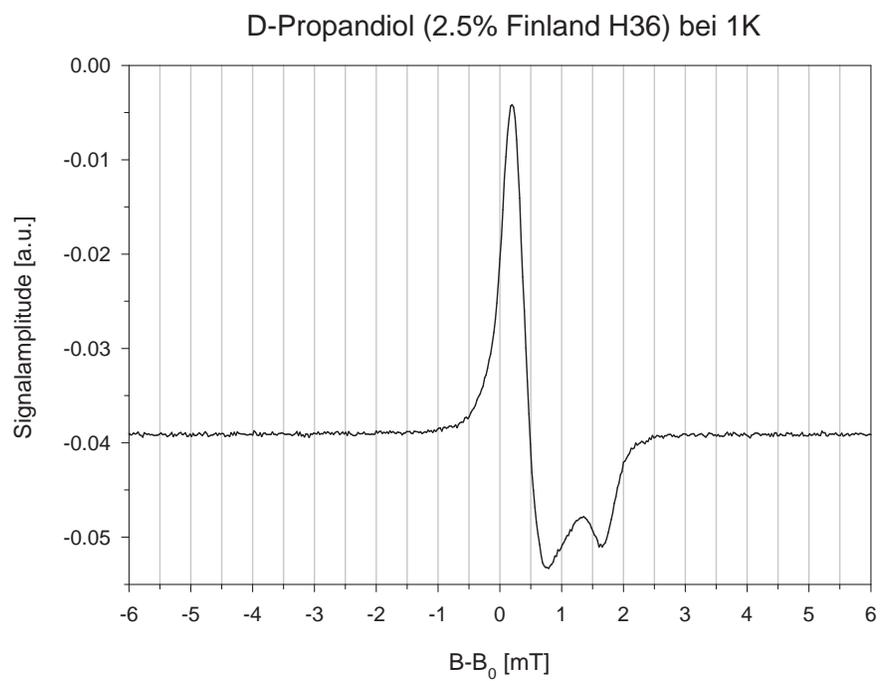
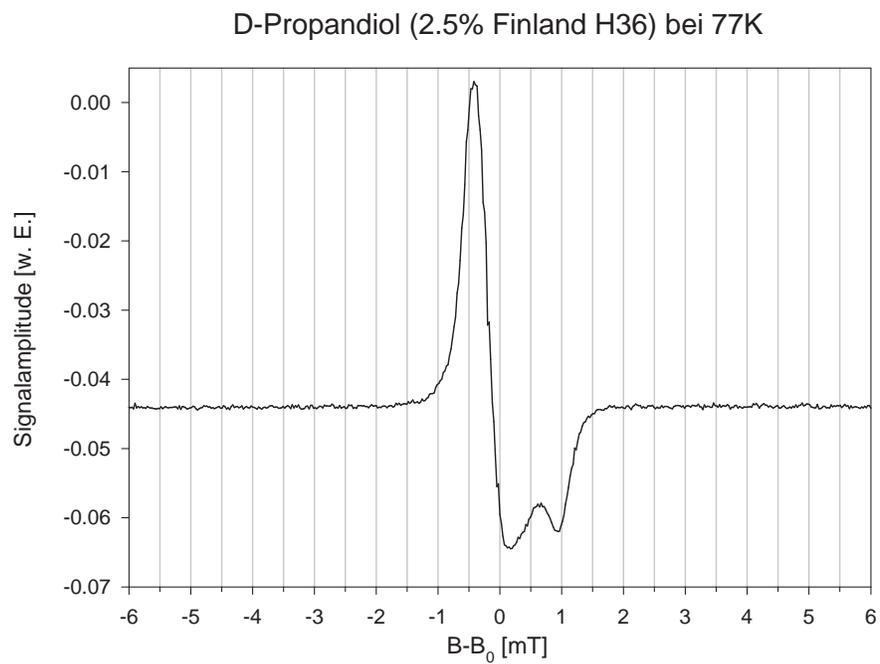


Abbildung B.2: Finland H36-dotiertes D-Propandiol. Auch hier zeigt sich kein Temperatureffekt. Ein Isotopie-Effekt hinsichtlich des verwendeten (protonierten oder deuterierten) Lösungsmittels kann aufgrund des Vergleichs mit Abb. B.1 ebenfalls ausgeschlossen werden.

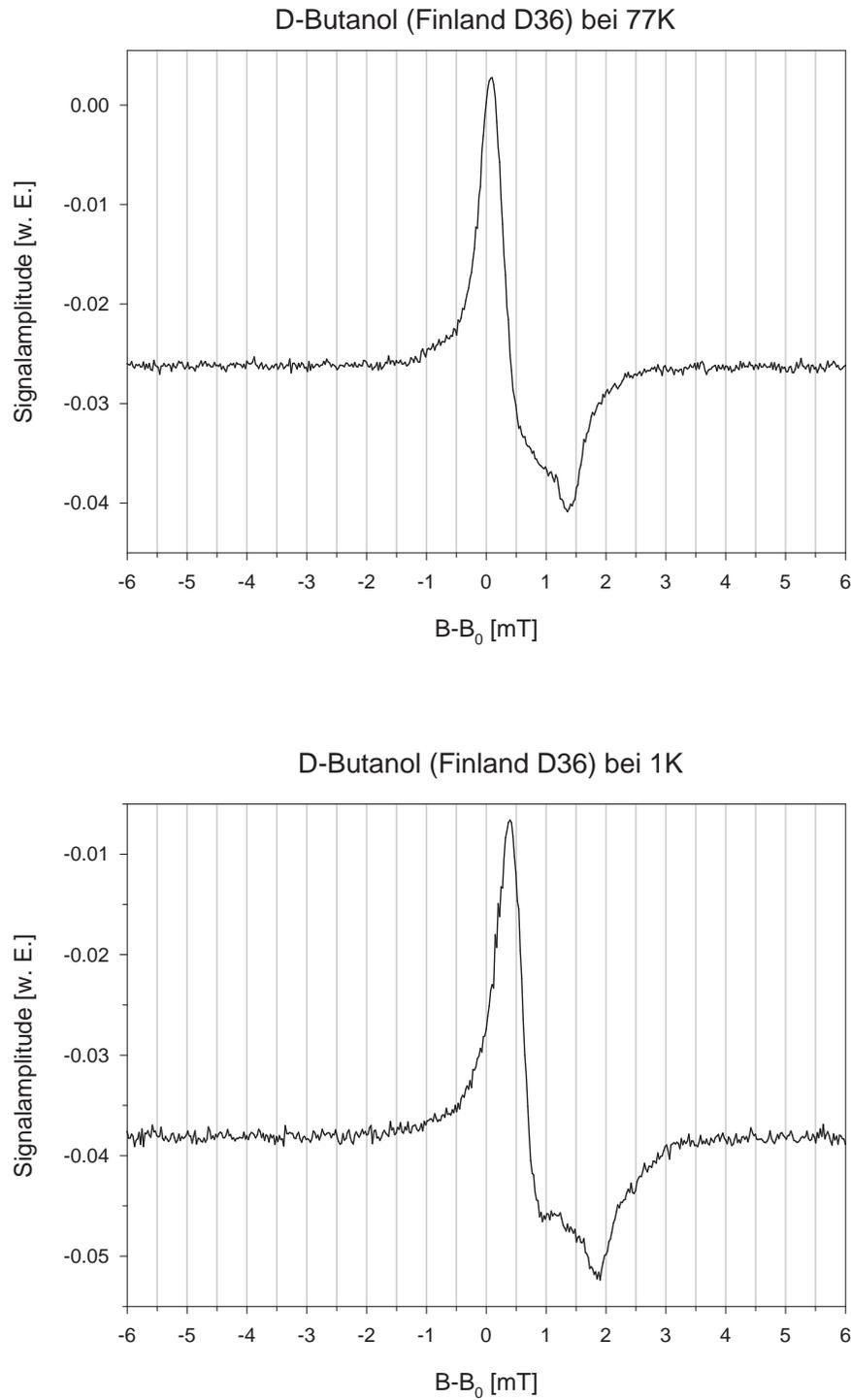


Abbildung B.3: Finland D36-dotiertes D-Butanol bei $T=77\text{ K}$ (oben) und $T=1\text{ K}$ (unten). Die bei $T=1\text{ K}$ etwas bessere Auflösung der Struktur im rechten Teil der Linie stellt – wie deutlich zu erkennen ist – keinen linienformverändernden Temperatureffekt dar.

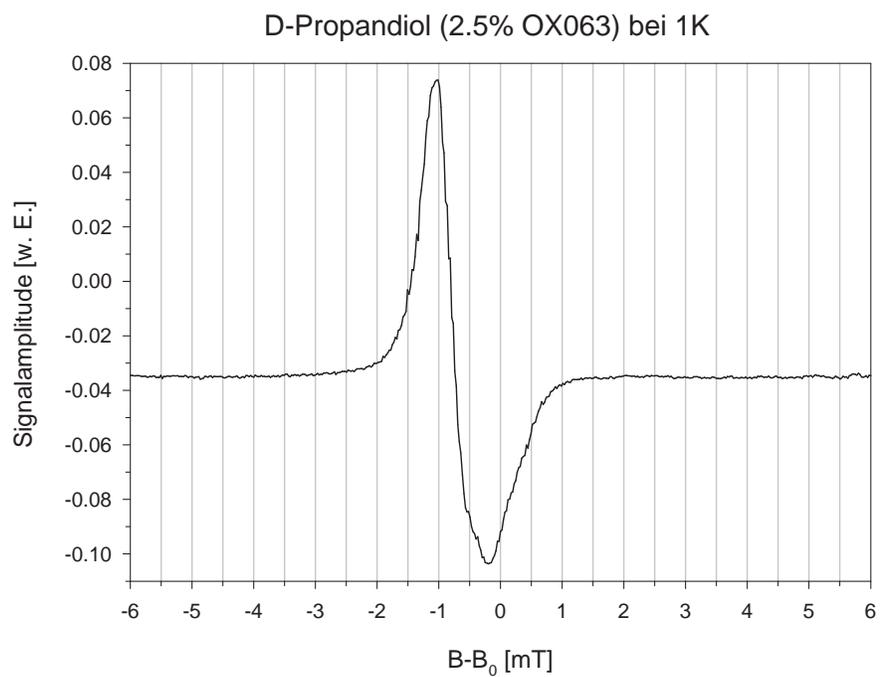
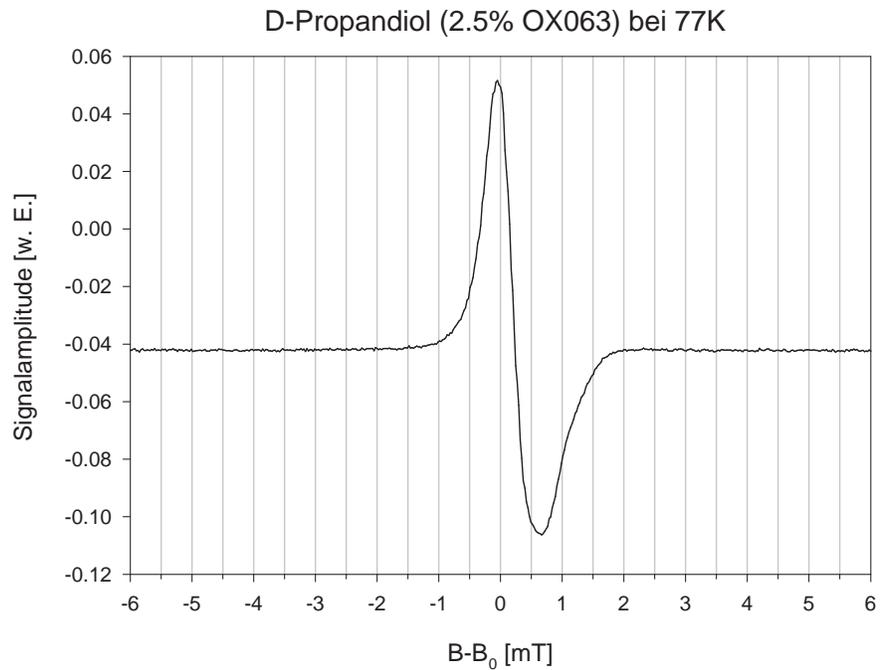


Abbildung B.4: Auch beim OX063, und damit insgesamt bei den Trityl-Radikalen, zeigt sich keine Veränderung der Linienform beim Übergang von $T=77\text{ K}$ zu $T=1\text{ K}$.

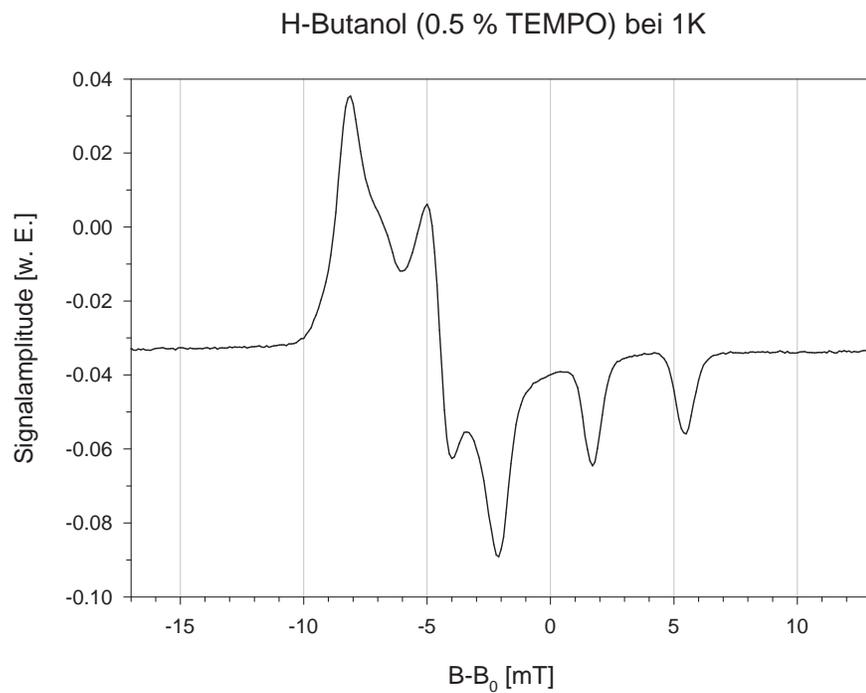
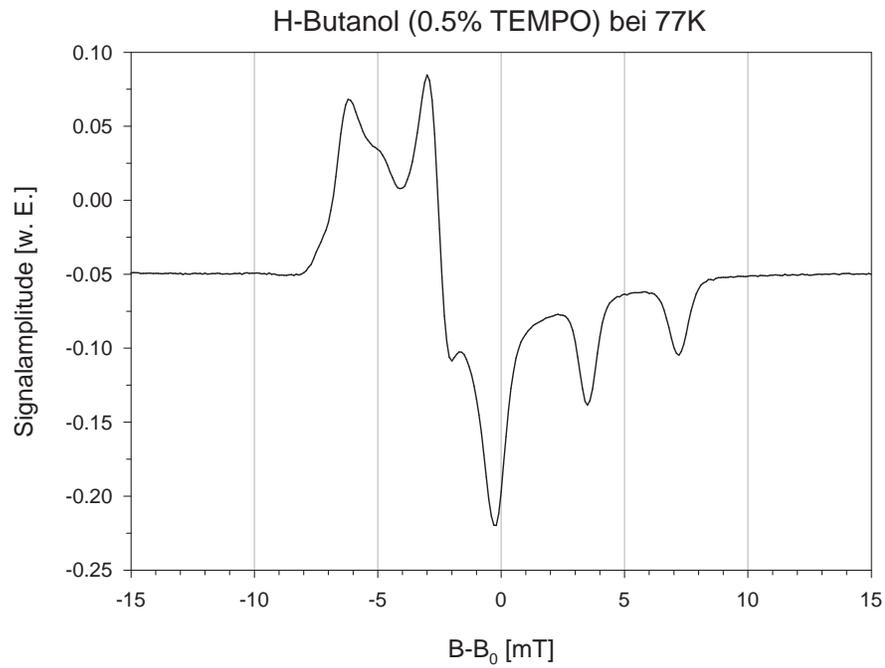


Abbildung B.5: Die ESR-Linie von TEMPO-dotiertem H-Butanol zeigt beim Übergang zu tiefen Temperaturen eine Umkehrung des Amplitudenverhältnisses der beiden zu g_{xx} und g_{yy} gehörenden Linien. Die Ursache dieses Temperatureffektes ist nicht bekannt.

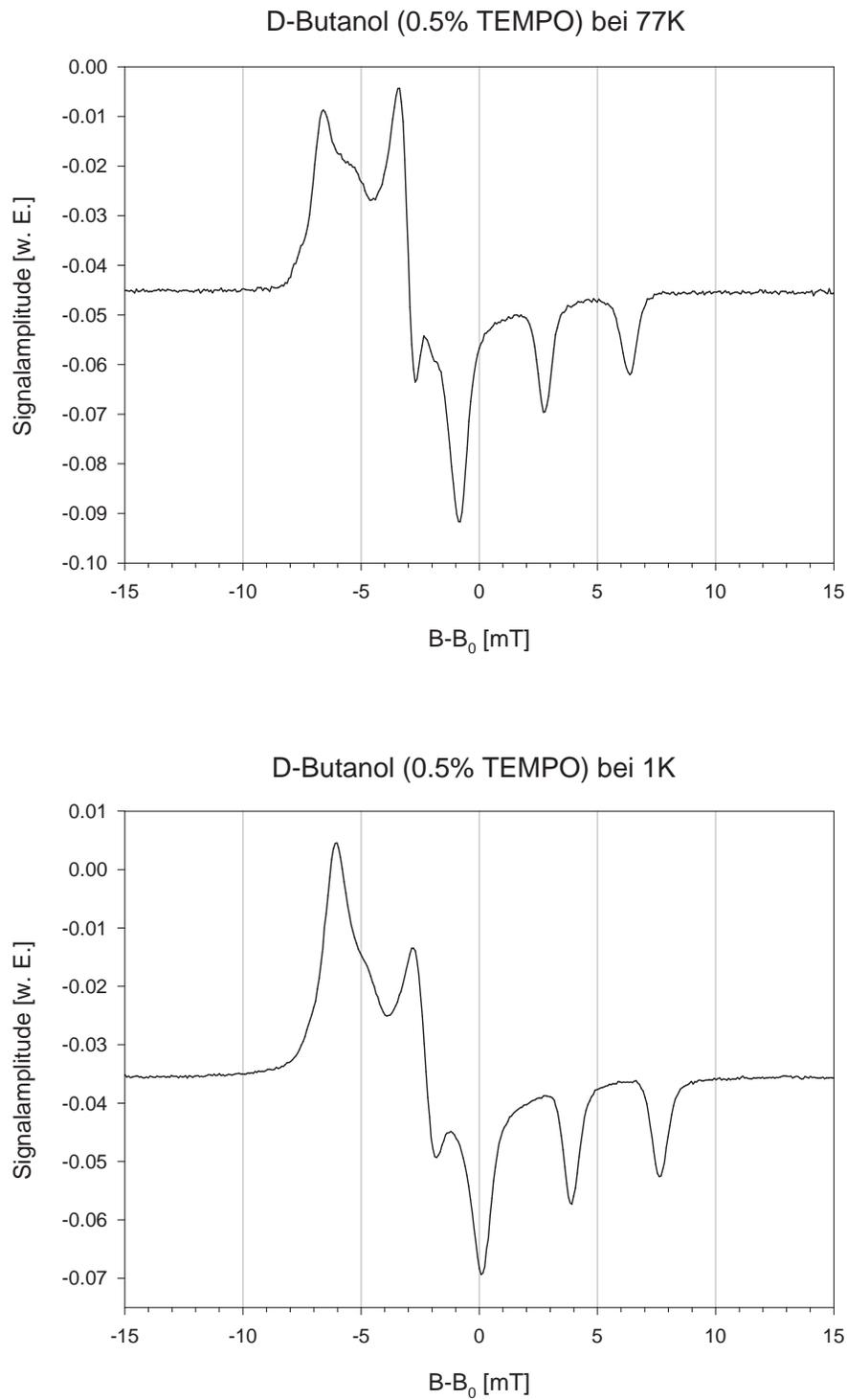


Abbildung B.6: Der im H-Butanol beobachtete Temperatureffekt tritt ebenso im D-Butanol auf. Ein Isotopie-Effekt bezüglich des Lösungsmittels kann auch für die Dotierung mit Nitroxid-Radikalen ausgeschlossen werden.

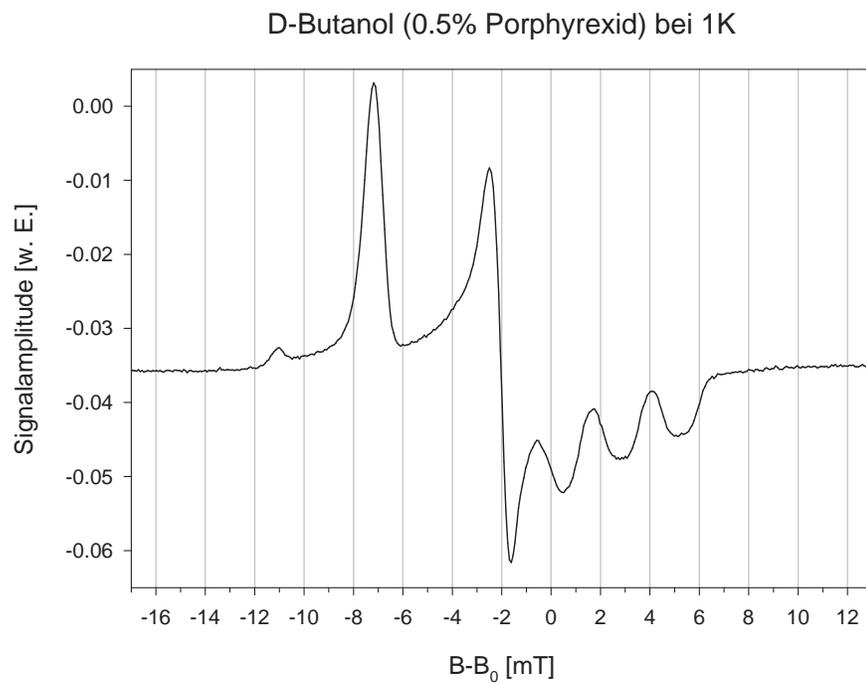
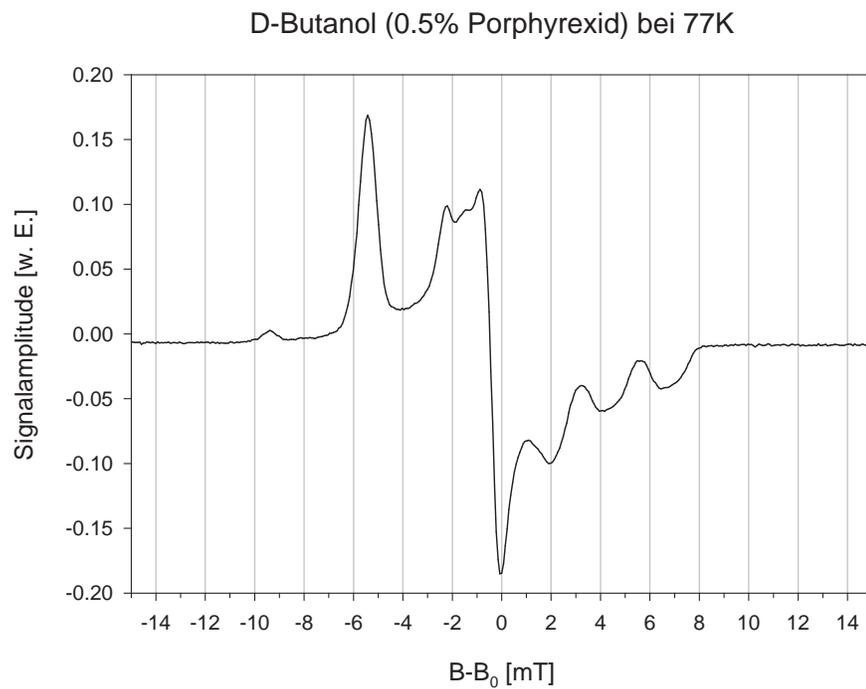


Abbildung B.7: Auch das Porphyrexid zeigt eine geringfügige Veränderung der ESR-Linienform beim Übergang von $T=77\text{ K}$ zu $T=1\text{ K}$: die HFS in der Zentrallinie verschwindet, so dass dieser Teil des Spektrums mit der in Abb. 5.13 dargestellten Simulation des 77 K-Signals übereinstimmt, bei welcher diese HFS nicht berücksichtigt wurde.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema des Solid State Effektes	10
2.2	Verteilung der Besetzungszahlen nach der EST	11
2.3	Zeitentwicklung der inversen Spintemperaturen	13
2.4	Lösungen der Provotorov-Gleichungen	14
3.1	Lösungen der Bloch-Gleichungen	23
3.2	Differentielles ESR-Signal als Folge der Lock-In-Technik	28
4.1	ESR-Spektrum von DPPH im X- und V-Band	31
4.2	Querschnitt des ^4He -Kryostaten der 1 Kelvin-Polarisationsapparatur	32
4.3	Blockdiagramm des 70 GHz-Spektrometers	33
4.4	Skizze des semikonfokalen Resonators	36
4.5	Skizze zur Definition von Strahlradius und Strahltaile	37
4.6	Resonanzspektrum des semikonfokalen Resonators	39
4.7	Abbildungen des ESR-Kryostateinsatzes	40
4.8	Die Modulationsspulen auf der Cavitywandung	41
4.9	Modulationsfeldamplitude im Vergleich zum X-Band-Spektrometer	41
4.10	Abbildung zur Optimierung der Spektrometerabstimmung ‘am Signal’.	44
4.11	Trennung von Absorptions- und Dispersionssignal	44
4.12	ESR-Spektren von NH_3 im X- und V-Band	45
5.1	ESR-Spektrum von strahlendotiertem CH_2 bei $2.5 T$	48
5.2	F-Zentrum im ^6LiD	50
5.3	ESR-Spektrum des ^6LiD bei $2.5 T$	51
5.4	ESR-Spektrum des $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ -Radikals im elektronenbestrahlten NH_3 bei $2.5 T$	53
5.5	ESR-Spektrum des $\dot{\text{N}}\text{D}_2$ -Radikals im elektronenbestrahlten $^{14}\text{ND}_3$ bei $2.5 T$	54
5.6	ESR-Spektrum des $\dot{\text{N}}\text{D}_2$ -Radikals im elektronenbestrahlten $^{15}\text{ND}_3$ bei $2.5 T$	55
5.7	Die ‘Standardradikale’ für die Dotierung von Butanol	56
5.8	Deuteronenpolarisation in chemisch dotiertem D-Butanol	57
5.9	Hydroxyalkyl-Radikal im D-Butanol	58
5.10	Struktur der Trityl-Radikale	59
5.11	ESR-Spektrum von EDDBA-dotiertem D-Butanol bei $2.5 T$	60
5.12	ESR-Spektrum von TEMPO-dotiertem D-Butanol bei $2.5 T$	61
5.13	ESR-Spektrum von Porphyrin-dotiertem D-Butanol bei $2.5 T$	62
5.14	ESR-Spektrum von strahlendotiertem D-Butanol bei $2.5 T$	63

5.15	ESR-Spektrum von Finland D36-dotiertem D-Butanol bei $2.5T$	65
5.16	ESR-Spektrum von Finland H36-dotiertem D-Propandiol bei $2.5T$	66
5.17	ESR-Spektrum von OX063-dotiertem D-Propandiol bei $2.5T$	67
5.18	Maximale Deuteronenpolarisation als Funktion der ESR-Linienbreite	69
A.1	Spiegelresonator und äquivalente Linsenordnung	77
B.1	Finland H36-dotiertes H-Propandiol bei $77K$ und $1K$	82
B.2	Finland H36-dotiertes D-Propandiol bei $77K$ und $1K$	83
B.3	Finland D36-dotiertes D-Butanol bei $77K$ und $1K$	84
B.4	OX063-dotiertes D-Propandiol bei $77K$ und $1K$	85
B.5	TEMPO-dotiertes H-Butanol bei $77K$ und $1K$	86
B.6	TEMPO-dotiertes D-Butanol bei $77K$ und $1K$	87
B.7	Porphorexid-dotiertes D-Butanol bei $77K$ und $1K$	88

Tabellenverzeichnis

2.1	Parameter für die TE-Polarisation	9
5.1	X-Band-Linienbreiten und Stärke der g-Anisotropie im chemisch dotierten und bestrahlten D-Butanol	58
5.2	Eigenschaften der Trityl-Radikale	59
5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse für die deuterierten Targetmaterialien . .	69

Literaturverzeichnis

- [Abr61] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press (1961)
- [Abr80] A. Abragam et al., J. Physique Lettres 41 (1980) 309
- [AG78] A. Abragam, M. Goldman, Rep. Prog. Phys. 41 (1978) 395
- [Ade99] B. Adeva et al., The polarized double cell target of the SMC, Nucl. Instr. and Methods A437 (1999) 23
- [Alt84] K. H. Althoff et al., Radiation Resistances of Ammonia at 1 Kelvin and 2.5 Tesla, Proc. of the 4th Workshop on Polarized Target Materials and Techniques, Physikalisches Institut Bonn (1984)
- [Amy69] I. Amity, A Fabry-Perot Cavity for Millimeter and Submillimeter ESR Spectrometers, Rev. Sci. Instrum. 41 (10) (1969) 1492-1494
- [Ath93] N. M. Atherton, Principles of Electron Spin Resonance, Horwood Verlag (1993)
- [BK62] G. D. Boyd, H. Kogelnik, Generalized Confocal Resonator Theory, Bell Syst. Tech. Journal (1962) 1347-1369
- [Bod72] E. Bodenstedt, Experimente der Kernphysik und ihre Deutung (Teil 1), BI Wissenschaftsverlag (1972)
- [Bor75] F. Borkowski et al., Nucl. Phys. B93 (1975) 461
- [Bül95] S. Bültmann et al., Properties of the deuterated target material used by the SMC, Nucl. Instr. and Methods A356 (1995) 102-105
- [Cha88] P. Chaumette et al., Proc. 8th Int. Symp. on High Energy Spin Physics, Minneapolis (1988), Am. Inst. of Phys. Proc. Nr. 187 Band 2 1275
- [COM96] COMPASS-Kollaboration, Common Muon Proton Apparatus for Structure and Spectroscopy, Proposal, CERN/SPSLC 96-14 SPSC/P 297 (1996)
- [DeM98] L. G. DeMarco et al., Stability of H, D, ^{14}N , and ^{15}N atoms in solid ammonia above 100 K, J. Chem. Phys. 108 (1998) 1423-1428
- [Dos84] R. Dostert et al., Dynamic Nuclear Polarization Studies in Irradiated Ammonia at 1 K, Proc. of the 4th Workshop on Polarized Target Materials and Techniques, Physikalisches Institut Bonn (1984)

- [Dut94] H. Dutz et al., The new Bonn frozen spin target for experiments with real photons, Nucl. Instr. and Methods A340 (1994) 272-277
- [Fra79] H. Frauenfelder, E. M. Henley, Teilchen und Kerne, Oldenbourg Verlag (1979)
- [Goe02] S. Goertz, Spintemperatur und magnetische Resonanz verdünnter elektronischer Systeme - ein Weg zur Optimierung polarisierbarer Festkörper-Targetmaterialien, Habilitationsschrift, Bochum (2002)
- [Goe04] S. Goertz et al., Highest Polarizations in Deuterated Compounds, Nucl. Instr. and Methods A526 (2004)
- [Gol70] M. Goldman, Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford University Press (1970)
- [Har97] J. Harmsen, Ein ^4He -Verdampfer-Kryostat zur Entwicklung polarisierter Festkörpertargets, Diplomarbeit, Bochum (1997)
- [Har02] J. Harmsen, Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Butanol- d_{10} als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente, Dissertation, Bochum (2002)
- [Hon95] A. Honig et al., Nucl. Instr. and Methods A356 (1995) 39
- [KL66] H. Kogelnik, T. Li, Laser Beams and Resonators, Proc. of the IEEE 54 (10) (1966) 1312-1329
- [Kne91] F. K. Kneubühl, Laser, Teubner (1991)
- [Kon04] K. Kondo et al., Polarization measurement in the COMPASS polarized target, Nucl. Instr. and Methods A526 (2004)
- [Kum89] M. Kummer, Grundlagen der Mikrowellentechnik, VEB Verlag Technik, Berlin (1989)
- [Lyn88] W. B. Lynch et al., 1-mm wave ESR spectrometer, Rev. Sci. Instrum. 59 (8) (1988) 1345-1352
- [Mei01] A. Meier, ^6LiD für das Polarisierte Target des COMPASS-Experiments, Dissertation, Bochum (2001)
- [Mey84] W. Meyer (Editor), Proc. of the 4th Workshop on Polarized Target Materials and Techniques, Physikalisches Institut Bonn (1984)
- [Mey88] W. Meyer, Polarized Target Physics at the Bonn Electron Accelerators, Habilitationsschrift, Bonn (1988)
- [Mey04] W. Meyer, Ammonia as a polarized solid target material – a review, Nucl. Instr. and Methods A526 (2004)
- [No102] W. Nolting, Statistische Physik, Springer (2002)

- [Pau93] R. Paulsen, Elektronenspinresonanzmessungen für das Bonner Polarisierte Target, Diplomarbeit, Bonn (1993)
- [Poo67] C. P. Poole, Electron Spin Resonance, John Wiley & Sons (1967)
- [Pov97] B. Povh, Teilchen und Kerne, Springer (1997)
- [Rad03] E. Radtke, Polarisationsuntersuchungen an β^- -bestrahltem Wasserstoffdeuterid bei $1^\circ K$, Dissertation, Bochum (2003)
- [Rei94] G. Reicherz, Kontroll- und NMR-System eines polarisierten Festkörpertargets, Dissertation, Bonn (1994)
- [Roh99] M. Rohrer et al., Fabry-Pérot resonator for high-field multi-frequency ESR at millimetre and submillimetre wavelengths, Meas. Sci. Technol. 10 (1999) 275-284
- [Sch97] G. Schulemann, Transmission und Einkopplung von Millimeterwellen unter kryotechnischen Randbedingungen, Diplomarbeit, Bochum (1997)
- [Sli78] C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer Verlag (1978)
- [Tre90] S. Trentalange et al., Comparison of Polarized Target Materials in Different Magnetic Fields, Proc. of the 9th Int. Symp. on High Energy Spin Physics Bonn 1990, Vol. 2, Springer (1991)
- [vdB96] B. van den Brandt et al., Dynamic nuclear polarization in thin polyethylene foils cooled via a superfluid ^4He film, Nucl. Instr. and Methods A381 (1996) 219-222
- [vdB99] B. van den Brandt et al., Polarized protons in solid blocks of Polyethylene, Proc. of the Int. Workshop on Polarized Sources and Targets, Erlangen (1999), ISBN 3-00-005510-X
- [vdB04] B. van den Brandt et al., DNP with the free radicals deuterated TEMPO and deuterated oxo-TEMPO, Nucl. Instr. and Methods A526 (2004)
- [WB72] J. E. Wertz and J. R. Bolton, Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, McGraw-Hill Book Company (1972)

Danksagung

Danke. Herzlichen Dank all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. W. Meyer für die Ermöglichung dieser Arbeit, seine Unterstützung dabei und sein jederzeitiges Interesse am Fortgang des Ganzen. Prof. Dr. H. Koch für die Erstellung des Zweitgutachtens.

HD Dr. Stefan Goertz für die kompetente Hilfe bei der Einarbeitung in die ESR-Thematik, sowie für seinen bei allen Rückschlägen unerschütterlichen Glauben an die Realisierbarkeit des Hochfeldspektrometers.

Der gesamten Bochumer PT-Gruppe, insbesondere 'Herrn Doktor' Gerhard Reicherz sowie den 'Doktorbrüdern' Jörg Harmsen, Arne Meier und Eric Radtke, für ständige Hilfsbereitschaft und ein freundschaftliches Miteinander.

Der Feinmechanischen Werkstatt für das Anfertigen des ESR-Einsatzes und besonders Herrn Ludwig Brockmann für das prompte Erledigen der Vielzahl von 'mal eben' durchzuführenden Änderungen und Weiterentwicklungen sowie seiner technischen Anregungen hierzu.