# Ein neues cw-NMR-Modul und Trityl-dotierte D-Butanol-Targets für Streuexperimente

# Dissertation

zur Erlangung des Grades "Doktor der Naturwissenschaften" im Fach Physik

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

# von Jonas Herick

aus Münster

Bochum, im Wintersemester 2015/16

Referent: Prof. Dr. Werner Meyer Korreferent: PD Dr. Fritz-Herbert Heinsius

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Februar 2016

# Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung							
2	Keri	Kernspinpolarisation 5							
	2.1	Der Spin	5						
	2.2	Das magnetische Moment	7						
	2.3	Spinbehaftete Teilchen im externen Magnetfeld	8						
		2.3.1 Larmorpräzession	8						
		2.3.2 Potentielle Energie und Zeeman-Effekt	9						
	2.4	Besetzungszahlen und Polarisation	10						
		2.4.1 Spontane Übergänge und natürliche Polarisation	11						
		2.4.2 Dynamische Polarisation	14						
	2.5	Nukleonische Relaxation	19						
		2.5.1 Paramagnetische Relaxation	21						
3	Kernmagnetische Resonanz 25								
	3.1	Grundlagen	25						
		3.1.1 Induzierte Übergänge – Resonanzabsorption	26						
		3.1.2 Blochgleichungen und Magnetisierung	27						
		3.1.3 Suszeptibilität	30						
		3.1.4 Linienform und Polarisation	31						
	3.2	Ermittlung der Absorptionskurve	34						
		3.2.1 continuous wave NMR	34						
		3.2.2 Gepulste NMR	35						
4	Entv	wicklung der cw-NMR	39						
	4.1	Grundlegende Elemente eines cw-NMR-Systems	39						
		4.1.1 Der Schwingkreis	40						
		4.1.2 Demodulationsprozess	42						
		4.1.3 Signalverarbeitung	43						
	4.2	Frühere Entwicklungen	44						
		4.2.1 Liverpool-Box	44						
		4.2.2 Bisherige Entwicklungen in Bochum	46						
	4.3	Entwicklung des neuen cw-NMR-Moduls	47						
		4.3.1 Varicap-Box	47						
		4.3.2 Elektronische Schaltung	48						
		4.3.3 Äußere Form und Spannungsversorgung	53						
	4.4	Das Bochumer NMR-System	55						
	4.5	Aufnahme der NMR-Signale							
	4.6	6 Messungen am und mit dem neuen cw-NMR-Modul							
		4.6.1 Linearität des Hochfrequenzteils	59						
		4.6.2 Linearität des gesamten cw-NMR-Moduls	60						
		4.6.3 Vergleich zwischen Liverpool- und neuem NMR-Modul	67						
		4.6.4 Verschiedene Sprektren	70						

Та	Tabellenverzeichnis									
AŁ	Abbildungsverzeichnis									
С	Geh	äuse des neuen cw-NMR-Moduls	119							
	B.4	Rauschen und noise figure	117							
	B.3	VSWR	117							
	B.2	Impedanz und Impedanzanpassung	116							
	B.1	deziBel-Skala	115							
В	Hoc	hfrequenztechnik	115							
	<b>n.</b> 4	Destimining der nadikaldichte initiels ESR-Untersuchungen	114							
	А.Э Д 4	Bestimmung der Radikaldichte mittels FSR Untersuchungen	113 114							
	1 2	A.2.1 Druckbasierte reinperaturbestimmung	112 112							
	A.Z	A 2.1 Druckbasierte Temperaturbestimmung	111 119							
	A.1	Theremperaturaniagen	109							
A		araturen zur Untersuchung polarisierter Festkörpertargets	100							
	•		100							
6	Zusa	ammenfassung und Ausblick	107							
	5.8	Betrachtungen zum Enhancement-Faktor	102							
	5.7	Bestimmung der Maximalpolarisation	100							
		5.6.3 Diskussion der Ergebnisse	98							
		5.6.2 Messungen zur Magnetfeldabhängigkeit	96							
		5.6.1 Messungen zur Temperaturabhängigkeit	94							
	5.6	$t_1$ -Messungen für Elektronen und Nukleonen	93							
		5.5.1 Die NEDOR-Methode	90							
	5.5	Polarisation- und Relaxationszeitbestimmung	89							
		5.4.2 Probenpräparation	87							
		5.4.1 Trityl-Radikal	86							
	5.4	Herstellung chemisch dotierter Festkörpertargets	85							
		5.3.1 Einfluss von gelöstem Sauerstoff	85							
	5.3	Ergebnisse vorangegangener Arbeiten	83							
		5.2.2 Die Asymmetriemethode	80							
	0	5.2.1 NMR-Signalform von D-Butanol	78							
	5.2	D-Butanol	77							
Ū	5.1 Deuteronen als Neutronentarget									
5	Trity	Tribul dotiontos D. Butanol als Targotmatorial								
		4.6.6 Zusammenfassung der Messergebnisse	73							
		4.6.5 Messungen zur Strahlenbeständigkeit	72							

# 1 Einleitung

Das Ziel der Physik der Hadronen und Kerne ist die Aufklärung der Struktur der Nukleonen sowie die Erforschung der zugrundeliegenden Wechselwirkungen zwischen ihren *Bausteinen*, den sogenannten Quarks.

Polarisierte Targets finden hier Verwendung, um einen tieferen Einblick in die Struktur und Wechselwirkung der Hadronen zu erlangen, speziell um ihre spinabhängigen Eigenschaften genauer zu untersuchen. Zu diesem Zweck werden etwa sogenannte Doppelpolarisationsexperimente durchgeführt, bei denen, neben dem Target, auch der an diesem gestreute Teilchenstrahl polarisiert ist.

Als historisches Beispiel für ein solches Experiment sei hier das EMC<sup>1)</sup>-Experiment am europäischen Kernforschungszentrum CERN<sup>2)</sup> in Genf, Schweiz, genannt. Mit Hilfe dieses Experiments konnte in den 1980er Jahren gezeigt werden, dass der Gesamtspin der Nukleonen nicht allein auf die Valenzquarks, die dieses Nukleon formen, zurückzuführen ist, wie zuvor vermutet wurde. Stattdessen müssen weiter Effekte und Wechselwirkungspartner hierzu beitragen.

In den folgenden Jahren wurde versucht, diese Erkenntnislücke, häufig spricht man auch von der sogenannten 'Spinkrise', zu schließen. Eines der Experimente, das diese Zusammenhänge genauer erforschte, war und ist das EMC-Nachfolgeexperiment COMPASS<sup>3)</sup> am CERN. Die Bochumer Arbeitsgruppe 'Polarisiertes Target' ist, als Teil dieser Kollaboration, an der Erforschung und Betreuung des eingesetzten polarisierten Targets beteiligt.

Ein wichtiger Faktor bei solchen Doppelpolarisationsexperimenten ist die sogenannte Zählratenasymmetrie  $A_z$ . Um diese zu ermitteln, werden Messungen durchgeführt, bei denen Target- und Strahlpolarisation sowohl parallel  $(N_{\uparrow\uparrow})$  als auch antiparallel  $(N_{\uparrow\downarrow})$  zueinander ausgerichtet sind. Aus den ermittelten Daten lässt sich so die Zählratenasymmetrie  $A_z$  durch

$$A_z = \frac{N_{\uparrow\uparrow} - N_{\uparrow\downarrow}}{N_{\uparrow\uparrow} + N_{\uparrow\downarrow}} \tag{1.1}$$

bilden.

Um auf die tatsächliche physikalische Asymmetrie A des untersuchten Prozesses schließen zu können, müssen die aufgenommenen Werte jedoch noch im Hinblick auf verschiedene experimentelle Gegebenheiten korrigiert werden. So erreichen reale, teilchenphysikalische Experimente niemals eine vollständige (100%ige) Polarisation, also einen Zustand, in dem alle untersuchten Teilchen die gleiche Spinausrichtung aufweisen. Dies gilt sowohl für die Targetpolarisation  $P_T$ als auch für die des eingesetzten Teilchenstrahls  $P_S$ . Zudem hängen die ermittelten Daten von verschiedenen materialspezifischen Eigenschaften ab. Neben der sogenannten Targetflächendichte, welche sich aus Dichte  $\rho$  und Packungsfaktor  $\kappa$  des Targetmaterials zusammensetzt, ist hier vor

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>European Muon Collaboration

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup>Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup>COmmon Muon Proton Apparatus for Structure and Spectroscopy

allem der sogenannte Dilution<sup>4)</sup>-Faktor f von Bedeutung. Er gibt den Anteil der polariserbaren Nukleonen eines Targetmaterials zur Gesamtzahl der enthaltenen Nukleonen an und ist somit für die Beurteilung der Qualität eines Targetmaterials sowie für die Auswertung der mit dessen

Hilfe gewonnenen Daten relevant.

Berücksichtigt man diese Faktoren, so ergibt sich die physikalische Asymmetrie zu

$$A = \frac{1}{P_t} \frac{1}{P_s} \frac{1}{f} A_z \quad . \tag{1.2}$$

Soll nun bei einem durchgeführten Experiment ein bestimmtes Signifikanzniveau der Asymmetrie

$$\Delta A \approx \frac{1}{P_T \cdot P_S \cdot f} \cdot \Delta A_z \propto \frac{1}{P_T \cdot P_S \cdot f} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$
(1.3)

erreicht werden, so ist die hierfür benötigte Messdauer

$$t \propto (f^2 P_T^2 P_S^2)^{-1} \tag{1.4}$$

im hohen Maß abhängig von der jeweiligen Polarisation der Strahl- und Targetteilchen sowie von dem Dilutionfaktor. Als Maß für die Güte eines polarisierten Targets lässt sich nach diesen Überlegungen eine sogenannte *figure of merit* FOM definieren.

$$FOM = \rho \kappa f^2 P_T^2 \tag{1.5}$$

Wie man erkennt, scheint ein polarisiertes Target umso besser geeignet zu sein, je größer der Wert der *figure of merit* ausfällt. An dieser Stelle sei jedoch auch erwähnt, dass die *figure of merit* kein Alleinstellungsmerkmal für die Eignung eines Targets ist. Zusätzlich spielen hier unterschiedliche experimentelle Gegebenheiten eine wichtige Rolle. So eignen sich beispielsweise Festkörpertargets nur bedingt für den Einsatz in Speicherringen, da die Teilchenstrahllebensdauer aufgrund der hohen Targetflächendichte zu weit herabgesetzt wird. Hier wäre der Einsatz eines 'dünneren' Gas-Targets zweckmäßiger. Des Weiteren spielt in vielen Fällen der jeweilige Platzbedarf und Arbeitsaufwand eines polarisierten Targets eine wichtige Rolle. So weist ein polarisiertes Wasserstoffdeuteridtarget zwar eine prinzipiell hohe *figure of merit* auf, jedoch steht dem ein immenser Zeit- und Arbeisaufwand gegenüber, der auf den langsamen Aufbau der Targetpolarisation sowie die experimentell schwierige Handhabung dieses Targettypen zurückzuführen ist.

All diesen Targettypen ist jedoch gemein, dass die *figure of merit* im hohen Maß von der erreichten Targetpolarisation abhängt, wie durch Gleichung 1.5 leicht zu erkennen ist. Des Weiteren ist für die experimentelle Auswertung die Kenntnis der genauen Targetpolarisation unverzichtbar. Es ist also zwingend erforderlich, die eingesetzten Materialien und Apparaturen hin zu hohen Targetpolarisationen zu optimieren sowie den Polarisationsgrad des eingesetzten Targets möglichst exakt zu bestimmen.

Von diesen Anforderungen ausgehend lässt sich das relativ weite Forschungsfeld der Arbeitsgruppe 'Polarisiertes Target' charakterisieren. Die grundlegenden Theorien der Forschung am polarisierten Target entstammen der **Kernphysik**, jedoch werden bei der experimentellen Annäherung an diese eine Vielzahl anderer wissenschaftlicher Teilbereiche gestreift.

Dies fängt etwa bei der Auswahl und Präparation der zu untersuchenden Targetmaterialien an.

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup>dilution, engl.: Verdünnung

Hier spielen sowohl Aspekte der Chemie, der Festkörperphysik und im Falle der Präparation mittels ionisierender Strahlung auch der Hochenergiephysik eine Rolle.

Der Aufbau der Targetpolarisation hingegen beruht auf temperaturabhängigen magnetischen Effekten der Spinsysteme innerhalb der Proben. Für die Forschung mittels entsprechender Polarisationsapparaturen sind daher **Magnetfeldtechnik** und **Tieftemperaturphysik** unerlässlich. Für die Steigerung der Kernspinpolarisation der Proben wird im Allgemeinen die Wechselwirkung der Proben mit hochfrequenten Wechselfeldern im Gigahertz-Bereich ausgenutzt. Daher ist man beim Betrieb eines polarisierten Targets auf die Verwendung entsprechender **Mikrowellensysteme** angewiesen.

Auf ähnlichen Effekten beruht ebenfalls die Detektion der Targetpolarisation. Hier liegen die Frequenzen der benötigten Wechselfelder für gewöhnlich im Bereich von einigen Megahertz bis einigen hundert Megahertz. Die Gestaltung entsprechender Detektionsapparaturen ist somit im Bereich der Hochfrequenz der **Elektrotechnik** anzusiedeln.

Letztendlich müssen die unterschiedlichen Messapparaturen gesteuert und die ermittelten Daten ausgewertet werden, wodurch sich Überschneidungen zur **Steuer- und Regelungstechnik** ergeben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden nun zwei wesentliche Teilbereiche der polarisierten Targetforschung eingehender betrachtet und untersucht.

So soll zum einen ein neues System zur Polarisationsdetektion von Festkörpertargets geschaffen werden. Zum anderen wird das Polarisationsverhalten des häufig genutzten Targetmaterials D-Butanol genauer untersucht.

Zu diesem Zweck werden zunächst im Kapitel 2 die grundlegenden Eigenschaften und physikalischen Hintergründe der Kernspinpolarisation sowie deren mögliche Maximierung eingehend erklärt.

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Kernspin-Resonanzspektroskopie beleuchtet, auf dennen die Polarisationsdetektion beruht.

Anschließend an diese theoretischen Betrachtungen soll die apparative Umsetzung dieser Detektionsmethode angesichts der continuous wave Resonanzspektroskopie unter Berücksichtigung verschiedener historischer Entwicklungen genauer ausgeführt werden. Zudem soll die Entwicklung des neuen Messsystems aufgezeigt und seine Eignung anhand von Messergebnissen nachvollzogen werden.

Im Kapitel 5 wird schließlich das Targetmaterial D-Butanol genauer betrachtet. Dabei soll zunächst die allgemeine Bedeutung von Deuteronen-Targets für die Erforschung des Neutrons herausgestellt werden, bevor die bisherigen Erkenntnisse zu diesem Targetmaterial kurz zusammengefasst werden. Die anschließenden Untersuchungen sollen schließlich den Einfluss von im Probenmaterial gelöstem, molekularem Sauerstoff auf das Polarisationsverhalten der Proben klären.

# 2 Kernspinpolarisation

Der Begriff der Kernspinpolarisation ist, wie bereits in der Einleitung dargestellt, von zentraler Bedeutung für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Überlegungen und Untersuchungen. Aus diesem Grund soll er im Folgenden genauer betrachtet werden. Außerdem sollen die physikalischen Grundlagen der Entstehung der Polarisation dargestellt werden.

# 2.1 Der Spin

Der Spin ist eine physikalische Teilcheneigenschaft, welche häufig als Eigendrehimpuls gedeutet wird. Hierdurch wird bereits signalisiert, dass er sich, aus mathematischer Sicht, wie ein Drehimpuls verhält. Anders jedoch, als der aus der klassischen Mechanik bekannte Bahndrehimpuls, wird der Spin eines Teilchens nicht durch die Bewegung, beziehungsweise Rotation, einer Massenkonfiguration hervorgerufen. Er ist vielmehr eine intrinsische, fundamentale Größe einer Teilchenart<sup>1)</sup>, ebenso wie beispielsweise die Masse, die untrennbar mit einem Teilchen verbunden ist. Somit können auch punktförmige Teilchen, wie etwa das Elektron, einen Spin aufweisen, der sich aus klassischer Sicht nicht erklären lässt.

Als Drehimpuls gehorcht der Spin den gleichen quantenmechanischen Operatorvorschriften wie der gewöhnliche Bahndrehimpuls. So folgt aus der Kommutatornorm des Drehimpulsoperators  $\hat{\vec{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$  und dem Levi-Civita-Tensors  $\epsilon_{ijk}$  mit  $i, j, i \in \{x, y, z\}$ 

$$\left[\hat{J}_i, \hat{J}_j\right] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k \quad , \tag{2.1}$$

dass zwei beliebige Komponenten des Drehimpulses vertauschen. Daher gilt auch für die einzelnen Elemente des Spinoperators, dass sie nicht gleichzeitig *scharf* zu ermitteln sind. Zur Beschreibung eines Teilchens greift man deshalb auf das Quadrat des Drehimpulsoperators  $\hat{J}^2 = \hat{J_x}^2 + \hat{J_y}^2 + \hat{J_z}^2$  zurück, welches mit einer beliebigen Komponente des Drehimpulses vertauscht. Zumeist wählt man hier die in Richtung des externen Magnetfelds orientierte Komponente des Spins als z-Komponente.

Der Spin eines Teilchens lässt sich dann durch die beiden Quantenzahlen j und  $m_j$  charakterisieren. Die Drehimpulsquantenzahl j steht hierbei im direkten Verhältnis zur absoluten Größe, beziehungsweise zum Betrag eines Spins und kann, anders als beim Bahndrehimpuls, ganz- oder halbzahlige Werte annehmen.

$$\hat{J}^2 = \hbar^2 j \sqrt{j+1} \tag{2.2}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>Streng genommen gelten diese Überlegungen lediglich für den Grundzustand des jeweils betrachteten Teilchens, da angeregte Zustände einen vom Spin im Grunzustand abweichenden Wert aufweisen können.



**Abbildung 2.1:** Darstellung der möglichen Orientierungen von Spin- $\frac{1}{2}$ - und Spin-1-Teilchen bezüglich ihrer z-Komponente im magnetischen Feld, das parallel zu  $J_z$  gerichtet ist.

Sie ist unveränderlich für die unterschiedlichen Teilchenarten und man bezeichnet ein Teilchen häufig als Spin-j-Teilchen, so etwa das Elektron als Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen.

Die magnetische Quantenzahl  $m_j$  wiederum ist mit der Richtung des Spins verknüpft, in welche dieser orientiert ist.

$$\hat{J}_z = m_j \hbar \tag{2.3}$$

Sie kann Werte im Bereich (-j, j + 1, ..., j - 1, j) annehmen und unterliegt somit der Auswahlregel  $\Delta m_j = \pm 1$ . Hieraus ergeben sich für einen Spin mit der Drehimpulsquantenzahl j insgesamt (2j + 1) mögliche Drehimpulskomponenten in z-Richtung. In Abbildung 2.1 sind beispielhaft die unterschiedlichen Einstellungsmöglichkeiten für Spin- $\frac{1}{2}$ - und Spin-1-Teilchen dargestellt.

### Kernspin

Der Spin eines Atomkerns wird häufig mit dem Buchstaben I identifiziert. Er setzt sich maßgeblich aus den Spins der beteiligten Konstituenten – Protonen und Neutronen sind Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen – zusammen. Anders als beispielsweise beim Elektron, dessen Spin gewöhnlich durch den Buchstaben ssymbolisiert wird, können bei zusammengesetzten Kernen zusätzliche Bahndrehimpulskomponenten, welche zwischen den einzelnen Nukleonen auftreten, zum Gesamtspin des formierten Kerns beitragen. In Abschnitt 5.1 wird diese Tatsache am Beispiel des Deuteron-Spins nachvollzogen. Da der Spin eines komplexen Teilchens nahezu unmöglich zu berechnen ist, ist man hier auf experimentelle Werte angewiesen. Bei den in dieser Arbeit erwähnten Werten handelt es sich jeweils um den Spin im Grundzustand des jeweiligen Kerns, der sich, wie bereits erwähnt, von einem angeregten Zustand unterscheiden kann.

### 2.2 Das magnetische Moment

Aus der klassischen Elektrodynamik ist das magnetische Moment eines elektrisch geladenen Teilchens bekannt, welches durch den Drehimpuls  $\vec{L}$  dieses Teilchens verursacht wird.

Betrachtet man etwa das sich auf einer Kreisbahn um den Atomkern befindliche Elektron (siehe Abbildung 2.2), so wird durch dessen Bewegung und dem damit einhergehenden Drehimpuls  $\vec{L}$  ein magnetisches Moment der Form

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} = -\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{L}$$
(2.4)

hervorgerufen. Im Fall des Elektrons ist dieses proportional, wenn auch anti-parallel zum Drehimpuls  $\vec{L}$  und lässt sich, mit Hilfe des Bohr'schen Magnetons  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  mit der Elementarladung *e* und der Elektronenmasse  $m_e$ , vereinfacht darstellen.

Auch mit dem Spin eines Teilchens geht ein solches magnetisches Moment einher. Es treten hier allerdings zwei entscheidende Besonderheiten auf. So kön-



**Abbildung 2.2:** Veranschaulichung der Bewegung des Elektrons um den Atomkern und des daraus resultierenden magnetischen Moments

nen einerseits auch elektrisch neutrale Teilchen, wie etwa das Neutron, einen von Null abweichenden Spin und somit ein magnetisches Moment besitzen. Zum anderen unterscheiden sich die vom Spin hervorgerufenen magnetischen Momente gegenüber denen, welche durch einen gleich großen, klassischen Bahndrehimpuls hervorgerufen werden in ihrer Größe, wie Gleichung 2.5a andeutet.

$$\vec{\mu} = \begin{cases} g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s} & \text{für Elektronen} \\ g \frac{\mu_K}{\hbar} \vec{I} & \text{für Kerne} \end{cases}$$
(2.5a)
$$= \gamma \vec{j}$$
(2.5b)

Die Abweichung wird dabei über den teilchenspezifischen Landé-Faktor g angegeben, welcher häufig auch einfach g-Faktor genannt wird und dessen Wert experimentell<sup>2)</sup> zu ermitteln ist. Wie weiterhin in Tabelle 2.1 zu erkennen ist, unterscheiden sich die magnetischen Momente der verschiedene Teilchenarten zum einen im Vorzeichen, zum anderen durch das sogenannte Magneton. Für den Elektronenspin  $\vec{s}$  ist dieses durch das bereits bekannte Bohr'sche Magneton gegeben; für den Kernspin  $\vec{I}$  tritt an dessen Stelle das sogenannte Kernmagneton  $\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p}$ . Da die Protonenmasse  $m_p$  etwa 2000 Mal größer ist als die des Elektrons  $m_e$ , fällt ein Größenvergleich zwischen Bohr'schem und Kernmagneton eben um jenen Faktor zu Gunsten des Bohr'schen Magneton aus.

 $<sup>^{2)}</sup>$ Für Elektronen lässt sich dieser Wert auch theoretisch aus der Dirac-Theorie und der Quantenelektrodynamik ableiten. Der ermittelte Wert weist dabei eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen auf.

Tabelle 2.1:	Übersicht ve	erschiedener	Teil chenarten,	ihres Spins,	$Land\acute{e}\text{-}Faktors$	gyromagnetischen
Verhältnis un	d ihrer Frequ	uenz bei 1 7	Tesla			

Teilchen	Spin	g-Faktor	gyromagnetische Verhältnis $\gamma$	$f_L$
Elektron $e^-$	1/2	$-2,002^{*}$	$-1,761 \times 10^{11}$	28,04 GHz/T
Proton $p$	1/2	5,589	$2,675 \times 10^8$	$42,576\mathrm{MHz}/\mathrm{T}$
Deuteron $d$	1	0,857	$4,107 \times 10^7$	$6,536\mathrm{MHz}/\mathrm{T}$
Neutron $n$	1/2	-3,826	$-1,832\times10^8$	/

<sup>6</sup> Dieser Wert wird aus historischen Gründen in der Literatur häufig betragsmäßig angegeben, wodurch jedoch die generelle Gültigkeit verschiedener Gleichungen aufgehoben wird.

Das gyromagnetische Verhältnis, welches bereits in Gleichung 2.5b Erwähnung fand,

$$\gamma = \frac{|\vec{\mu}|}{|\vec{j}|} = \frac{g\mu_{B/K}}{\hbar} \tag{2.6}$$

stellt dabei eine vereinfachte Schreibweise dar.

# 2.3 Spinbehaftete Teilchen im externen Magnetfeld

Im externen Magnetfeld mit  $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$  ergeben sich für spinbehaftete Teilchen verschiedene Wechselwirkungseffekte. Im Folgenden sollen die für diese Arbeit wichtigsten Effekte kurz erläutert werden.

Obwohl der Spin und das damit verbundene magnetische Moment quantenmechanische Größen sind, können die sich ergebenen Effekte semiklassisch beschrieben werden. Dies ist auf die relativ großen Teilchenensembles im Rahmen der polarisierten Targetforschung sowie auf die Eigenschaften quantenmechanischer Erwartungswerte zurückzuführen. Deren Zeitentwicklung kann durch klassische Bewegungsgleichungen beschrieben werden, wie bereits in [Blo46] ausgeführt wird.

#### 2.3.1 Larmorpräzession

Die Larmorpräzession ist vor allem bei der späteren Betrachtung der kernmagnetischen Resonanz (siehe Kapitel 3) von besonderer Bedeutung und beschreibt die Bewegung eines magnetischen Moments im externen Magnetfeld durch klassische Bewegungsgleichungen.

Wie auf jeden magnetischen Dipol übt dabei das externe Feld  $\vec{B}_0$  ein Drehmoment  $\vec{T}$  auf das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  des spinbehafteten Teilchens aus.

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \tag{2.7}$$

Da durch das Drehmoment  $\vec{T}$  nur eine zu  $\vec{\mu}$  und  $\vec{B}_0$  senkrechte Komponente geändert werden kann, resultiert hieraus eine Rotation des magnetischen Moments  $\mu$  um die Magnetfeldachse. Die Winkelgeschwindigkeit  $\omega_L$  der so eingeleiteten Bewegung ist lediglich von der Größe des



Abbildung 2.3: Präzessionssinn des magnetischen Moments unter Berücksichtigung der Rechten-Hand-Regel

externen Feldes  $\vec{B}_0$  sowie von der Teilchenart abhängig und ergibt sich zu

$$\vec{\omega}_L = -\frac{g\mu_{B/K}}{\hbar}\vec{B}_0 = -\gamma\vec{B}_0 \quad . \tag{2.8}$$

Man nennt diese Winkelgeschwindigkeit, die betragsmäßig proportional zum teilchenspezifischen gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$  ist, auch Larmorfrequenz  $\omega_L{}^{3)}$ . Je nach Vorzeichen des gyromagnetischen Verhältnisses, ergibt sich dabei eine Präzession in umgekehrter mathematischer Richtung, wie Abbildung 2.3 veranschaulichen soll.

#### 2.3.2 Potentielle Energie und Zeeman-Effekt

Neben der Präzession im magnetischen Feld lässt sich den magnetischen Momenten eine potentielle Energie zuordnen. Diese ist durch das Skalarprodukt des magnetischen Moments mit dem, ohne Einschränkung der Allgemeinheit, wieder in z-Richtung angenommenen externen Feld  $\vec{B} = B\vec{e}_z$  gegeben:

$$E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \hbar \vec{j} \cdot \vec{B} \tag{2.9}$$

Auf Grund der bereits in Abschnitt 2.1 gezeigten Quantelung des Spins  $\vec{j}$  ergibt sich somit auch für Gleichung 2.9 eine Quantelung der potentiellen Energie eines magnetischen Moments im externen Feld:

$$E_{pot} = -\mu_z B_z = -g\mu_{B,K} m B_z \tag{2.10}$$

Je nach Orientierung der z-Komponente  $\mu_z$  des magnetischen Moments  $\vec{\mu}$ , ergeben sich somit unterscheidbare potentielle Energieniveaus. Die ehemalige Entartung dieser ist aufgehoben. Dieser Effekt ist auch als Zeeman-Effekt bekannt.

Die unterschiedlichen Vorzeichen des *g*-Faktors aus Tabelle 2.1 begründen sich aus der Betrachtung der potentiellen Energie je nach Orientierung eines magnetischen Moments zum externen Magnetfeld. Für das Proton sind im energetisch niedrigeren Zustand Protonenspin und Magnetfeld parallel zueinander orientiert, während für das Elektron der günstigere Fall bei anti-paralleler

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup>Wegen der Proportionalität zum äußeren Feld  $B_0$  häufig auch durch  $\omega_0$  symbolisiert.



**Abbildung 2.4:** Zeeman-Aufspaltung für Spin- $\frac{1}{2}$ - (links) und Spin-1-Teilchen (rechts), jeweils mit positivem g-Faktor, bei einem externen magnetischen Feld und in dessen Abwesenheit.

Orientierung vorliegt.

Insgesamt bilden sich so2j+1unterschiedliche, äquidistante Energieniveaus aus, die sich jeweils um den Betrag

$$\Delta E = g\mu_{B,K}B_0 = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_L \tag{2.11}$$

voneinander unterscheiden. Eine graphische Aufarbeitung dieser Zusammenhänge findet sich in Abbildung 2.4.

# 2.4 Besetzungszahlen und Polarisation

Mit Hilfe der vorherigen Betrachtungen ist es nun möglich, den Begriff der Polarisation<sup>4)</sup> eines Teilchenensembles genauer zu formulieren. Man versteht hierunter die Orientierung der einzelnen Spins I bezüglich einer Vorzugsrichtung, welche durch den Erwartungswert des Spins in betrachtete Richtung gegeben ist.

$$P_z = \frac{\langle I_z \rangle}{I} \tag{2.12}$$

Durch die Besetzungszahlen  $N_m$  der unterschiedlichen Zeeman-Niveaus ergibt sich so:

$$P = \frac{\langle I_z \rangle}{I} = \frac{\sum\limits_{m=-I}^{+I} m N_m}{s \sum\limits_{m=-I}^{+I} N_m}$$
(2.13)

Auf diese Weise erhält man für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen den Polarisationsausdruck

$$P_{1/2} = \frac{1}{\frac{1}{2}} \frac{\left(\frac{1}{2}\right) N_{1/2} + \left(-\frac{1}{2}\right) N_{-1/2}}{N_{1/2} + N_{-1/2}} = \frac{N_{1/2} - N_{-1/2}}{N_{1/2} + N_{-1/2}} \quad , \tag{2.14}$$

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup>Im Rahmen dieser Arbeit verstehen wir unter dem Begriff der Polarisation lediglich die sogenannte Vektorpolarisation. Für Teilchen mit einem Kernspin  $I \ge 1$  definiert man daneben noch die sogenannte Tensorpolarisation, welche jedoch an dieser Stelle nicht weiter betrachtet wird.

während sich dieser für Spin-1-Teilchen zu

$$P_1 = \frac{N_1 - N_{-1}}{N_1 + N_0 + N_{-1}} \tag{2.15}$$

ergibt.

Vereinfacht gesprochen lässt sich die Polarisation eines Teilchenensembles also durch die Besetzungzahldifferenz der unterschiedlichen Energieniveaus im magnetischen Feld begründen.

#### 2.4.1 Spontane Übergänge und natürliche Polarisation

Zwischen den sich ausbildenden Zeeman-Niveaus kann es zu spontanen Übergängen, sogenannten Spin-Flips, kommen. Jeder dieser Übergänge lässt sich dabei mit einer Änderung der potentiellen Energie des Systems um  $\Delta E = \gamma \hbar B$  assoziieren. Aus Energieerhaltungsgründen muss an diesem Prozess noch ein anderes System beteiligt sein, welches die Energie aufnimmt, beziehungsweise zur Verfügung stellt. Meist fasst man diese Systeme unter dem Begriff des Gitters<sup>5)</sup> zusammen, welches sich im thermischen Kontakt mit der Umgebung befindet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten weisen somit eine Richtungsabhängigkeit auf und sollen im Folgenden mit  $W_+$  für den Übergang  $m = -1/2 \rightarrow m = 1/2$  beziehungsweise  $W_-$  für die entgegengesetzte Richtung gekennzeichnet werden. Betrachtet man nun ein zwei-Niveausystem, wie es etwa für Elektronen oder Protonen vorliegt, lässt sich die folgende Ratengleichung aufstellen:

$$\dot{N}_{1/2} = W_{+} N_{-1/2} - W_{-} N_{1/2} = -\dot{N}_{-1/2}$$
(2.16)

Hierbei kennzeichnet  $N_{1/2}$  die Besetzungszahl des energetisch höheren Zustands.

Von dieser Überlegung ausgehend, nähern sich die Besetzungszahlen einem Gleichgewichtszustand an. In diesem Zustand, indem  $\dot{N}_{\uparrow} = 0$  gilt, lassen sich nach [Har86] die Besetzungszahlen durch die Boltzmann-Statistik<sup>6</sup>) beschreiben. Somit ergibt sich für die Besetzungszahldifferenz

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{1/2}} = \frac{W_{-}}{W_{+}} \tag{2.17a}$$

$$= \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma\hbar B_0}{kT}\right) \quad . \tag{2.17b}$$

Zur genaueren Betrachtung dieses Prozesses lässt sich nun, wie etwa in [Sli90] vorgeschlagen, die Besetzungszahldifferenz  $n = N_{1/2} - N_{-1/2}$  heranziehen. Mit ihrer Hilfe lassen sich  $N_{-1/2}$  und  $N_{1/2}$  durch

$$N_{1/2} = \frac{1}{2}(N+n)$$
 und  $N_{-1/2} = \frac{1}{2}(N-n)$  (2.18)

<sup>&</sup>lt;sup>5)</sup>Der Begriff des Gitters hat historische Ursprünge, da erste NMR-Untersuchungen an kristallinen Festkörpern durchgeführt wurden. Heute wird er jedoch beispielsweise auch für die Kernumgebung in Flüssigkeiten herangezogen. <sup>6)</sup>Wegen der Lokalisierbarkeit der Teilchen im Festkörper gilt diese auch für Fermionen (Spin-<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-Teilchen) und nicht die Fermi-Dirac-Statistik. [Gre07]

ausdrücken, wobe<br/>i $N = N_{-1/2} + N_{1/2}$  gilt. Ausgehend von 2.16 ergibt sich die Änderung der Besetzungszahldifferenz so zu

$$\dot{n} = 2 \cdot (W_{+}N_{-1/2} - W_{-}N_{1/2})$$

$$= 2 \cdot \left(\frac{1}{2}(N-n)W_{+} + \frac{1}{2}(N+n)W_{-}\right)$$

$$= N(W_{+} - W_{-}) - n(W_{+} + W_{-}) = \frac{n_{0} - n}{t_{1}}$$
mit  $n_{0} = N\frac{W_{+} - W_{-}}{W_{+} + W_{-}}$  und  $t_{1} = \frac{1}{W_{+} + W_{-}}$  (2.19)

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist schließlich durch

$$n = n_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) \right) \tag{2.20}$$

gegeben und beschreibt einen Prozess, bei dem sich die Besetzungszahldifferenz einem Gleichgewichtszustand mit der Besetzungszahldifferenz  $n_0$  annähert. Die charakteristische Zeitkonstante  $t_1$  dieses sogenannten Relaxationsprozesses nennt man auch die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit. Der Gleichgewichtszustand hängt dabei maßgeblich von der Temperatur und dem anliegenden Magnetfeld ab. Da er sich zudem ohne weiteres Zutun ausprägt, spricht man auch von der Polarisation im *thermischen Gleichgewicht*<sup>7</sup>)  $P_{TE}$  oder von der natürlichen Polarisation. Für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ergibt sich so, mit Hilfe der Gleichung 2.17b, die Polarisation im thermischen Gleichgewicht zu:

$$P_{1/2,TE} = \frac{n_0}{N} = \frac{W_+ - W_-}{W_+ + W_-} = \frac{1 - \frac{N_- 1/2}{N_{1/2}}}{1 + \frac{N_- 1/2}{N_{1/2}}} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{\gamma\hbar B_0}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\gamma\hbar B_0}{kT}\right)} = \tanh\left(\frac{\gamma\hbar B}{2kT}\right) = \tanh\left(\frac{\hbar\omega_L}{2kT}\right) \quad .$$

$$(2.21)$$

Für Spin-1-Teilchen ist die Berechnung der TE-Polarisation etwas komplizierter, lässt sich jedoch durch die Brillouin-Funktion<sup>8)</sup>

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \cdot \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \cdot \coth\left(\frac{1}{2J}x\right)$$
(2.22)

beschreiben und ergibt sich mit deren Hilfe zu:

$$P_1 = B_1 \left(\frac{\gamma \hbar B}{kT}\right) = \frac{4 \tanh\left(\frac{\gamma \hbar B}{2kT}\right)}{3 + \tanh^2\left(\frac{\gamma \hbar B}{2kT}\right)} \quad . \tag{2.23}$$

Die Polarisationswerte im thermischen Gleichgewicht, die sich so für verschiedene Temperaturen und Magnetfeldwerte ergeben, sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Wie zu erkennen ist, ist die TE-Polarisation für Elektronen bereits bei moderaten Bedingungen von B=2,5 T und T=1 K mit etwa 93% relativ hoch<sup>9</sup>, während die Polarisation von Protonen und Deuteronen mit Werten

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup>Englisch: thermal equilibrium oder auch TE-Polariation.

<sup>&</sup>lt;sup>8)</sup>Eine Herleitung der Brillouin-Funktion findet sich in [Zaw98].

<sup>&</sup>lt;sup>9)</sup>Nach Konvention nimmt man grundsätzlich die TE-Polarisation für alle Teilchen als positiv an. Die Ergebnisse von Gleichung 2.21 verdeutlichen hier, dass im energetisch günstigeren Fall Elektronenspin und äußeres Feld anti-parallel zueinander orientiert sind.



**Abbildung 2.5:** Darstellung der TE-Polarisation für Elektronen, Protonen und Deuteronen in Abhängigkeit von der Temperatur bei Magnetfeldern von 2,5 T und 5 T

von etwa 0.25%, respektive 0.05% gering ausfallen. Polarisationexperimente sind bei solchen Polarisationsgraden praktisch nicht möglich.

Da sich die TE-Polarisationen eines Teilchenensembles bei bekannten Temperatur- und Magnetfeldwerten auf diese Weise theoretisch ableiten lassen, eignen sich diese Werte jedoch hervorragend zur Kalibrierung eines Detektionssystems, wie im nächsten Kapitel genauer erläutert wird.

### Brute Force-Methode

Wie aus Abbildung 2.5 zu erkennen ist, lässt sich die Polarisation von Kernen, wie Deuteronen und Protonen, prinzipiell beliebig steigern, indem man die Temperatur absenkt und/oder das Magnetfeld erhöht. So ergeben sich beispielsweise für Werte von 10mK bei einem Feld von 15 T rechnerisch TE-Polarisationen von etwa 91% für Protonen und 30% für Deuteronen. Jedoch sind solche Bedingungen nur mit großem experimentellem und finanziellem Aufwand zu erreichen. Zudem ergeben sich bei der Verwendung solcher Targets für Streuexperimente zusätzliche experimentelle Probleme:

- Durch die benötigte tiefe Temperatur sind den eingesetzten Strahlleistungen Grenzen gesetzt, da es ansonsten zum Aufheizen der Probe und somit zu einem stärkeren Polarisationsverlust kommen kann.
- Magnete zur Erzeugung großer magnetischer Felder, wie sie in diesem Fall benötigt werden, haben typischerweise eine hohe Materialbelegung, was im Rahmen der Untersuchung bei Streuexperimenten zur Abschirmung der gestreuten Teilchen führt und dadurch die Statistik hinabsetzt.

- Hohe Magnetfelder sorgen zudem für eine starke Ablenkung geladener Teilchen, wodurch Teilchenstrahl und während des Steuprozesses entstehende Sekundärteilchen beeinflusst werden können.
- Auf Grund der tiefen Temperaturen und hohen Felder ergeben sich sehr lange Aufbauzeiten für die Polarisation, wodurch sich ein großer Arbeitsaufwand und eine erhöhte Anfälligkeit für mögliche Störungen, wie Stromausfälle und damit verbundene Polarisationseinbrüche ergeben.
- Ein Wechsel zwischen positiver und negativer Polarisation ist mit diesem Verfahren nicht möglich, so dass sich lediglich durch das Drehen des angelegten Magnetfeldes die Polarisationsrichtung ändern lässt. Hierdurch kann es zu zusätzlichen apparativen Fehlern und Ungenauigkeiten der Messung kommen.

Trotz dieser Probleme wurden und werden an einigen Laboratorien Targetmaterialien auf diese Weise polarisiert. Insbesondere handelt es sich hierbei um Wasserstoffdeuterid (HD). Dieses Material weist zwar einen ausgezeichneten Dilutionfaktor ( $f_{HD,p} = \frac{1}{3}$  für Protonen beziehungsweise  $f_{HD,d} = \frac{1}{3}$  für Deuteronen) auf, jedoch erweist sich eine dynamische Polarisation (siehe folgenden Abschnitt) als äußert schwierig. Zwar wurden etwa in [Rad03] Versuche zur dynamischen Polarisation dieses Materials unternommen, diese verliefen jedoch wenig erfolgreich.

So wurde, laut [Koh11], von der  $SPring-8^{10}$  HD Target Group über 90% Protonenpolarisation erreicht. Wegen der eingesetzten hohen Magnetfelder von 17T und Temperaturen um 14mK ergaben sich jedoch *Produktionszyklen* von über einem Monat. Der Grad der Deuteronenpolarisation ließ sich bei diesem Experiment mit Hilfe der Methode der *adiabatic passage*<sup>11)</sup>, bei welcher ein Teil der Protonenpolarisation auf die Deuteronen übertragen wird, auf etwa 50% steigern. Um die Probleme, die sich durch die Verwendung eines großen Magneten ergeben, zu umgehen,

wird die eigentlichen Messung im sogenannten *frozen spin*-Modus durchgeführt. Hier ergeben sich bereits bei der Verwendung eines kleineren Magneten ausreichend lange Relaxationszeiten der Targetpolarisationen, die auf die äußerst tiefen Temperaturen zurückzuführen sind.

# 2.4.2 Dynamische Polarisation

Bei der dynamischen Nukleonen-Polarisation, kurz DNP, wird die im Verhältnis zur TE-Polarisation der Nukleonen wesentlich höhere Elektronen-Polarisation im thermischen Gleichgewicht ausgenutzt. Sie wird dabei mit Hilfe von starken Mikrowellenfeldern von den Elektronen auf die Nukleonen übertragen.

Eine wichtige Voraussetzung für diesen DNP-Prozess ist das Vorhandensein von *freien*, paramagnetischen Elektronen, welche dem Targetmaterial zugefügt werden müssen, da in *normalen*, diamagnetischen Materialien die Elektronenspins paarweise zu Null koppeln.

Das Einbringen der paramagnetischen Zentren, auch Radikale genannt, kann im Wesentlichen auf zwei Arten erfolgen. So lassen sich den verwendeten Substanzen chemische Radikale zusetzen, welche ein ungebundenes Elektron aufweisen. Dies ist jedoch nicht bei allen Targetmaterialien

<sup>&</sup>lt;sup>10)</sup>Akronym des japanischen Synchrotron-Experiments Super Photon ring-8 GeV.

<sup>&</sup>lt;sup>11)</sup>Dieser Prozess nutzt Mikrowellenstrahlung zur Induktion von Übergängen zwischen den gekoppelten Spin-Systemen von Protonen und Deuteronen.

möglich, da sie beispielsweise bei Raumtemperatur gasförmig sind (etwa Ammoniak) oder als Festkörper vorliegen (z.B<sup>6</sup>LiD). Bei einigen Feststoffen kann das Radikal mittels Diffusion eingebracht werden, oder der Feststoff lässt sich durch spezielle Lösungsmittel (siehe [Wan11]) in eine flüssige Form überführen. Diese Verfahren sind jedoch nicht bei allen Materialien anwendbar. Ein anderer Weg, der diesen Einschränkungen nicht unterworfen ist, besteht in der Bestrahlung des Targetmaterials. Auf diese Weise werden die benötigten Radikale direkt aus dem Targetmaterial selbst gebildet, indem die ionisierende Strahlung *Fehlstellen* im Kristallgitter erzeugt. Ein Beispiel für diese Art von Radikalen ist das bei der Bestrahlung von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) mit Elektronen entstehende NH<sub>2</sub>-Molekül<sup>12</sup>). Dieser Vorgang wird unter anderem in [Ber15] beschrieben.

Im Folgenden sollen die beiden, im Rahmen der polarisierten Targetforschung wichtigsten Theorien, kurz zusammengefasst werden. Die beiden Effekte treten in Isolatoren auf, in denen die paramagnetischen Zentren fest lokalisiert sind. Im Gegensatz dazu ist bei Metallen und Flüssigkeiten vor allem der sogenannte Overhauser-Effekt von Bedeutung. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Effekte findet sich beispielsweise in [Abr61].

#### Solid State Effekt

Der Solid State Effekt (SSE) beschreibt den dynamischen Polarisatiosprozess für Materialien, bei denen die Konzentration der paramagnetischen Zentren gering und deren ESR<sup>13)</sup>-Linienbreite schmal im Verhältnis zur Kernlarmorfrequenz  $\omega_N$  ist.

Unter diesen Voraussetzungen koppeln Elektronen- und benachbarte Kern-Spins unter dem Einfluss von Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu einem neuen Vier-Niveau-System. Bei diesem sind, wegen der hohen Elektronenpolarisation unter den Bedingungen des polarisierten Targets, die unteren Niveaus deutlich stärker besetzt. Vernachlässigt man bei diesen Betrachtungen zunächst die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, so lassen sich den einzelnen Niveaus eindeutige Spinkombinationen zuordnen. Übergänge, die mit einem simultanen Spinflip von Elektronen- und Kernspin einhergehen (siehe Abbildung 2.6), sind verboten, da sie die Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1$  verletzen.



**Abbildung 2.6:** Das sich ausbildende Vier-Niveau-System ohne Berücksichtigung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Unter Einbezug der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ergibt sich jedoch eine Mischung der ehemals eindeutigen Zustände. So ist es nun möglich, die ehemals *verbotenen* Übergänge, die mit simultanen Spin-Flips von Kern- und Elektronenspin einhergehen, anzuregen. Eine hohe Relaxationsrate des Elektronenspins hat dabei zur Folge, dass das System schnell wieder in einen der unteren beiden Zustände zurückkehrt und das Elektron somit erneut zur Polarisation bereit steht, wie in Abbildung 2.7 angedeutet wird.

<sup>&</sup>lt;sup>12)</sup>Das ungepaarte Elektron wird in dieser Schreibweise durch den Punkt repräsentiert.

 $<sup>^{13)}</sup>$ Elektronen-Spin-Resonanz im Englischen auch EPR (electron paramagnetic resonance); eine Methode zur Untersuchung der Charakteristik paramagnetischer Zentren. Mehr zu diesem Thema findet sich im Anhang A.4.

Abbildung 2.7: DerSolid State Effekt unterBerückderDipol-Dipolsichtigung Wechselwirkung. Dieneuen Energieniveaus ergeben sich durch eine Linearkombination benachbarter Zustände, durch diesichausgewählteUbergänge anregen lassen. Durch die hohe Relaxationsrate des Elektronenspins baut sich die Elektronenpolarisation schnell wieder auf.



Durch diesen Effekt lässt sich durch das Einstrahlen sättigender Mikrowellenstrahlung mit  $\omega_e + \omega_N$ eine Netto-Überbesetzung des Kernspin-down-Zustandes gegenüber den Spin-up-Zustandes erreichen, woraus eine negative Kenspinpolarisation resultiert. Analog dazu hat eine Mikrowelleneinstrahlung mit einer Frequenz von  $\omega_e - \omega_N$  eine positive Polarisation der Kernspins zur Folge. Voraussetzung für diesen Prozess ist nach [AG78]

$$\frac{N_I}{N_e} \frac{t_{1e}}{t_{1n}} \ll 1 \quad , \tag{2.24}$$

sodass die Relaxationszeit der Elektronen  $t_{1e}$  deutlich kürzer sein muss, als die der Nukleonen  $t_{1n}$ .

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zeigt dabei eine Abhängigkeit von  $r^{-6}$ , so dass der eigentliche Polarisationsprozess nur in nächster Nähe zu den paramagnetischen Zentren abläuft. Zur Ausbreitung der Polarisation trägt die sogenannte Spindiffusion (siehe unten) bei.

Theoretisch lässt sich auf diesem Weg eine Kernspinpolarisation erreichen, welche nahezu der der Elektronen entspricht.

Charakteristisch für den Prozess des Solid State Effekts ist die in Abbildung 2.8 dargestellte Frequenzkurve mit ihren klar getrennten Polarisationsextrema. In einem solchen Fall spricht man auch vom *well-resolved* Solid State Effekt, dem der sogenannte *differential* Solid State Effekt (DSSE) gegenübersteht. Bei diesem können die Übergange nicht mehr klar voneinander getrennt werden und konkurrieren teilweise. Hierdurch ergeben sich geringere Maximalpolarisationen und eine zum reinen SSE leicht verschiedene Frequenzkurve, wie sie beispielhaft in Abbildung 2.9 dargestellt ist.

Der Solid-State Effekt beschreibt zwar den Polarisationsprozess einiger Materialien recht genau, stößt jedoch bei häufig verwendeten Targetmaterialien wie Alkoholen und Diolen an seine Grenzen. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der paramagnetischen Zentren untereinander nicht berücksichtigt wird. Ein exakteres Modell liefert in einem solchen Fall die Spintemperatur-Theorie.



**Abbildung 2.8:** Polarisationsfrequenzkurven sowie Linienbreiten der Übergangsfrequenzen zum well-resolved Solid State Effekt



**Abbildung 2.9:** Polarisationsfrequenzkurven sowie Linienbreiten der Übergangsfrequenzen des differential Solid State Effekts.



**Abbildung 2.10:** Darstellung der Besetzungszahlverteilung der elektronischen Zeemanniveaus für unterschiedliche Mikrowelleneinstrahlungen. a) im thermischen Gleichgewicht b) Kühlung des elektronischen Dipolreservoirs während der dynamischen Polarisation in positive Richtung c) Heizen des Reservoirs, woraus eine negative Nukleonenpolarisation resultiert.

# Spintemperatur-Theorie

Die sogenannte Spintemperatur- oder auch Equal Spin Temperature<sup>14)</sup>-Theorie beruht auf einem thermodynamischen Ansatz zur Beschreibung des Polarisationsprozesses. Die theoretischen Grundlagen dieses Prozesses wurden im Wesentlichen in den 1960er und 70er Jahren durch ABRAGAM und GOLDMAN [AG78] entwickelt und basieren auf Erkenntnissen von PROVOTOROV. Den verschiedenen Wechselwirkungen werden in dieser Theorie unterschiedliche Energiereservoirs zugeordnet, welche sich jeweils über eine entsprechende Temperatur charakterisieren lassen. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Elektronenspins wird hier durch die Temperatur  $T_{SS}$  beschrieben, wohingegen die Zeemanwechselwirkungenergie dieses Spinsystems durch die Temperatur  $T_{Ze}$  repräsentiert wird. Analog hierzu lässt sich  $T_{ZN}$  für die nukleonische Zeemanwechselwirkung definieren.

Bei diesen drei so eingeführten Spintemperaturen handelt es sich nur im theoretischen Sinn um Temperaturen, da sie vielmehr die Besetzungszahlverteilung innerhalb der unterschiedlichen Niveaus über ein thermodynamisches Modell beschreiben. Demgegenüber steht die sogenannte Gittertemperatur  $T_G$ , welche als *echte* Temperatur mit den im Rahmen von Messungen ermittelten Temperaturwerten übereinstimmt.

Für den Polarisationsprozess betrachtet man nun zunächst das elektronische Spinsystem, dessen Zeemanniveaus durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu quasi-kontinuierlichen Bändern mit der sogenannten Dipolbreite  $\Delta$  verbreitert sind. Durch das Einstrahlen von Mikrowellen nahe der Elektronenlarmorfrequenz  $\omega_e + \delta$  können nun Übergänge zwischen den verschiedenen Bereichen der Zeemanbänder gezielt angeregt werden, wie es in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt ist. Sättigende Mikrowelleneinstrahlung führt hier zu einer Gleichbesetzung entsprechender Bereiche. Auf diese Weise trägt die zur Elektronenresonanzenergie  $\hbar \omega_e$  fehlende, beziehungsweise

<sup>&</sup>lt;sup>14)</sup>kurz EST

überschüssige, Energie  $\hbar \delta$  zu einem Umordnungsprozess innerhalb des Dipolreservoirs bei. Da sich die Verteilungen innerhalb der Zeemanbänder durch eine Temperaturänderung des Dipolreservoirs  $(T_{SS})$  charakterisieren lassen, spricht man auch vom Kühlen ( $\delta < 0$ ) beziehungsweise Heizen ( $\delta > 0$ ) dieses Reservoirs.

Die Polarisationsübertragung auf die Nukleonen geschieht durch den thermischen Kontakt zwischen Nukleonen- und Elektronenspinsystem über die Hyperfeinwechselwirkung. Dieser Prozess kann als vom Gitter isoliert betrachtet werden. Initiiert wird er durch einen simultanen Spinflip, auch *Flip-Flop* genannt, zweier antiparallel ausgerichteter Elektronenspins, gekoppelt mit einem Nukleonenspinflip. Da sich die Elektronenpolarisation bei diesem Prozess nicht ändert,  $T_{Ze}$  somit konstant bleibt, wird die für den Nukleonenspinflip benötigte Energiedifferenz dem Spin-Spin-Wechselwirkungsreservoir entzogen beziehungsweise zugeführt. Hieraus ergibt sich, dass sich die Spintemperaturen des Dipolreservoirs  $T_{SS}$  und des Nukleonenzeemanreservoirs  $T_{ZN}$  angleichen. Man spricht aus diesem Grund auch von *Thermal Mixing*.

Nur im Falle des thermischen Gleichgewichts stimmen die vier definierten Temperaturen überein. Ansonsten stehen die definierten Temperaturen durch die bereits in Gleichung 2.22 definierte Brillouin-Funktion im direkten Bezug zu den jeweiligen Besetzungszahlen des betrachteten Systems.

#### Spindiffusion

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Zentren und den Kernspins weist eine starke Abhängigkeit vom Abstand r zwischen den beteiligten Partnern auf. Aus diesem Grund werden nur Kernspins in unmittelbarer Nähe der paramagnetischen Zentren auf die in den vorherigen Abschnitten dargestellte Weise polarisiert.

In herkömmlichen Targetmaterialien übersteigt die Anzahl der Kernspins die der quasi-freien Elektronen jedoch um einen Faktor von etwa 1000, weshalb die obigen Betrachtungen nicht ausreichen, um eine über das gesamte Targetmaterial nahezu gleichmäßige Polarisation zu erreichen.

An dieser Stelle spielt der Prozess der sogenannten Spindiffusion eine wichtige Rolle. Dabei tauschen zwei benachbarte Kernspins in einem Flip-Flop-Prozess ihre Ausrichtung. Hierdurch breitet sich der Grad der Kernspinpolarisation in der Nähe der paramagnetischen Zentren langsam in einer Art Domino-Effekt in weiter entfernten Regionen aus.

# 2.5 Nukleonische Relaxation

Wie anhand der in Gleichung 1.5 angegebenen *figure of merit* für polarisierte Targets zu erkennen ist, ist die mittlere Targetpolarisation  $P_T$  über die Experimentdauer von entscheidender Bedeutung für die Güte eines gewählten Targets.

Neben der erreichbaren Maximalpolarisation  $P_{max}$  sind somit die Aufbau- und Relaxationszeiten des Targetmaterials von Relevanz. Die Aufbauzeit  $t_{auf}$  charakterisiert in diesem Zusammenhang die Zeit, die während der dynamischen Nukleonenpolarisation benötigt wird, um die Targetpolarisation P von Null auf  $1 - \exp(1) \approx 63\%$  ihres Maximalwertes  $P_{max}$  zu vergrößern. Da es sich hierbei um einen Wachstums-Prozess handelt, kann der zeitliche Polarisationsverlauf als exponentielle Annäherung an die maximale Polarisation  $P_{max}$  verstanden werden:

$$P(t) = P_{max} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{auf}}\right) \right)$$
(2.25)

Gleiches gilt für den Relaxationsprozess der Targetpolarisation in Abwesenheit der für den DNP-Prozess benötigten Mikrowelleneinstrahlung, beispielsweise im *frozen spin* - Modus. Hier ist die Relaxationszeit  $t_{1n}$  ein Maß für die Zeit, die die Targetpolarisation benötigt, um ins thermische Gleichgewicht zurückzukehren:

$$P(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_{1n}}\right) + P_{TE}$$
(2.26)

Aus experimenteller Sicht sollte die Aufbauzeit  $t_{auf}$  der Probepolarisation daher möglichst kurz ausfallen, während die Relaxationszeiten  $t_{1n}$ , gerade im Hinblick auf Untersuchungen im *frozen spin* - Modus, möglichst lang sein sollten.

Nach [AG82] werden die Aufbau- und Relaxationszeiten der Nukleonenpolarisation maßgeblich durch die paramagnetischen Zentren des Probenmaterials vermittelt. Näherungsweise ergibt sich dabei folgende Proportionalität zwischen den verschiedenen Relaxationsraten:

$$\frac{1}{t_{1n}} \propto \left(\frac{1}{B_0}\right)^2 \frac{1}{t_{1e}} \tag{2.27}$$

Die nukleonischen Relaxationraten hängen also im erheblichen Maß von der Stärke des externen Feldes  $B_0$  ab. Für tiefe Temperaturen und hohe Magnetfelder, bei denen eine Dominanz des im weiteren Verlauf dargestellten *direkten Prozesses* der elektronischen Relaxation zu erwarten ist, wird die nukleonische Relaxationsrate weiter durch den Einfluss der natürlichen Polarisation des elektronischen Spinsystems  $P_{TE,e}$  (siehe Gleichung 2.21) herabgesetzt:

$$\frac{1}{t_{1n}} \propto \left(\frac{1}{B_0}\right)^2 \frac{1}{t_{1e}} \left(1 - P_{TE,e}^2\right)$$
(2.28)

Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass immer mehr Elektronenspins in ihrem niedrigeren Energieniveau *eingefroren* sind und somit nicht mehr zur Vermittlung der nukleonischen Relaxation beitragen können.

Unter experimentellen Bedingungen ist eine genaue Ermittlung der jeweiligen Aufbauzeiten der Nukleonen- und Elektronenpolarisation schwierig, da bereits leichte Variationen der Einstrahlfrequenz des Mikrowellenfeldes oder eine Leistungsänderung dieses Feldes zu erheblichen Abweichungen vom realen Wert führen können. Gleiches gilt in geringerem Maße auch für die ermittelte Polarisation einer Probe. Zwar kann hier die Mikrowellenfrequenz im Laufe des Polarisationsaufbaus variiert und angepasst werden, jedoch ist nicht vollkommen sicherzustellen, dass die optimalen Mikrowellenfrequenzen ( $\omega_+$  und  $\omega_-$ ) ermittelt werden konnten. So weisen die optimalen Polarisationsfrequenzen beispielsweise bei Trityl-dotierten D-Butanol-Proben (siehe Kapitel 5) lediglich eine Breite von etwa 65MHz auf.

Daher bietet sich eine genauere Untersuchung der jeweiligen Relaxationszeiten der unterschiedlichen Spin-Systeme an. Diese Prozesse können weitestgehend losgelöst vom jeweiligen Mikrowellenfeld betrachtet werden.

### 2.5.1 Paramagnetische Relaxation

Wie unter anderem in [Hes09] beschrieben, ist zu vermuten, dass für den Prozess der paramagnetischen Relaxation in den vorliegenden Materialien vor allem Spin-Phonon-Wechselwirkungen verantwortlich sind.

Zwar ist die Kopplung der elektromagnetischen Strahlung mit dem elektronischen Spinsystem deutlich größer als bei der Spin-Phonon-Wechselwirkung, jedoch wird bei Temperaturen im Bereich von etwa einem Kelvin dieser Effekt durch die Überzahl an verfügbaren Phononen in einem gegebenen Frequenzintervall mehr als ausgeglichen.

Eine ausführliche Betrachtung zur Klärung der Natur der Spin-Phonon-Wechselwirkung wird unter anderem in [AB70] geliefert. Die im Folgenden beschriebenen theoretischen Zusammenhänge wurden ursprünglich für ionische Kristalle mit sogenannten Kramers-Zentren<sup>15)</sup> postuliert und können daher für die Betrachtung der in dieser Arbeit behandelten gefrorenen, chemisch dotierten D-Butanolproben lediglich als Orientierung dienen.

Eingeleitet wird die Spin-Phonon-Wechselwirkung demnach über die sogenannte magnetische Ionen-Gitter-Wechselwirkung. Hier führen die Vibrationen des Kristallgitters zu einer Relativbewegung der geladenen Teilchen innerhalb des Gitters, welche sich wiederum in einer Modulation des elektrischen Kristallfelds niederschlägt und so auch auf die Bahnbewegung der Elektronen. Durch die Spin-Bahn-Kopplung wirken diese Effekte schließlich auf den Elektronenspin ein und können so die Besetzungszahlen der unterschiedlichen Niveaus beeinflussen.

Im Folgenden sollen die wichtigsten Prozesse der sich aus dieser Theorie ergebenen Effekte kurz betrachtet werden. Hierbei soll insbesondere auf die Abhängigkeiten der sich ergebenen Relaxationsraten  $t_{1e}^{-1}$  von Magnetfeld *B* und Gittertemperatur *T* eingegangen werden.

### Der direkte Prozess

Der sogenannte direkte Prozess beruht auf einer Ein-Phonon-Wechselwirkung mit dem elektronischen Spinsystem und stellt laut [AG82] unter DNP-Bedingungen (T < 1 K, B > 1 T) für gewöhnlich den dominierenden Spin-Phonon-Wechselwirkungsprozess dar. Die für einen Spin-Flip des freien Elektrons benötigte Energie  $\hbar \omega_s$  wird über die Absorption beziehungsweise Emission eines Phonons eben jener Energie bereitgestellt, wodurch nur ein relativ schmales Band des Phononspektrums an diesem Prozess beteiligt ist.

Die, durch den direkten Prozess verursachte, longitudinale elektronische Relaxationsrate  $t_{1e,d}^{-1}$ lässt sich in erster Näherung, wie unter anderem in [JMAL09], durch

$$t_{1e}^{-1}(D) \propto B_0^4 T$$
 (2.29)

charakterisieren und weist somit eine hohe Abhängigkeit vom anliegenden Magnetfeld sowie eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur auf. Bei genauerer Betrachtung der zugrunde liegenden Abhängigkeiten

$$t_{1e}^{-1}(D) \propto \omega_s^5 \coth\left(\frac{\hbar\omega_s}{2k_BT}\right)$$
 (2.30)

<sup>&</sup>lt;sup>15)</sup>Diese Art von paramagnetischen Zentren weist lediglich ein ungepaartes Elektron pro Gitterzelle auf.



**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung der verschiedenen Relaxationszprozesse, welche durch die Spin-Phonon-Wechselwirkung hervorgerufen werden.

ist jedoch zu erkennen, dass diese Näherung nur für  $\frac{\hbar\omega_s}{2k_BT} \ll 1$  gilt. In diesem Fall lässt sich der Kotangens Hyperbolicus durch  $\coth(x) \approx \frac{1}{x}$  annähern. Für die in Kapitel 5 durchgeführten Untersuchungen variiert das Verhältnis  $\frac{\hbar\omega_s}{2k_BT}$  jedoch lediglich im Bereich von 0,8 (für 2,1 K bei 2,5 T) bis 3,36 (für 1 K bei 5 T). Daher erscheint die einfache Näherung an das theoretische Verhalten der Relaxationsraten nicht angemessen. Stattdessen ist das Verhalten des Kotangens Hyperbolicus in gegebenen Wertebereichen explizit zu berücksichtigen, wodurch sich folgende Proportionalitäten für den direkten Prozess ergeben:

$$\frac{1}{t_{1e}}(D) \propto \begin{cases} \coth\left(c \cdot \frac{1}{T}\right) & \text{bei konstantem Feld } B_0 \\ B_0^5 \cdot \coth\left(c \cdot B_0\right) & \text{bei konstanter Temperatur } T \end{cases}$$
(2.31)

#### **Der Raman-Prozess**

Dem Raman-Prozess liegt die Wechselwirkung eines Elektronenspins mit zwei Gittermoden unterschiedlicher Energie zugrunde. Bei diesem Zwei-Phonon-Prozess wird ein Phonon absorbiert, während ein Zweites, welches sich um den Energiebetrag  $\hbar\omega_s$  vom Ersteren unterscheidet, emittiert wird. Die dem Spinsystem somit zu- beziehungsweise abgeführte Energie geht mit einem simultanen Spinflip des freien Elektrons einher.

Anders als am direkten Prozess können hier nahezu alle Phononen des Energiespektrums teilnehmen. Diese Überzahl an zur Verfügung stehenden Phononen wird jedoch durch die geringere Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses zweiter Ordnung herabgesetzt. Somit ergibt sich für die hervorgerufenen Relaxationsraten  $t_{1e}^{-1}$  eine starke Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur, welche sich vereinfacht durch

$$t_{1e}^{-1}(R) = R\omega_s^2 T^7 + R' T^9 \tag{2.32}$$

darstellen lässt.

### **Der Orbach-Prozess**

Ein weiterer Zwei-Phonon-Prozess ist durch den sogenannten Orbach-Prozess gegeben, welcher in gewisser Hinsicht eine Verknüpfung der beiden bereits erwähnten Prozesse darstellt. Eine Grundvoraussetzung für diesen Prozess stellt die Existenz eines angeregten Zustands (in Abbildung 2.11 mit [\*] gekennzeichnet) dar, dessen Energie  $\Delta$  jedoch innerhalb des Phononen-Spektrums liegt. Über die Absorption eines hochenergetischen Phonons wird nun, analog zum direkten Prozess, der Spin in den angeregten Zustand gehoben. Über die anschließende Emission eines weiteren Phonons der Energie  $\Delta + \hbar \omega_s$  relaxiert der Spin schließlich in den unteren Grundzustand. Im Gegensatz zum Raman-Prozess, wird beim Orbach-Prozess kein virtuelles, sondern ein reales Niveau angeregt. Somit kann an diesem Prozess lediglich ein relativ schmales Frequenzband des Phononen-Spektrums teilnehmen. Man spricht daher bei diesem indirekten Übergang zwischen den beiden Spin-Grundzuständen auch von einem resonanten Zwei-Phonon-Prozess.

Die sich ergebenen Relaxationsraten weisen eine relativ starke Temperaturabhängigkeit auf, wie anhand von

$$t_{1e}^{-1}(O) \propto \frac{\Delta^3}{\exp(\Delta/k_B T) - 1}$$
(2.33)

zu erkennen ist. Eine Magnetfeldabhängigkeit ist hingegen nur in eben jenem Maß gegeben, indem der angeregte Zustand mit dem äußeren Feld variiert.

Im Gegensatz zum Raman-Prozess legt dieser zweistufige Prozess mehrere Relaxationsraten nahe. Geht man jedoch davon aus, dass die beiden starke Unterschiede in ihrer Relaxationsrate aufweisen, so wird die Gesamtrelaxation maßgeblich durch den langsameren Prozess kontrolliert. Es ist zu erwarten, dass unter den gegebenen Bedingungen  $\Delta \leq k_B T$  die Absorption des hochenergetischen Phonons hier den dominanten Prozess darstellt.

# 3 Kernmagnetische Resonanz

Zur Ermittlung der Polarisation von Festkörpertargets für Polarisationsexperimente hat sich seit Beginn dieses Forschungsfeldes die Methode der *kernmagnetischen Resonanzspektroskopie* etabliert. Der zugrunde liegende Effekt der kernmagnetischen Resonanz, welcher häufig mit dem Akronym NMR<sup>1</sup>) abgekürzt wird, wurde 1946 durch die beiden Physiker BLOCH [BHP46] und PURCELL [PTP46] unabhängig voneinander entdeckt. Die Bedeutung dieser Entdeckung wurde 1952 durch die Verleihung des Nobelpreises für Physik an eben jene beiden Physiker hervorgehoben und zeigt sich auch durch das breite Einsatzgebiet der NMR-Spektroskopie im heutigen Wissenschaftsbetrieb.

So wird dieses Verfahren in vielen naturwissenschaftlichen Disziplinen, wie der Chemie oder der Biochemie, eingesetzt, um die Struktur von Molekülen genauer zu untersuchen. Auch in vielen Ingenieurswissenschaften hat dieses nicht-invasive Verfahren heute Einzug gehalten, um etwa Systeme ohne äußere Störung oder gar Zerstörung zu untersuchen. Einem breiten Publikum ist das NMR-Prinzip durch die Magnetresonanztomographie aus der Medizin bekannt, wo es die Palette der bildgebenden Verfahren, wie Röntgen und die damit verwandte Computertomographie um eine weitere nicht-invasive, und dazu noch von ionisierender Strahlung freie, Variante ergänzt. Im Folgenden sollen die Grundlagen dieses Verfahrens sowie die Bedeutung für die Erforschung polarisierter Festkörpertargets beschrieben werden. Insbesondere soll dabei kurz auf die grundsätzlichen Unterschiede der beiden geläufigen Verfahren, der gepulsten und der *continuous wave*-NMR, eingegangen werden.

# 3.1 Grundlagen

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie beruht auf der Ungleichbesetzung der Zeemanniveaus eines Teilchenensembles im magnetischen Feld. Dabei spielt es keine Rolle, ob diese Besetzungszahldifferenz auf natürlichem Weg, wie bei der TE-Polarisation (siehe Abschnitt 2.4.1), zustande gekommen ist, oder etwa auf die dynamische Nukleonenpolarisation (siehe Abschnitt 2.4.2) zurückzuführen ist.

Durch die geschickte Manipulation der Besetzungszahldifferenz und der damit einhergehenden Änderung der Probeneigenschaften lassen sich Rückschlüsse auf die tatsächlichen Besetzungszahlverhältnisse der Energieniveaus ziehen. Dies soll in den folgenden Abschnitten genauer dargelegt werden.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>Englisch: nuclear magnetic resonance.

# 3.1.1 Induzierte Übergänge – Resonanzabsorption

Grundlegend für NMR-Experimente ist die Überlagerung des externen Magnetfeldes durch ein zusätzliches, zum externen Feld orthogonal ausgerichtetes, oszillierendes Feld (siehe Abbildung 3.1). Durch das Einstrahlen eines solchen Feldes, der Form

$$B_{HF} = 2B_1 \cos \omega t \quad , \tag{3.1}$$

lassen sich Übergänge zwischen den unterschiedlichen Zeemanniveaus induzieren. Dabei wird bei einem Übergang vom energetisch niedrigeren, zum höheren Niveau ein Strahlungsquant vom Hochfrequenzfeld aufgenommen, beziehungsweise im umgekehrten Fall ein Strahlungsquant abgegeben. Aus Gründen der Energieerhaltung muss bei diesem Vorgang gewährleistet sein, dass die vom Hochfrequenzfeld emittierte beziehungsweise absorbierte Energie mit der Energiedifferenz  $\Delta E$  der Zeemanniveaus übereinstimmt.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung eines NMR-Experiments

$$h\nu = \hbar\omega = \Delta E \tag{3.2}$$

Da dies nur im Bereich der Larmorfrequenz  $\omega_L$  gegeben ist, spricht man auch von Resonanzabsorption.

Betrachtet man am Beispiel des Protons ein System von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, so sind die angenommenen Besetzungszahlen durch  $N_{1/2}$ , für den energetisch niedrigeren Zustand und  $N_{-1/2}$  gegeben.

Die Änderung der Besetzungszahlen lässt sich schließlich mit Hilfe der Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{HF}$ zwischen den beiden Niveaus ausdrücken, wie in Abbildung 3.2 dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass beide Übergangsrichtungen gleich wahrscheinlich sind.

$$\dot{N}_{1/2} = W_{HF} \left( N_{-1/2} - N_{1/2} \right) = -\dot{N}_{-1/2}$$
 (3.3)

Wie leicht zu erkennen ist, führt dieser Vorgang zu einer Verringerung der Besetzungszahldifferenz. Die Energieänderung ist dabei über



**Abbildung 3.2:** Darstellung der Besetzungszahlen und induzierten Übergänge im Zwei-Niveau-System

$$\dot{E}(\omega) = \left(\dot{N}_{\downarrow} - \dot{N}_{\uparrow}\right) \Delta E = 2W_{HF} \left(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}\right) \hbar \omega$$
$$= 2W_{HF} \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} N \hbar \omega$$
$$= 2W_{HF} P N \hbar \omega$$
(3.4)

gegeben und somit direkt proportional zur Polarisation P. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{HF}$ 

ist dabei laut [Har86] durch

$$W_{HF}(\omega) = \frac{\pi}{2\mu_0^2} \gamma^2 B_1^2 f(\omega) \tag{3.5}$$

gegeben und folgt somit dem Linienprofil  $f(\omega)$  der endlich breiten Resonanz.

Obgleich diese Beschreibung sehr einfach gehalten ist, erklärt sie doch die grundlegenden Zusammenhänge während des Messprozesses. Insbesondere die später näher beleuchtete Methode der cw-NMR lässt sich mit diesem phänomenologischen Ansatz recht gut erfassen.

Zur genauen Beschreibung der Methode der gepulsten NMR reicht dieser Ansatz jedoch nicht aus. Auch die Bedeutung einer phasensensitiven Messung lässt sich durch diese Überlegungen nicht vollständig vermitteln.

### 3.1.2 Blochgleichungen und Magnetisierung

Eine alternative Beschreibung der Vorgänge innerhalb einer Probe während und nach der Einstrahlung des Hochfrequenzfeldes entwickelte BLOCH (siehe [Blo46]). Die sogenannten Blochgleichungen stellen dabei eine makroskopische Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Probe und den unterschiedlichen Magnetfeldern, in der Form von klassischen Bewegungsgleichungen, dar.

Ein Überblick über die Blochgleichungen ist in nahezu jedem Buch zum Thema *Kernmagnetische Resonanz* zu finden, wie etwa in [Har86] oder [Sli90].

Als Ausgangsgröße werden hier nicht die einzelnen magnetischen Momente und die unterschiedlichen Besetzungszahlen der Zeemanniveaus betrachtet, sondern die durch die Summe der einzelnen magnetischen Momente hervorgerufene Gesamt-Magnetisierung  $\vec{M}$  einer Probe.

$$\vec{M} = \sum_{i}^{N} \frac{\vec{\mu}_i}{V} \tag{3.6}$$

Betrachtet man lediglich die zum äußeren Magnetfeld parallel verlaufende, ungestörte Magnetisierungskomponente, so zeigt sich, dass diese weitestgehend mit der Polarisation eines Teilchenensembles übereinstimmt (siehe [SW92]):

$$M_0 = N\gamma\hbar\langle I_z\rangle = Ng\mu_N IP_I \tag{3.7}$$



Abbildung 3.3: Die einzelnen magnetischen Momente (hier von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen) im externen Feld  $B_0$  koppeln zur Gesamtmagnetisierung  $M_0$  einer Probe.

BLOCH geht nun davon aus, dass sich die Gesamtmagnetisierung

ähnlich der einzelnen magnetischen Momente verhält. So macht er die sinnvolle Annahme, dass, wie bereits in Abschnitt 2.3.1 dargestellt, durch ein homogenes Magnetfeld ein Drehmoment auf die einzelnen magnetischen Momente und somit auch auf die Gesamtmagnetisierung einer Probe ausgeübt wird. Hieraus resultiert eine Änderung des Gesamtdrehimpulses  $\dot{\vec{L}} = \vec{M}V \times \vec{B}$  einer

Probe, welche sich auf eine zeitliche Änderung der Magnetisierung gemäß

$$\vec{M} \times \vec{B} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}}{dt} \tag{3.8}$$

überträgt. Die Lösung dieser Differentialgleichung resultiert abermals in einer Präzession, diesmal die der Magnetisierung, um die betrachtete Magnetfeldachse mit der Larmorfrequenz  $\omega_L = -\gamma B$ . Weiterhin wird angenommen, dass nach einer Störung der Magnetisierung, beispielsweise durch das Einstrahlen eines HF-Feldes, diese wieder in ihre Gleichgewichtslage

$$\vec{M}_0 = \begin{pmatrix} 0\\0\\M_0 \end{pmatrix} \tag{3.9}$$

zurückkehrt. Dabei unterscheidet man zwischen longitudinalen und transversalen Magnetisierungskomponenten. Die dem longitudinalen Prozess zugrunde liegende Spin-Gitter-Relaxationszeit  $t_1$  ist dabei bereits aus den Beschreibungen im vorherigen Kapitel bekannt. Sie führt zu einer Änderung der longitudinalen Magnetisierungskomponenten gemäß

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{t_1} \quad . \tag{3.10}$$

Für die transversale Komponente beziehungsweise die Quermagnetisierung läuft hingegen ein analoger Prozess mit einer zweiten charakteristischen Relaxationszeit ab, der sogenannten Spin-Spin- oder auch transversalen Relaxationszeit  $t_2$ .

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{t_2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{t_2} \quad . \tag{3.11}$$

Für Hochfrequenzfelder, deren Amplitude klein gegenüber dem statischen Magnetfeld ist, lassen sich diese Effekte durch die Bewegungsgleichung

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - \frac{(M_z - M_0)\vec{e}_z}{t_1} - \frac{M_x \vec{e}_x + M_y \vec{e}_y}{t_2}$$
(3.12)

darstellen. Die resultierende Magnetfeld wird in diesem Fall durch

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega t) \\ - & B_1 \sin(\omega t) \\ & & B_0 \end{pmatrix}$$
(3.13)

repräsentiert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein gemäß Gleichung 3.1 oszillierendes Hochfrequenzfeld durch die Superposition zweier entgegengesetzt rotierender Felder ausgedrückt werden kann, wie durch Abbildung 3.1.2 graphisch dargestellt wird. Die mit  $-\omega$  rotierende Feldkomponente kann dabei vernachlässigt werden, da sie fern ab der Resonanz liegt und somit nahezu keinen Einfluss auf die Probe ausübt.

### Übergang ins mitrotierende Koordinatensystem

An dieser Stelle ist es hilfreich, in ein rotierendes Koordinatensystem zu wechseln, welches mit der Frequenz  $\vec{\omega} = -\omega \vec{e_z}$  um das externe Feld rotiert, sodass die Komponente des Hochfrequenzfeldes



in diesem Koordinatensystem ruht. Das Magnetfeld nimmt dann den Wert

$$\vec{\tilde{B}} = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \tag{3.14}$$

an. Betrachtet man nun die Änderung der Magnetisierung, wie sie durch Gleichung 3.8 für kartesische Koordinaten gegeben ist, erhält man in diesem rotierenden System wegen der Koordinatentransformation

$$\left(\frac{d\vec{F}}{dt}\right)_{rot} = \left(\frac{d\vec{F}}{dt}\right)_{Lab} - \vec{\omega} \times \vec{F}$$
(3.15)

die Darstellung

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \left( \vec{M} \times \vec{B} \right) \longrightarrow \frac{d\vec{\tilde{M}}}{dt} = \gamma \left( \vec{\tilde{M}} \times \vec{\tilde{B}} \right) - \left( \vec{\omega} \times \vec{\tilde{M}} \right) \\
= \gamma \left( \vec{\tilde{M}} \times \left( \vec{\tilde{B}} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right) \quad .$$
(3.16)

Das wirkende Magnetfeld lässt sich in diesem Fall zu einem effektiven Feld  $\vec{B}_{eff}$  zusammenfassen. Mit  $\omega = -\gamma B$  (für die beiden Magnetfelder  $B_0$  und  $B_1$ ) ergibt sich

$$\vec{B}_{eff} = \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right)\vec{e}_z + B_1\tilde{\vec{e}}_x = \left(B_0 - B_\omega\right)\vec{e}_z + B_1\tilde{\vec{e}}_x \tag{3.17}$$

$$=\frac{(-\omega_0+\omega)\vec{e}_z+\omega_1\tilde{\vec{e}}_x}{\gamma}=\frac{\Delta\omega\vec{e}_z+\omega_1\tilde{\vec{e}}_x}{\gamma} \quad . \tag{3.18}$$

Bezieht man dies nun in die Darstellung für  $\frac{d\tilde{\vec{M}}}{dt}$  mit ein, so folgt für die einzelnen Komponenten:

$$\frac{d\widetilde{M}_x}{dt} = -\frac{\widetilde{M}_x}{t_2} + \Delta\omega\widetilde{M}_y$$

$$\frac{d\widetilde{M}_y}{dt} = -\Delta\omega\widetilde{M}_x - \frac{\widetilde{M}_y}{t_2} - \omega_1\widetilde{M}_z$$

$$\frac{d\widetilde{M}_z}{dt} = \omega_1\widetilde{M}_y - \frac{\widetilde{M}_z - M_0}{t_1}$$
(3.19)

Abbildung 3.5:

rung  $\vec{M}$  (rechts)



Im statischen Fall  $\frac{d\tilde{M}}{dt} = \vec{0}$  führt dies zu folgenden Magnetisierungen:

$$\widetilde{M}_x = \frac{\Delta\omega\omega_1 t_2^2}{1 + (t_2\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 t_1 t_2} M_0$$
(3.20a)

$$\widetilde{M}_{y} = \frac{w_{1}t_{2}}{1 + (t_{2}\Delta\omega)^{2} + \omega_{1}^{2}t_{1}t_{2}}M_{0}$$
(3.20b)

$$\widetilde{M}_{z} = \frac{1 + (\Delta \omega t_{2})^{2}}{1 + (t_{2} \Delta \omega)^{2} + \omega_{1}^{2} t_{1} t_{2}} M_{0} \quad .$$
(3.20c)

Aus diesen Gleichungen ist die Proportionalität aller drei Komponenten zur Magnetisierung  $M_0$  im stationären Fall direkt ersichtlich. Somit kann gefolgert werden, dass die longitudinale Magnetisierung einer Probe über die transversalen Magnetisierungskomponenten im stationären Fall gemessen werden kann.

Die Rücktransformation in kartesische Koordinaten ergibt sich schließlich durch

$$M_x(t) = \widetilde{M}_x \cos \omega t - \widetilde{M}_y \sin \omega t$$
  

$$M_y(t) = \widetilde{M}_x \sin \omega t - \widetilde{M}_y \sin \omega t$$
(3.21)

oder auch

$$M_x + iM_y = \left(\widetilde{M_x} + i\widetilde{M}_y\right)e^{iwt} \quad . \tag{3.22}$$

# 3.1.3 Suszeptibilität

Nachdem die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Magnetfeldern und der damit einhergehenden Magnetisierungsänderung aufgestellt wurden, stellt sich die Frage, wie man einen Zugriff auf diese Größen erhält.

Dies gelingt mit Hilfe der sogenannten Suszeptibilität  $\chi$ , welche ein Maß für die Magnetisierbarkeit eines Materials im magnetischen Feld angibt. Im statischen Fall  $\chi_0$  stellt sie im Wesentlichen eine Proportionalitätskonstante zwischen angelegtem Magnetfeld  $B_0$  und der damit einhergehenden Magnetisierung

$$M_0 = \frac{\chi_0}{\mu_0} B_0 \tag{3.23}$$

dar, wobei  $\mu_0$  hier die magnetische Feldkonstante bezeichnet. Für hochfrequente Wechselfelder lässt sich dementsprechend die sogenannte komplexwertige HF-Suszeptibilität durch

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \tag{3.24}$$

darstellen. Überträgt man dies auf die Magnetisierungskomponenten orthogonal zum externen Feld, so ergeben sich diese zu

$$M_x(t) = 2\frac{B_1}{\mu_0} \left( \chi(\omega) e^{i\omega t} \right)$$
  
=  $2\frac{B_1}{\mu_0} \left( \chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t \right) , \qquad (3.25)$ 

beziehungsweise

$$M_y(t) = 2\frac{B_1}{\mu_0} \left(\chi'(\omega)\sin\omega t - \chi''(\omega)\cos\omega t\right) \quad . \tag{3.26}$$

Vergleicht man dies mit den in Gleichung 3.21 gewonnenen Ergebnissen, so erkennt man, dass folgende Zusammenhänge bestehen:

$$\chi''(\omega) = \mu_0 \frac{\widetilde{M}_y(t)}{2B_1} \quad \text{und} \quad \chi'(\omega) = \mu_0 \frac{\widetilde{M}_x(t)}{2B_1} \quad .$$
(3.27)

Daher ist es möglich, über die verschiedenen Anteile der HF-Suszeptibilität auf die transversalen Magnetisierungskomponenten der Probe zu schließen, welche wegen den Gleichungen 3.20a und 3.20b proportional zur longitudinalen Magnetisierung sind.

#### 3.1.4 Linienform und Polarisation

Anhand dieser Vorüberlegungen kann nun auf die natürliche Linienform von  $\chi'(\omega)$  und  $\chi''(\omega)$  geschlossen werden.

Betrachtet man zunächst  $\chi''(\omega)$  aus Gleichung 3.27, so folgt mit Hilfe der Gleichungen 3.23 und 3.20b sowie  $\omega = -\gamma B$  der Zusammenhang

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0 \omega_0 \gamma}{2\omega_1 \gamma} \frac{\omega_1 t_2}{1 + (t_2(\omega - \omega_0))^2 + \omega_1^2 t_1 t_2}$$

$$= \frac{\chi_0 \omega_0}{2} \frac{t_2}{1 + (t_2(\omega - \omega_0))^2 + \omega_1^2 t_1 t_2}$$

$$= \frac{\chi_0 \omega_0}{2t_2} \frac{1}{\frac{1 + \omega_1 t_1 t_2}{t_2^2} + (\omega - \omega_0)^2}$$

$$= \frac{\chi_0 \omega_0 \pi}{2t_2 \sigma} \underbrace{\frac{\sigma/\pi}{\sigma^2 + (\omega - \omega_0)^2}}_{f_{Lorentz}(\omega - \omega_0)} .$$
(3.28)



Abbildung 3.6: Darstellung von Absorptions- und Dispersionsanteil

 $\chi''(\omega)$  spiegelt also das bekannte, normierte Lorenzprofil wider, wobei  $\sigma = t_2^{-1}\sqrt{1 + \omega_1^2 t_1 t_2}$  gesetzt wurde und der vollen Halbwertsbreite<sup>2)</sup> der Kurve entspricht. Für  $\chi'(\omega)$  erhält man nach analoger Betrachtung

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_0 \omega_0 \pi(\omega - \omega_0)}{2\sigma} f(\omega - \omega_0) \quad . \tag{3.29}$$

Aus Gründen die im weiteren Verlauf geklärt werden, nennt man den Imaginärteil der Suszeptibilität  $\chi''(\omega)$  auch den Absorptionsanteil. Sein Maximum weist er in der Resonanz, bei  $\omega = \omega_0$ , auf und verläuft bezüglich dieser symmetrisch. Der sogenannte Dispersionsanteil  $\chi'(\omega)$ hingegen verläuft asymmetrisch bezüglich der Resonanzfrequenz und nimmt bei ihr folglich den Wert Null an. Sein Maximum weist der Dispersionsanteil genau bei der Halbwertsbreite des Absorptionssignals, also bei  $\omega = \omega_0 \pm \sigma$ , auf. Eine Darstellung der idealisierten Kurvenverläufe findet sich in Abbildung 3.6.

Die Halbwertsbreite der Lorenzkurve ergibt sich für schwache Felder ( $\omega_1 \ll t_1 t_2$ ) zu

$$(\Delta\omega)_{FWHM} = \frac{2}{t_2}$$
 bzw.  $(\Delta\nu)_{FWHM} = \frac{1}{\pi t_2}$ , (3.30)

sodass man für schmale Profile auf eine lange transversale Relaxationszeit schließen kann. Bei realen Experimenten kommt es jedoch zu einer Linienverbreiterung, welche im Wesentlichen auf apparative Umstände, wie Feldinhomogenitäten  $\delta B/B$  und zeitliche Schwankungen im Magnetfeld  $\delta B/\delta t$  zurückzuführen ist. In diesem Fall ist  $t_2$ , welches die reine Spin-Spin-Relaxationszeit darstellt, durch eine effektive Relaxationszeit  $t_2^*$ , mit

$$\frac{1}{t_2^*} = \frac{1}{t_2} + \frac{1}{t_2'} + \dots$$
(3.31)

 $<sup>^{2)}\</sup>mathrm{Im}$  Englischen häufig mit FWHM für full width half maximum abgekürzt.
zu ersetzen, welche weitere Effekte berücksichtigt. Daher ergibt sich die tatsächlich gemessene Signalform häufig zu einer Faltung aus Lorenz- und Gauss-Profil. Zudem können die Linien aus

muss über das gesamte Spektrum summiert werden. In einem letzten Schritt soll nun die Beziehung zwischen dem ermittelten NMR-Spektrum und der Polarisation einer Spinspezies verdeutlicht werden. Wie bereits in Gleichung 3.23 gezeigt, ist die Probenmagnetisierung proportional zur statischen Suszeptibilität  $\chi_0$  sowie zum äußeren Feld  $B_0$ . Mit Hilfe von Gleichung 3.7 ergibt sich der Zusammenhang

anderen Gründen verbreitert sein, wie etwa in Abschnitt 5.2.1 ausgeführt wird. In diesem Fall

$$P_I = \frac{B_0}{Ng\mu_0\mu_N I}\chi_0\tag{3.32}$$

zwischen Probenpolarisation  $P_I$  und der Suszeptibilität  $\chi_0$ . Wie in [Dul96] anhand der Kramers-Krönig-Relation gezeigt wird, hängen Dispersions- und Absorptionsanteil der Suszeptibilität zusammen, sodass sich folgende Beziehung aufstellen lässt:

$$\chi'(0) \equiv \chi_0 = \frac{2}{\pi} \bigotimes_0 \int_0^\infty \frac{\chi''(\omega)}{\omega} d\omega \quad . \tag{3.33}$$

Durch  $O \int$  wird angedeutet, dass lediglich der *Hauptteil* des Intergrals (wie etwa in [Sli90] beschrieben) zu beachten ist. Somit kann die Polarisation durch

$$P = \frac{B_0}{Ng\mu_0\mu_N I}\chi_0 = \left(\frac{2\hbar}{\pi g^2\mu_0\mu_N^2 NI}\right) \quad \text{(} D\int_0^\infty \frac{\omega_0\chi''(\omega)}{\omega}d\omega \propto \int_0^\infty \frac{\omega_0\chi''(\omega)}{\omega}d\omega \qquad (3.34)$$

bestimmt werden. Da im Allgemeinen der Absorptionsanteil  $\chi''(\omega)$  der Suszeptibilität lediglich in einem schmalen Bereich  $\Delta \omega$  von Null verschieden ist<sup>3)</sup>, variiert das Verhältnis  $\frac{\omega_0}{\omega}$  nur gering und kann vernachlässigt werden. Daher ergibt sich die Polarisation zu

$$P = k \int_{\Delta\omega} \chi''(\omega) \ d\omega \quad . \tag{3.35}$$

Die Targetpolarisation eines Teilchenensembles ist somit direkt proportional zum Integral über den Absorptionsanteil  $\chi''(\omega)$ , sprich zur Fläche unterhalb der Resonanzlinie.

#### Polarisationsbestimmung mittels NMR

Nachdem die Proportionalität zwischen der Fläche unter dem NMR-Profil und der Polarisation dargelegt wurde, kann nun die absolute Polarisation einer Probe bestimmt werden. Hierzu nutzt man, wie bereits in Abschnitt 2.4.1 angedeutet, die TE-Polarisation.

Bei bekannten Magnetfeld- und Temperaturwerten lässt sich ihr Wert für ein gegebenes Teilchenensemble berechnen. Auf diese Weise lässt sich den gemessenen Flächeneinheiten  $F_{TE}$  im thermischen Gleichgewicht ein exakter Polarisationswert  $P_{TE}$  zuordnen. Mittels dieser Eichung, die zur Minimierung der Unsicherheit zusätzlich bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup>Eine Ausnahme bildet hier beispielsweise das Spektrum von <sup>14</sup>N in NH<sub>3</sub>, dessen Resonanzlinie bei 2,5 T eine Breite von etwa 5MHz bei einer Kernlarmorfrequenz von  $\omega_{L,14_N} \approx 7,7M$ Hz aufweist.

werden kann, ergibt sich so ein Proportionalitätsfaktor k zwischen Polarisation und Flächeneinheiten. Diesen nennt man auch den *Enhancement*-Faktor. Hierdurch ist es nun möglich, beliebigen Flächeneinheiten F, welche auch während des dynamischen Polarisationprozesses ermittelt worden sein können, einen Polarisationswert P gemäß

$$P = \frac{P_{TE}}{F_{TE}} \cdot F = k \cdot F \tag{3.36}$$

zuzuordnen.

Neben dieser Methode der Polarisationsbestimmung lässt sich für bestimmte Targetmaterialien, wie etwa für das quadrupolverbreiterte D-Butanol, die Polarisation auch auf andere Weise ermitteln, wie näher in Abschnitt 5.2.2 ausgeführt wird.

# 3.2 Ermittlung der Absorptionskurve

Wie gezeigt wurde, kann die Polarisation eines Teilchenensembles über den absorptiven Anteil der HF-Suszeptibilität  $\chi''(\omega)$  der untersuchten Spinspezies bestimmt werden. Wie im Folgenden erläutert werden soll, lässt sich das ergebende Resonanzlinienprofil dabei auf zwei unterschiedliche Arten detektiert werden.

#### 3.2.1 continuous wave NMR

Bei der sogenannten *continuous wave* NMR-Methode, kurz cw-NMR, wird die induktive Kopplung der Suszeptibilität des Probenmaterials mit einer Spule ausgenutzt. Meist verwendet man bei diesem Verfahren die sogenannte Purcell-Methode<sup>4)</sup>, bei welcher die gleiche Spule zur Induktion der Übergänge zwischen den Energieniveaus und zur Aufnahme der Absorptionskurve genutzt wird.

Zusammen mit einer Kapazität bildet die verwendete Spule einen Schwingkreis, der auf die Kernlarmorfrequenz  $\omega_0$  abgestimmt wird. Die Induktivität

$$L(\omega) = L_0(1 + 4\pi\eta\chi(\omega)) \tag{3.37}$$

der Spule hängt dabei im Wesentlichen von der Grundinduktivität  $L_0$  der leeren Spule, dem sogenannten Füllfaktor<sup>5)</sup>  $\eta$  sowie der bereits besprochenen Suszeptibilität des Probenmaterials ab. Betrachtet man nun die komplexwertige Impedanz des Spule

$$Z(\omega) = R + i\omega L(\omega)$$
  
=  $R + i\omega L_0 (1 + 4\pi\eta\chi(\omega))$   
=  $\underbrace{R + \omega L_0 \cdot 4\pi\eta\chi''(\omega)}_{Z_R} + i\underbrace{\omega L_0 (1 + 4\pi\eta\chi'(\omega))}_{Z_L}$ , (3.38)

erkennt man, dass, neben deren Eigenwiderstand R, der imaginäre Anteil der Suszeptibilität  $\chi''(\omega)$  zum ohmschen Widerstand  $Z_R$  der Spule beiträgt, während der Realteil  $\chi'(\omega)$  lediglich

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup>Im Gegensatz zur Bloch-Methode, welche zwei orthogonale Spulen verwendet: je eine für die Anregung der Übergänge und die Messung der resultierenden Induktivitätsänderung.

 $<sup>^{5)} \</sup>mathrm{Der}$  Füllfaktor kennzeichnet die Belegung der Spule mit dem zu vermessenden Probenmaterial und ist in den meisten Fällen nicht theoretisch zu berechnen.

zum induktiven Anteil der Induktivität, dem sogenannten Blindwiderstand  $Z_L$ , beiträgt. Eine Änderung der Suszeptibilität wirkt sich somit letztendlich auf die Güte des Schwingkreis aus, dessen mittlere absorbierte Leistung durch

$$\bar{P} = \frac{1}{2} I_0^2 \Delta R = \frac{1}{2} I_0^2 \omega L_0 4\pi \eta \chi''(\omega)$$
(3.39)

gegeben ist. Bei konstantem Strom  $I_0$  ist die vom Schwingkreis absorbierte Leistung somit direkt proportional zum Absorptionsanteil, hierher der Name, der Suszeptibilität und kann über die Änderung der sich ergebenden Spannung gemessen werden.

Zur Bestimmung der Polarisation ist es weiterhin nötig, den Realteil von Gleichung 3.38 für das gesamte Frequenzintervall der Absorptionskurve zu ermitteln. Hierzu kann auf zwei Weisen verfahren werden:

- 1. Bei der sogenannten *field sweep* Methode wird bei konstanter Anregungsfrequenz das externe magnetische Feld *B* variiert.
- 2. Bei der *frequency sweep* Methode wird hingegen bei konstantem Magnetfeld die Anregungsfrequenz geändert.

Im Rahmen der Forschung an polarisierten Targets wird im Allgemeinen die *frequency sweep*-Methode bevorzugt. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass zur Ausbildung und Bestimmung der TE-Polarisation das angelegte Feld möglichst konstant gehalten werden muss. Zum anderen würden bei einem *field sweep* sich für den DNP-Prozess verändernde Polarisationsfrequenzen ergeben, welche somit durchgehend angepasst werden müssten. Dies würde einen erheblichen experimentellen Aufwand bedeuten.

Eine ausführlichere technische Beschreibung zur Realisierung eines cw-NMR-System findet sich in Kapitel 4.

#### 3.2.2 Gepulste NMR

Ein alternatives Konzept zur Detektion des NMR-Spektrums einer Probe stellt das Verfahren der gepulsten NMR dar. Im Gegensatz zum cw-Verfahren, bei welchem die grundlegenden Aufnahmeschritte simultan ablaufen, lassen sich bei der gepulsten NMR-Spektroskopie, kurz pNMR<sup>6</sup>, drei voneinander zeitlich getrennte Schritte unterscheiden.

Der erste Schritt wird durch den sogenannten Anregungspuls repräsentiert. Dieser starke, relativ kurze Hochfrequenzpuls mit der Grundfrequenz  $\omega_L$  und der Pulslänge  $t_p$  generiert über die NMR-Spule ein Wechselfeld. Dies sorgt dafür, dass die Probenmagnetisierung, wie in 3.1.2 beschrieben, um einen gewissen Winkel  $\theta$  aus ihrer ursprünglichen Richtung, parallel zum externen Feld, heraus gekippt wird.

$$\theta = \int \omega_L dt = \gamma \int_0^{t_p} B_1(t) dt = \gamma \frac{B_{HF}}{2} t_p \quad . \tag{3.40}$$

Der Kippwinkel ist dabei im Wesentlichen von der Länge des Anregungspulses  $t_p$  sowie von der Pulsleistung, beziehungsweise die Stärke des so erzeugten Wechselfeldes  $B_{HF}$ , abhängig. Bei

<sup>&</sup>lt;sup>6)</sup>Das Präfix p steht in diesem Zusammenhang für das englische Wort *pulsed*.





diesem Verfahren wird, anders als bei der cw-Methode, das gesamte Spektrum simultan angeregt. Um eine möglichst gleichmäßige Anregung über den relevanten Frequenzbereich des Spektrums zu gewährleisten, sollte die Leistung des Hochfrequenzpulses möglichst gleichmäßig über das gesamte Frequenzintervall verteilt sein. Vorteilhaft wirkt sich hier aus, dass das Spektrum eines kurzen Hochfrequenzpulses bereits auf natürliche Weise verbreitert ist, wie unter anderem in [Hes05] dargelegt wird und in Abbildung 3.7 gezeigt ist.

Der Anregungspuls führt zu einer Transversalmagnetisierung der Probe, welche nach dem Puls gemäß Gleichung 3.8 um das externe Magnetfeld in der xy-Ebene des Laborsystems rotiert.

Im zweiten Schritt führt diese zeitliche Änderung des Magnetisierungsvektors zur Induktion einer Spannung in die NMR-Spule, welche nun als Empfänger dient. Da die Transversalmagnetiserung gemäß der Bloch-Gleichung 3.10 exponentiell zerfällt, überträgt sich dieser Effekt auf die in die Spule induzierte Spannung. Man nennt das so entstehende, zeitaufgelöste Spannungssignal daher auch *free induction decay*<sup>7</sup>)-Signal. Dieses Signal beinhaltet die wesentlichen Informationen des späteren NMR-Spektrums, muss jedoch noch in dieses überführt werden.

Dazu wird in einem letzten Schritt das zeitabhängige FID-Signal über eine Fourier-Transformation in das frequenzaufgelöste NMR-Spektrum überführt.

### Polarisationsmessungen mittels gepulster NMR

Die Bochumer PT-Arbeitsgruppe hat verschiedene Versuche unternommen, die Polarisation durch das gepulste NMR-Verfahren zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Systeme entwickelt beziehungsweise angeschafft und an die Belange des polarisierten Targets angepasst. Das in [Hes05] beschriebene System setzt dabei auf einen modularen Aufbau sowie eine hohe Pulsleistung von bis zu 150 Watt. Es zeigte sich, dass mit diesem Aufbau bereits NMR-Signale von Proben bei Raumtemperatur detektiert werden konnten. Auch die Detektion von NMR-Signalen bei tiefen Temperaturen, wie sie für die untersuchten Proben unter Polarisationsbedingungen

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup>Häufig mit dem Akronym FID abgekürzt.



**Abbildung 3.8:** Die Absorptionsspektren von D-Butanol gemessen bei verschiedenen Übergangszeiten. Die jeweilige Grundlinien sind durch entsprechende waagerechte Linien gekennzeichnet.

vorliegen, stellte an sich kein Problem dar. Es zeigten sich jedoch Unsicherheiten bei der exakten Ermittlung der Targetpolarisation. Diese sind hauptsächlich auf die relativ lange Übergangszeit (etwa 17µs) zwischen Anregungspuls und Beginn der Aufnahme des FIDs zurückzuführen, welche durch eine lange *ring down*<sup>8)</sup>-Zeit des Systems zu begründen ist. Ein Anzeichen hierfür ist, dass bei schmalen Signalen, wie denen von <sup>6</sup>LiD, diese Probleme geringer ausfallen, als bei breiten Signalen, wie sie etwa für das Spektrum der Protonen in Butanol vorliegen. Wie in Gleichung 3.30 gezeigt wird, gehen schmale NMR-Spektren mit einer relativ langen transversalen Relaxationszeit einher, wodurch der relative Signalverlust geringer ausfällt.

Zu ähnlichen Problemen kam es auch bei der im Rahmen der Arbeiten [Kam09] und [Her10] entwickelten NMR. Diese basiert auf einer kommerziellen NMR-Karte des Typs TRX-I-50-75-300-AWG-USB der Firma *SpinCore* sowie auf verschiedenen Verstärkern und Switchen.

Zwar konnte die *ring down*-Zeit (etwa 100ns) und der damit verbundene Signalverlust minimiert werden, jedoch zeigt sich, dass es vor allem bei der Aufnahme von quadrupolverbreiterten Signalen (siehe Kapitel 5), wie etwa D-Butanol, zu starken Abweichungen von der erwarteten Signalform kommt. Die Signale weisen eine hohe Abhängigkeit von der jeweiligen Übergangszeit auf, wie in Abbildung 3.8 zu erkennen ist. Aus diesem Grund ist eine Auswertung der Signale mittels der im Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Asymmetriemethode nicht ohne weiteres möglich und die so ermittelten Polarisationswerte weisen eine relativ hohe Unsicherheit auf.

Aus den dargestellten Gründen eignen sich gepulste NMR-Systeme daher nur bedingt zur

<sup>&</sup>lt;sup>8)</sup>Aufgrund der relativ hohen Leistung der Pulse sowie der Verwendung eines Schwingkreises dauert es relativ lang bis die Pulsleistung abgefallen ist und mit dem System das reine FID-Signal detektiert werden kann. Hierdurch kommt es zum Verlust des Beginns des FID-Signals.

Detektion der Polarisation von Festkörpertargets. Da die Dauer der Einzelmessungen bei diesen Verfahren kurz ist, lassen sich solche Systeme jedoch zur Untersuchung von schnell ablaufenden Prozessen innerhalb der Proben einsetzen, wie etwa in Kapitel 5 weiter beschrieben wird.

# 4 Entwicklung der cw-NMR

In Kapitel 3 wurde die Methode der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie in Bezug auf die Bestimmung der Polarisation und Erforschung polarisierter Festkörpertargets theoretisch dargestellt.

In diesem Kapitel soll nun die praktische Umsetzung der cw-NMR-Methode dargestellt werden. Hierbei wird im Speziellen auf die häufig verwendete Liverpool-Box sowie die Entwicklungen der Bochumer Arbeitsgruppe "polarisiertes Target" in diesem Forschungsfeld eingegangen. Darüber hinaus soll das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte *continuous wave*-NMR-Modul zur Polarisationsbestimmung von Festkörpertargets vorgestellt werden, wobei insbesondere auf physikalische und technische Aspekte eingegangen wird. Letztendlich soll das entwickelte System bezüglich seiner Eignung zur Polarisationsbestimmung untersucht werden.

# 4.1 Grundlegende Elemente eines cw-NMR-Systems

Das Verfahren der Polarisationsbestimmung von Festkörpertargets mittels cw-NMR hat sich über die Jahre zur Standardtechnik in diesem Bereich entwickelt, dabei jedoch verschiedene Änderungen im Aufbau der jeweiligen Apparaturen mitgemacht. Ein Überblick über diese Entwicklung wird unter anderem in [Cou04] nachgezeichnet.

Grundlegende Änderungen sind dabei vor allem in drei Bereichen erzielt worden:

- Schwingkreis
- Demodulationsprozess
- Signalverarbeitung

Zudem wurden auch verschiedene andere Komponenten besser aufeinander und auf die jeweiligen Anforderungen abgestimmt. Meist ergaben sich hierdurch jedoch keine Änderungen in der eigentlichen Funktionsweise der cw-NMR, weshalb an dieser Stelle auf diese Anpassungen nicht weiter eingegangen werden soll.

Eine chronologische Herangehensweise an diese Themen scheint dabei wenig sinnvoll, da viele Entwicklungen parallel zueinander abliefen. Aus diesem Grund bietet es sich an, in der Reihenfolge der Signalentstehung an diese Themen heranzugehen und so die Bedeutung der jeweiligen Modifikation genauer hervorzuheben.

Das Ziel einer jeden Änderung ist <br/>es, das sogenannte Signal-zu-Rausch-Verhältnis, auch SNR oder S/N genannt<br/><sup>1)</sup>, zu verbessern.

Es wird also versucht, das Signal möglichst stark aus dem Rauschen (eine Übersicht über verschiedene Rauscharten findet sich in Anhang B.4) hervorzuheben, ohne jedoch das eigentliche

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>Aus dem Englischen für *signal to noise ratio*.

Messsignal zu verfälschen. Demgegenüber steht der Anspruch eines möglichst einfachen und wenig fehleranfälligen Aufbaus sowie einer präzisen Justierung der Anlage.

Diese beiden Anforderungen widersprechen sich teilweise, so dass in einigen Belangen ein Kompromiss aus Simplizität und Signal-zu-Rauschverhältnis getroffen werden muss.

### 4.1.1 Der Schwingkreis

Das grundlegendste Element einer jeden cw-NMR-Apparatur stellt der, bereits unter 3.2.1 erwähnte, Schwingkreis dar. Dieser besteht im Wesentlichen aus einer NMR-Spule sowie aus verschiedenen resistiven und kapazitiven Elementen. Er tritt als einziges Element der gesamten Schaltung über die NMR-Spule in direkten Kontakt zur untersuchten Probe.

Je nach Aufbau des Schwingkreises, kann dieser stark in seiner Charakteristik variieren. Gemeinsam ist jedoch allen Anordnungen, dass ihre Resonanzfrequenz auf die Kernlarmorfrequenz  $\omega_L$ der untersuchten Spezies abgestimmt wird.

Im Rahmen der polarisierten Targetforschung wurden verschiedenste Anordnungen getestet und theoretisch betrachtet. Die wahrscheinlich einfachste und in vielen Schaltungen verwendete stellt dabei die simple Kombination aus einer NMR-Spule mit der Induktivität  $L_0$ , einem Widerstand R und einem Kondensator der Kapazität C zu einem Serienschwingkreis dar. In diesem Fall ergeben sich die effektive Spannungsamplitude  $U_{eff}$  des Hochfrequenzsignals, welche über den Schwingkreis ermittelt wird durch den konstant gehalten Effektivstrom  $I_{eff}$  sowie die Impedanzen Z der verwendeten Komponenten. Betrachtet man eine solche Schaltung zunächst in Abwesenheit einer Probe, so kann die Spannung durch

$$U_{eff}(\omega) = I_{eff}|Z| = I_{eff}\sqrt{R^2 + (\omega L_0 - \frac{1}{\omega C})^2}$$
(4.1)

berechnet werden. Mit Hilfe der Resonanzfrequenz des Schwingkreises, welche durch

$$\omega_s = \frac{1}{\sqrt{LC}} \tag{4.2}$$

gegeben ist und der Konvention  $\Delta \omega = \omega - \omega_s,$ lässt sich Gleichung 4.1 so zu

$$U_{eff}(\Delta\omega) = I_{eff}R\sqrt{1 + \left(\frac{2L_0}{R}\right)^2 (\Delta\omega)^2}$$
(4.3)

vereinfachen, wobei angenommen wurde, dass  $\omega \gg \Delta \omega$  gilt.

Stimmen die Schwingkreis-Resonanzfrequenz  $\omega_s$  und Erregerfrequenz  $\omega$  überein, kann nach [Hau98] zudem angenommen werden, dass der Schwingkreis ein rein resistives Verhalten aufweist. Die Resonanzlinie des reinen Schwingkreises ergibt sich somit wegen Gleichung 4.3 zu einer Parabelkurve, wie sie in Abbildung 4.1 dargestellt ist. In Anwesenheit einer Probe führt die Änderung der Probenmagnetisierung, wie bereits in 3.2.1 gezeigt, zu einer Beeinflussung der Spuleninduktivität  $L(\omega)$ , wodurch wiederum die Impedanz des Schwingkreises modifiziert wird. Daher erscheint das spätere Resonanzsignal als eine Änderung der Spannungsamplitude des Hochfrequenzsignals und schlägt sich somit als Signal innerhalb der Parabelkurve nieder.

Die Experimentanordnung eines polarisierten Targets stellt hohe Ansprüche an den verwendeten Schwingkreis. Beim sogenannten *non resonant cable circuit*-Aufbau befinden sich dabei alle



**Abbildung 4.1:** Serienschwingkreis bei konstantem Strom sowie sich aus Gleichung 4.3 ergebende Resonanzparabel des Schwingkreises ohne Probe

schwingkreisbildenden Komponenten in unmittelbarer Nähe zur untersuchten Probe und somit im Tieftemperaturbereich ( $T \leq 1 \,\mathrm{K}$ ) des Experiments. Hierdurch ergeben sich hohe Anforderungen an die verwendete Elektronik. Zudem ist bei einer solchen Anordnung der Schwingkreis relativ unflexibel für Modifikationen. Alternativ können die Schwingkreiskomponenten, mit Ausnahme der NMR-Spule, auch in einem Hochtemperaturbereich in unmittelbarer Nähe zum Schwingkreis untergebracht werden. Dies führt jedoch zu weiteren Problemen und ist häufig aus Platzmangel nicht ohne Weiteres möglich.

Eine andere und in diesem Forschungsbereich etablierte Herangehensweise stellt daher die Verwendung eines sogenannten resonant cable circuits dar, wie in Abbildung 4.1 veranschaulicht ist. Bei diesem Aufbau befindet sich lediglich die NMR-Spule in unmittelbarer Probennähe, wohingegen die restlichen Schwingkreiskomponenten in einen Bereich außerhalb des Kryostaten ausgelagert werden können. Der Kontakt zwischen den Bauteilen wird hierbei über Koaxialkabel vermittelt. Als Teil des Schwingkreises nimmt das verwendete Koaxialkabel jedoch Einfluss auf dessen Eigenschaften. Um den Einfluss zu minimieren, wird im Allgemeinen ein Kabel mit der vielfachen Länge der halben Wellenlänge der Hochfrequenzschwingung im Kabelmedium verwendet. Man spricht auch von  $\lambda/2$ -Kabel. Hierdurch wird erreicht, dass in erster Näherung die Impedanz am Kabelende mit der an der NMR-Spule übereinstimmt. Die Verwendung eines solchen  $\lambda/2$ -Kabels schlägt sich dann im Wesentlichen in einer weiteren Vertiefung der Resonanzparabel nieder.

Neben dem Konstantstrom-Serienschwingkreis existieren weitere Möglichkeiten zur Realisierung dieses Bestandteils eines cw-NMR-Systems. So kann er als Parallelschwingkreis konstruiert werden, was nach [Hau98] in einer gesteigerten Sensitivität des Systems mündet. Zudem existieren neben den Konstantstrom-Varianten des Schwingkreises auch Konstantspannungs-Varianten. Ein Überblick über mögliche Varianten wird in [Cou80] geboten.

Da handelsübliche Hochfrequenzverstärker jedoch zumeist mit einer Eingangsimpedanz von 50  $\Omega$ angeboten werden, hat sich die Verwendung der Konstantstrom-Serienschaltung weitgehend etabliert. Diese weisen nämlich eine relativ niedrige Impedanz des abgestimmten Schwingkreises auf. Die Verwendung von elektronisch verstellbaren Kapazitäten ermöglichte seit den 1990er Jahren eine weitere Modifikation der Schwingkreischarakteristik (siehe auch [CH98a]). So lässt sich durch die Methode der *synchronen Resonanzanpassung* die Hintergrundparabel des Schwingkreises kompensieren. Hierzu wird die Resonanzfrequenz des Schwingkreises jeweils auf die momentane Eingangsfrequenz abgestimmt, wodurch sich idealerweise eine lineare Grundlinie des Resonanzsignals ergibt. Diese Methode erweist sich besonders bei breiten Resonanzsignalen, wie sie etwa für quadrupolverbreiterte Deuteronenspektren vorliegen, als vorteilhaft und trägt so zu einer Minimierung des SNR bei.

#### 4.1.2 Demodulationsprozess

Von entscheidender Bedeutung für die Funktion eines cw-NMR-Moduls ist zudem der sogenannte Demodulationsprozess, bei dem das hochfrequente Signal in ein einfacher zu verarbeitendes und zur Amplitude des Hochfrequenzsignals proportionales Gleichspannungssignal transformiert wird. Hierbei ist besonders auf eine hohe Linearität dieses Prozesses im späteren Arbeits- beziehungsweise Leistungsbereich zu achten.

Die ersten cw-NMR-Module verwendeten zu diesen Zweck Dioden aus der Telekommunikationstechnik, welche in Reihe zu einem Widerstand geschaltet wurden. Hieraus ergibt sich ein linearer Spannungsanstieg im sogenannten Durchlassbereich der Dioden, in dem diese betrieben werden. Mit Hilfe eines anschließenden Tiefpass-Filters lässt sich die Magnitude des komplexen Signals  $\chi(\omega)$  ermitteln, also die gesamte Amplitude des absorptiven und dispersiven Signals. Unter einigen Einschränkungen verhält sich dieses weitestgehend linear zur Polarisation, wie unter anderem in [CGH+93] dargelegt wird. Da jedoch ein solcher rein auf Dioden abgestimmter Prozess niemals vollständig linear verläuft, kommt es hier zu Abweichungen bei der exakten Detektion der Polarisation. Diese führen dazu, dass negative Polarisationen über- und positive Polarisationen unterbestimmt werden. Simulationen mit verschiedenen Signalformen ([HH74]) legen jedoch den Schluss nahe, dass bei einer Modulation<sup>2)</sup> von zehn Prozent mit Abweichungen von kleiner als ein Prozent zu rechnen ist, während eine weitere Vergrößerung der Modulation schnell zu größeren Abweichungen führt.

Ein Vertreter dieser Generation von cw-NMR-Modulen ist etwa die in den 1970ern in Bonn entwickelte *Kaul*-NMR (siehe [Kau76]), mit welcher es bereits möglich war, TE-Signale von quadrupolverbreiterten Deuteronenspektren zu erfassen. Jedoch erwies sich dieses System als äußerst fehleranfällig, wodurch die Qualität der aufgenommen Spektren hohen Schwankungen unterworfen war.

Zu einer deutlichen Steigerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses trug schließlich die Detektion des reinen absorptiven Signalteils  $\chi''(\omega)$  mit Hilfe der sogenannten phasensensitiven Detektion bei, welche auch heute noch verwendet wird. Dazu wird das eigentliche Messsignal mit dem Erregersignal  $S_L$  in Phase gebracht. Mittels eines Diodenringmischers können die beiden phasengleichen Signale nun gemischt werden, wobei der Signalausgang  $S_I$  proportional zur Amplitude

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup>Unter dem Begriff der Modulation versteht man in diesem Zusammenhang das Verhältnis  $\frac{\Delta U}{U}$  aus der eigentlichen Höhe des Resonanzsignals  $\Delta U$  zum Offset der Resonanzparabel U, typischerweise etwa 3 V.





(a) Prinzipschaltbild zur Signalaufnahme mittels phasensensitiver Detektion

(b) Schematische Darstellung des Double Balanced Ring Mixers SRA-1+ nach [Min]

Abbildung 4.2: Phasensensitive Detektion zur Ermittlung des Resonanzspektrums

des Signaleingangs  $S_R$  ist, wie folgende Gleichung zeigt:

$$S_{L}(t) = \cos(\omega_{L}t)$$

$$S_{R}(t) = U(t) \cos(\omega_{R}t)$$

$$S_{I}(t) = S_{L} \cdot S_{R} = U(t) \cos(\omega_{L}t) \cos(\omega_{R}t)$$

$$= \frac{U(t)}{2} \left(\cos([\omega_{R} - \omega_{L}]t) + \cos([\omega_{R} + \omega_{L}]t)\right)$$

$$\omega_{L} = \omega_{R} \longrightarrow S_{I}(t) = \frac{U(t)}{2} \left(1 + \cos(2\omega_{L}t)\right) \quad . \tag{4.4}$$

Eine schematische Darstellung eines auf dieser Technik basierenden Aufbaus findet sich in Abbildung 4.2a.

Durch einen geeigneten Tiefpass-Filter lassen sich anschließend hochfrequente Terme unterdrücken und man erhält ein zur Eingangsamplitude U(t) proportionales Gleichspannungssignal.

Ein solches Bauteil weist, neben der Möglichkeit zur phasensensitiven Messung und der damit verbundenen Erfassung des reinen Absorptionssignals, zudem eine hervorragende Linearität auf. Daher baut nahezu jedes *moderne* cw-NMR-System auf diesem Verfahren zur Signaldemodulation auf. In Abbildung 4.2b ist der häufig verwendete Double Balanced Ring Mixer SRA-1+ dargestellt. Im Gegensatz zu anderen Mischern – eine kurze Übersicht findet sich beispielsweise in [Sch10] – treten an dessen Ausgang lediglich die Mischungsfrequenzen auf, wodurch eine einfachere Weiterverarbeitung ermöglicht wird.

### 4.1.3 Signalverarbeitung

für

Der Bereich der Signalverarbeitung ist zwar nicht Teil des eigentlichen cw-NMR-Moduls, soll an dieser Stelle jedoch trotzdem kurz beleuchtet werden. Im Laufe der Jahre haben sich hier einige größere technische Veränderungen ergeben, welche stark zur Verbesserung der Signalqualität beigetragen haben.

Ein großes Problem stellt die Auswertung der relativ kleinen Resonanzsignale dar. Diese werden zudem durch die deutlich größere Parabelkurve des Schwingkreises überlagert. Daher lassen sich die ermittelten Signale nur geringfügig verstärken, wodurch das Auflösungsvermögen der nachgeschalteten Hardware nicht im vollen Umfang zur Signaldetektion genutzt werden kann. Zur Lösung dieses Problems wurden bei verschiedenen Experimenten sogenannte Parabelkompensationskarten eingesetzt, die ein etwa gleich großes, elektronisch erzeugtes Referenzsignal vom eigentlichen Signal abzogen. Auf diese Weise ließ sich idealerweise ein nahezu grundlinienloses Signal detektieren, das sich problemlos dem sensitiven Bereich der Aufnahmehardware anpassen ließ.

Die ermittelten Signale konnten anschließend von einem Oszilloskop, welches der Detektion der Spannungsverläufe diente, abfotografiert werden; dies erlaubte die anschließende Bestimmung der Flächeneinheiten der Signale und somit die Polarisation mit Hilfe eines Planimeters<sup>3</sup>).

Mit der zunehmenden Verbreitung von Mikroprozessoren und hochauflösenden ADCs<sup>4)</sup> eröffneten sich weitere Möglichkeiten der verbesserten Signaldetektion. So ermöglicht diese Technik etwa die digitale Parabelkompensation. Hierzu wird das Hintergrundsignal des Schwingkreises zunächst außerhalb der eigentlichen Resonanz aufgenommen und anschließend vom gemessenen Resonanzsignal abgezogen. Um eine möglichst gute Signalauflösung zu gewährleisten, müssen die Signale jedoch weiterhin in einem gewissen Maß elektronisch verstärkt werden. Zu diesem Zweck kompensieren sogenannte Offset-Karten zunächst den Gleichspannungsoffset der Parabelkurve, um eine anschließende Verstärkung zu gewährleisten.

Eine weitere Möglichkeit das Signal-zu-Rauschverhältnis zu verbessern, besteht durch den sogenannten **Signal-Average**-Prozess. Dabei wird eine größere Anzahl N von Einzelspektren akkumuliert. Während die Resonanzsignalstärke bei diesem Prozess proportional zur Anzahl der Einzelmessungen anwächst, steigt der durch weißes Rauschen verursachte Signalanteil lediglich proportional zu  $\sqrt{N}$  an, sodass sich eine SNR-Verbesserung von  $\sqrt{N}$  ergibt. Auf diese Weise heben sich auch kleine Signale vom Rauschen ab und können somit ausgewertet werden.

# 4.2 Frühere Entwicklungen

Wie bereits erwähnt, setzten cw-NMR-Systeme zu Beginn dieses Forschungsbereichs vor allem auf einen diodenbasierenden Demodulationsprozess. In dieser Phase entwickelte jede Arbeitsgruppe, im regen Austausch mit anderen Kollaborationen, einen mehr oder weniger eigenständigen, an ihre Ansprüche angepassten cw-NMR-Aufbau. Dies änderte sich durch die Einführung der phasensensitiven Detektion und der damit einhergehenden Entwicklung der sogenannten Liverpool-Box in den 1970er Jahren. Durch dieses Modul, welches ursprünglich für das EMC-Experiment entwickelt wurde, stand nun ein System zum Polarisationsnachweis zur Verfügung, das einen breiten Frequenzbereich abdeckte, verlässliche Polarisationsdaten lieferte und sich über die Jahre an verschiedenen Experimenten bewährt hat.

### 4.2.1 Liverpool-Box

Das Liverpool-Modul basiert auf der Verwendung eines Konstantstrom-Serienschwingkreises, dessen wesentliche Bestandteile, mit Ausnahme der NMR-Spule, mit den restlichen Komponenten

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup>Mechanisches Messgerät zur Bestimmung beliebiger Flächeninhalte.

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup>Akronym aus dem Englischen für Analog-to-Digital-Converter, zu deutsch: Analog-Digital-Wandler.



**Abbildung 4.3:** schematische Darstellung der sogenannten Liverpool-Box und der eingesetzten Komponenten

des Moduls in einer massiven Kupferbox untergebracht sind. Neben der Abschirmung von störender HF-Strahlung dient diese Box zudem der thermischen Stabilisierung des Gesamtsystems und gewährleistet so Langzeit-Messungen bei konstanten Bedingungen. Insgesamt lassen sich, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, fünf funktionelle Sektoren auf der Schaltung unterscheiden, welche jeweils voneinander geschirmt sind.

In Sektion 1 befinden sich die kapazitiven und resistiven Komponenten des seriellen Konstantstrom-Schwingkreises, welche über den Signalausgang mittels  $\lambda/2$ -Kabel mit der NMR-Spule verbunden werden. Die Kapazität des Schwingkreises wird in der ursprünglichen Version über zwei parallelgeschaltete Kondensatoren, je ein Kondensator mit fester sowie einer mit variabler Kapazität, festgelegt. Über den variablen, sogenannten Abstimmkondensator lässt sich die Resonanzfrequenz des Schwingkreises variieren. Dazu kann die Kapazität mittels eines Drehreglers an der Gehäuseseite verstellt werden.

Da die Liverpool-NMR für den Betrieb mehrerer paralleler NMRs konstruiert wurde, kann die hochfrequente Wechselspannung bei Nichtverwendung des jeweiligen cw-NMR-Moduls *weggeschaltet*<sup>5)</sup> werden. Dazu dient der sogenannte *Reed-Switch* RS, über den der Hochfrequenzeingang zur Erde kurzgeschlossen wird. Auf diese Weise wird eine Signalinduktion in benachbarte NMR-Spulen vermieden.

Daneben wird das Messsignal an dieser Stelle bereits verstärkt und durch einen Splitter für die Demodulation mittels Diodendetektor und mittels phasensensitivem Detektor aufgeteilt.

Die Demodulation des Signals geschieht in den Sektoren 2 und 4. Im Erstgenannten lässt sich

<sup>&</sup>lt;sup>5)</sup>Ein einfaches Ausschalten der Erregerfrequenz würde zu einem Abkühlen des phasensensitive Detektors führen, wodurch es zu einer Beeinträchtigung von dessen Linearität käme.

Тур	Bezeichnung in Abb. 4.3	Verstärkung	Noise Figure	VSWR	max. Input	Versorgungs- spannung
WJ-71A	$G_1$	$18\pm0,5\mathrm{dB}$	$2,1\mathrm{dB}$	1.4	13dBm	$15\mathrm{V}$
WJ-A54	$G_2$	$26\pm0,3\mathrm{dB}$	4,5dB	1.4	$12 \mathrm{dBm}$	$15\mathrm{V}$
GPD402	$G_3$	$13 \pm 1,0 \mathrm{dB}$	$8,0\mathrm{dB}$	1.8	$13 \mathrm{dBm}$	$17\mathrm{V}$
GPD403	$\mathrm{G}_4, \mathrm{G}_5 \And \mathrm{G}_6$	$9\pm1,0\mathrm{dB}$	$7,5\mathrm{dB}$	1.6	$13 \mathrm{dBm}$	$25\mathrm{V}$

Tabelle 4.1: Kenndaten der für das Liverpool-Modul verwendeten Hochfrequenzverstärker

das auf etwa +7dBm verstärkte Erregersignal mit einem externen Phasenkabel zum Messsignal in Phase bringen. Auf diese Weise kann mittels eines BRMs – hier wird der SRA-1+ der Firma *MiniCircuits* verwendet – der rein absorptive Signalteil gemessen werden. Der Diodendetektor – die Liverpool-Box nutzt dazu Schottky-Dioden des Typs BAT85<sup>6)</sup> – im Sektor 4 dient in diesem Aufbau hingegen nicht vorrangig der Detektion der Gesamtamplitude des Signals. Er wird vor allem benötigt, um den Schwingkreis abzustimmen. Nur mit Hilfe des phasensensitiven Detektors ist dies nahezu unmöglich, da sowohl Signalphase als auch Resonanzfrequenz gleichzeitig zu bestimmen wären.

In den Sektoren 3 und 5 werden die demodulierten DC-Signale letztendlich verstärkt. Des Weiteren wird die Ausgangsimpedanz an die nachgeschaltete Elektronik angepasst, so dass Leistungsverluste möglichst vermieden werden.

Da einige Bauteile der Liverpool-Box, wie etwa zahlreiche der in Tabelle 4.1 erwähnten Hochfrequenzverstärker, nicht mehr hergestellt werden, ist eine Reparatur, beziehungsweise der Nachbau dieses Systems, nicht mehr ohne Weiteres möglich.

#### 4.2.2 Bisherige Entwicklungen in Bochum

Vor dem Hintergrund dieser Beschaffungslücke und der sich ständig weiter entwickelnden Technik, versuchte die Bochumer Arbeitsgruppe *Polarisiertes Target* in den letzten Jahren ein neues, für die Polarisationsdetektion geeignetes cw-NMR-Modul zu entwickeln. Ein Überblick über diese Versuche findet sich in den Arbeiten [Phi08], [Sch10] und [Von13]. Im Folgenden sollen die wesentlichen Entwicklungsschritte kurz zusammengefasst werden.

Ziel der Bemühungen war es, jeweils ein auf phasensensitiver Detektion beruhendes System zu entwickeln, welches weitestgehend der Liverpool-NMR entsprechen sollte.

Als eine wesentliche Veränderung zum Liverpool-System wird bereits seit einiger Zeit auf eine elektronisch einstellbare Kapazität zur Anpassung der Resonanzfrequenz des Schwingkreises zurückgegriffen. Hierdurch wird, im Gegensatz zu den ursprünglich verwendeten mechanischen Drehkondensatoren, ein komfortabler und schneller Abstimmprozess des NMR-Moduls ermöglicht. Zudem eröffnet dies die Möglichkeit zur synchronen Resonanzanpassung, durch die sich der Q-Kurven-Hintergrund eliminieren lässt. Die Integration der Komponenten des Restschwingkreises in eine vom eigentlichen NMR-Modul separierte Box gestattet zudem einen flexibleren Aufbau des Experiments.

<sup>&</sup>lt;sup>6)</sup>Ursprünglich war an dieser Stelle der Diodentyp BD3 vorgesehen, welcher jedoch nicht mehr verfügbar war und deshalb durch diese Diode mit ähnlichen Eigenschaften ersetzt wurde.

Bei der frühen Entwicklung des NMR-Moduls zeigte sich, dass der Demodulationsprozess sowohl mittels Diodendetektor als auch über den BRM<sup>7</sup> sowie über die anschließende Signalverstärkung und -entkopplung gut beherrscht wurde. Daher wurden diese Komponenten der NMR-Schaltung auf eine eigene Platine ausgelagert, welche über SMA-Anschlüsse mit dem Hochfrequenzteil des Moduls verbunden werden kann.

Bei der Gestaltung des Hochfrequenzteils, welcher der Verstärkung und Phasenanpassung der Hochfrequenzsignale dient, ergaben sich hingegen verschiedene Probleme. Diese waren vor allem auf Reflexionen, bei welchen ein Teil der einlaufenden Hochfrequenzleistung am jeweiligen Bauteil zurückgeworfen wird und sich mit dem eigentlichen Signal überlagert, zurückzuführen. Um diesen Effekt möglichst gering zu halten, wurde bei der Auswahl der entsprechenden Bauteile auf ein möglichst niedriges Reflexions-Verhalten<sup>8)</sup> geachtet. Eine weitere Minimierung dieser Störung wird durch eine Anpassung der Platine an die systemweit verwendete Impedanz von 50  $\Omega$  erreicht. Es zeigt sich jedoch, dass vor allem das Reflexionsverhalten des BRM nicht zu vernachlässigen ist, wodurch im Resonanzfall mit erheblichen Signalstörungen im Referenzarm zu rechnen ist. Aus diesem Grund wird ein zusätzlicher Verstärker im Referenzarm verwendet. Dieser ist für die eigentliche Signalverstärkung unnötig und die zusätzliche Leistung wird mittels Abschwächer kompensiert, jedoch lassen sich so mögliche Störeinflüsse des BRMs verringern beziehungsweise besser abschirmen.

In [Von13] wurde unter anderem die Möglichkeit getestet, das Phasenkabel durch einen elektronischen Phasenschieber zu ersetzen. Erste Versuche sahen zwar vielversprechend aus, es zeigte sich jedoch, dass die Signalform hierdurch stark beeinflusst wird und je nach Phasenverschiebung unterschiedlich stark von einer idealen Sinusform abweicht. Aus diesem Grund wird diese Möglichkeit vorerst nicht weiter verfolgt. Mit fortschreitender Entwicklung der elektronischen Phasenschieber könnte diese Möglichkeit jedoch durchaus von Nutzen sein, scheint dieser Ansatz doch durchaus aussichtsreich zu sein.

# 4.3 Entwicklung des neuen cw-NMR-Moduls

Als Ersatz für die Liverpool-Box soll sich das neu entwickelte cw-NMR-Modul möglichst gut in eventuell bereits bestehende NMR-Apparaturen eingliedern. Daher ist es in vielerlei Hinsicht ähnlich zu diesem aufgebaut, ohne jedoch Verbesserungsmöglichkeiten außer Acht zu lassen. Erkenntnisse, die in den oben erwähnten Arbeiten gewonnen wurden, wurden bei der Planung und Gestaltung der neuen cw-NMR-Karte berücksichtigt.

# 4.3.1 Varicap<sup>9)</sup>-Box

Wie bereits bei den Vormodellen, sind die resistiven und kapazitiven Komponenten des Schwingkreises in eine externe Box ausgelagert. Analog zur Liverpool-Box ist der Schwingkreis als

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup>An dieser Stelle sei erwähnt, dass, neben dem aus der Liverpool-NMR bekannten Mixer SRA-1+, auch Versuche mit einem anderen phasensensitiven Detektor unternommen wurden. Da der beispielsweise in [Sch10] verwendete TFM-3+ jedoch keinen differentiellen Signalabgriff erlaubt, wurden diese Versuche letztendlich verworfen.

<sup>&</sup>lt;sup>8)</sup>Eine kurze Betrachtung zu diesem Thema findet sich in Abschnitt B.3

<sup>&</sup>lt;sup>9)</sup>kurz für variable Kapazität

nal

layer **bop**tom

<u>6+6</u>

G.Reiche

Vari⁄CapBox Exp.Ph.I

M.Fink

40925





(a) Schematische Darstellung zum Aufbau der Varicap-Box



**Abbildung 4.4:** Darstellungen zur entwickelten Varicap-Box welche auf der variablen Kapazitätsdiode BB212 aufbaut.

constant-current-Serienschwingkreis ausgeführt. Eine schematische Darstellung der entwickelten Schaltung wird in Abbildung 4.4 aufgezeigt. Die Resonanzfrequenz des Schwingkreises kann bei dieser Schaltung über die variable Kapazitäts-Doppeldiode BB212, deren Kapazität sich elektronisch über eine Steuerspannung von 0-9 V im Bereich zwischen etwa 560pF und 20pF variieren lässt, abgestimmt werden. Sollte die maximale Kapazität nicht ausreichen, so kann diese gegebenenfalls durch einen optionalen, parallel geschalteten Kondensator weiter erhöht werden. Bei den resistiven Komponenten des Schwingkreises ist zu beachten, dass der sogenannte constant-current-Widerstand  $R_{cc}$  groß gegenüber der Impedanz des Schwingkreises sein muss, um eine konstanten Strom zu gewährleisten. Der Dumping-Widerstand  $R_d$  vergrößert hingegen die Schwingkreis-Impedanz leicht, sodass auch negative Signale proportional erfasst werden können (siehe etwa [CH98b]). Daher nutzt man im Allgemeinen Widerstände von  $R_{cc}=600 \,\Omega$  und  $R_d=5 \,\Omega$  (für Protonenmessungen) beziehungsweise  $R_d=10 \,\Omega$  (für Messungen am Deuteron).

Für die gesamte elektronische Schaltung, einschließlich der Ansteuerungsschaltung für die Varicap-Diode, wurde eine zweilagige Leiterplatine (siehe 4.4b) entwickelt, welche zur Minimierung von Störeinflüssen auf die systemweite Impedanz von 50  $\Omega$  angepasst ist.

### 4.3.2 Elektronische Schaltung

Der elektronische Aufbau des neuen NMR-Moduls ist gegenüber dem der Varicap-Box deutlich komplexer. Daher wurde bei der Entwicklung der Schaltung auf eine vierlagige Leiterplatine zurückgegriffen. Diese umfasst, anders als die Vorgängerversionen aus [Von13], sowohl den Niederals auch den Hochfrequenzteil. Durch die Verwendung von Leiterplatinen wird eine schnelle Montage sowie eine relativ problemlose Reparatur, beziehungsweise ein schneller Austausch einzelner fehlerhafter Komponenten, ermöglicht. Wie schon die Platine der Varicap-Box, wurde auch diese Schaltung auf 50  $\Omega$ -Impedanz hin optimiert. Zudem wurde besonders im Hochfrequenzteil darauf geachtet, dass die Signalwege möglichst kurz gehalten werden, um Stehwellenprobleme weitestgehend zu vermeiden.

Im Wesentlichen besteht die in Abbildung 4.5 schematisch dargestellte Schaltung aus zwei



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung des neu entwickelten cw-NMR-Moduls. Die Schwingkreiskomponenten wurden in eine externe Schaltung ausgelagert.

Hochfrequenzverstärkerketten, je eine für den Referenz- und eine für den Signal-Kanal, den Demodulationseinheiten und den anschließenden DC-Verstärkern im Niederfrequenzteil des Moduls. Die Hochfrequenzverstärkerkette wird dabei durch Verstärker und Abschwächer der Firma *Mini-Circuits* gebildet, welche in Metallgehäusen des Formfaktors TO-8 untergebracht sind. Neben einer hohen Linearität im Frequenzbereich von 5 bis 500MHz und einem relativ niedrigen Rauschpegel, weisen die Verstärker ein angemessenes Preis-Leistungs-Verhältnis auf. Zudem können alle eingesetzten Verstärker mit DC-Spannung von 15 V betrieben werden, sodass gegenüber dem Liverpool-Modul auf eine zusätzliche Spannungsversorgung von 24 V verzichtet werden kann. Die wichtigsten technischen Daten der verwendeten Elemente sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Wie durch Testmessungen ermittelt werden konnte, zeigen die Verstärker im oberen Leistungsbereich eine geringe Abweichung von einem linearen Verhalten. Daher ist beim Aufbau der Schaltung darauf zu achten, dass sie möglichst im mittleren Leistungsbereich operieren. Dies wird durch die Wahl entsprechender Abschwächer vor den Verstärkern gewährleistet, so dass sich eine möglichst hohe Linearität der jeweiligen Verstärkerketten ergibt. Die eingesetzten Abschwächer stammen ebenfalls von der Firma *MiniCircuits* und tragen die Typbezeichnung PAC-X<sup>10</sup>.

Neben der Leistungsbegrenzung dienen die Abschwächer der Pegelanpassung vor dem BRM und dem Diodendemodulator, welcher wie in der Liverpool-Box zunächst auf Basis von BAT85-Dioden erstellt wurde. So erfordert der BRM-Eingang des SRA-1 im Referenzkanal eine Leistung von +7dBm, was einer Leistung von etwa 5mW entspricht und bei einem 50  $\Omega$ -System mit einer Spannung von etwa 500mV korrespondiert. Messungen in [o.V] haben gezeigt, dass der SRA-1+

<sup>&</sup>lt;sup>10)</sup>Die Abschwächer sind als passive *surface mounted devices* (kurz SMD) ausgeführt. Das X in der Typbezeichnung steht an dieser Stelle für die jeweilige Abschwächung der verwendeten Bauteile in dB.





**Abbildung 4.6:** Darstellung des Platinenlayouts des neuen cw-NMR-Moduls. Der Übersicht halber wurde auf die Darstellung der Erdlage verzichtet. Lediglich die Trennung zwischen Hochund Niederfrequenzerde wird durch die rote Linie verdeutlicht.



**Abbildung 4.7:** Der Schaltplan der entwickelten cw-NMR-Leiterplatine. Das zu verwendende Phasenkabel ist nicht Bestandteil des Schaltplans und somit ausgespart.

Тур	Bezeichnung in Abb. 4.5	Verstärkung	Noise figure	VSWR	max. Input	max. Output	Strom max.
AMP-75+	$G_2$ und $G_3$	$19~{\pm}1{,}0\mathrm{dB}$	$2,4\mathrm{dB}$	$^{2,0}$	$13\mathrm{dBm}$	$12\mathrm{dBm}$	31mA
AMP-76+	$G_1$	$26~{\pm}1{,}0\mathrm{dB}$	$3,1\mathrm{dB}$	$^{2,0}$	$6\mathrm{dBm}$	$13,5\mathrm{dBm}$	$71 \mathrm{mA}$
AMP-77+	$G_4$	$15~{\pm}1{,}0\mathrm{dB}$	$3,\!3\mathrm{dB}$	$^{2,0}$	$16\mathrm{dBm}$	$13\mathrm{dBm}$	$56 \mathrm{mA}$

**Tabelle 4.2:** Daten der eingesetzten Hochfrequenzverstärker im Frequenzbereich von 5 MHz bis 500 MHz

dann ein lineares Verhalten bis etwa -35dBm am Signalkanaleingang des cw-NMR-Moduls zeigt. Dies steht im Gegensatz zu den Anforderungen des Demodulationsprozesses mittels einer Diodenschaltung, die mit zunehmender Leistung eine höhere Linearität aufweist. Aus diesem Grund sind die letzten Abschwächer im Signalkanal so gewählt, dass die Dioden bei einer möglichst hohen Leistung betrieben werden. Hier verwendet man daher für gewöhnlich einen 0dB-Abschwächer, welcher einem angepassten Kurzschluss entspricht, während der BRM in einem mittleren Leistungsbereich betrieben wird. Die Erfahrungen haben gezeigt, dass hierbei Eingangsleistungen von knapp unterhalb -5dBm einen guten Kompromiss aus Signalstärke und Linearität darstellen. Die aus diesen Prozessen resultierenden DC-Spannungen werden anschließend zum Niederfrequenzteil der Schaltung weitergeleitet.

#### Niederfrequenzteil

In diesem Teil des NMR-Moduls erfolgt die Tiefpassfilterung der Signalausgänge von BRM und Dioden sowie deren Verstärkung. Um eine möglichst rauscharme Übertragung der Einzelsignale zu gewährleisten, werden die Signalausgänge jeweils differentiell weitergeleitet und erst nach der letzten Verstärkerstufe wieder kombiniert.

Zur Verstärkung werden jeweils die zwei nacheinander geschalteten Operationsverstärker OP200 sowie der LF356 verwendet. Letzterer dient hierbei zusätzlich der Impedanzanpassung für die nachgeschaltete DC-Offsetkarte. Die Tiefpassfilterung erfolgt zum einen direkt nach den Dioden, hier wird ein R-C-Filter verwendet, und nach dem BRM, der hier einen L-C-Filter einsetzt. Zum anderen verläuft die Tiefpassfilterung parallel zu den Operationsverstärkern, so dass der gesamte Niederfrequenzteil als frequenzabhängiger Verstärker angesehen werden kann. Die Charakteristik des Niederfrequenzteils ist in Abbildung 4.8 beispielhaft für je einen BRM- sowie für einen Dioden-Ausgang dargestellt.

Wie zu erkennen ist, werden Gleichspannungsanteile sowie niederfrequente Signale verstärkt, während hochfrequente Signalanteile stark unterdrückt werden. Zu beachten ist zudem Folgendes: Je tiefer die Grenzfrequenzen des Niederfrequenzteils liegen, desto langsamer muss bei einer späteren NMR-Messung über das Spektrum gesweept werden, um eine lineare Verstärkung der Resonanzsignale zu gewährleisten.

Die jeweiligen Verstärkungen sowie Grenzfrequenzen der Tiefpassfilterung sind für die unterschiedlichen Elemente in Tabelle 4.3 ersichtlich. Hierbei ist die Verstärkung so optimiert worden, dass die Ausgangsspannungen des Moduls Werte von etwa 3 V annehmen, um die anschließende DC-Kompensation zu gewährleisten.



 Tabelle 4.3: Relevante technische Daten des Niederfrequenzteils des cw-NMR-Moduls

Abbildung 4.8: Darstellung der frequenzabhängigen Verstärkung/Abschwächung des Niederfrequenzteils. Die dargestellten Werte wurden mit Hilfe des Programms LT-Spice des Entwicklers Linear Technology simuliert.

Der im BRM-Spektrum ersichtliche Peak bei etwa 2,6 MHz ist auf die Resonanz des verwendeten LC-Gliedes zurückzuführen.

Das tatsächliche Verhalten des cw-NMR-Moduls kann, je nach Verstärkerwahl, leicht von dem hier Skizzierten abweichen.

### 4.3.3 Äußere Form und Spannungsversorgung

Um eine möglichst hohe Kompatibilität zur Liverpool-Box zu gewährleisten, wurden die äußeren Dimensionen der Box mit 271 mm  $\times$  115 mm  $\times$  34 mm identisch zum Liverpool-Modul gewählt. Dies sollte eine Integration der Module in bestehende Crate-Systeme, wie sie etwa am COMPASS-Experiment am CERN genutzt werden, ermöglichen. Ebenfalls wurde das Steckerlayout, welches in Abbildung 4.9 gezeigt ist, von der Liverpool-Box in weiten Teilen übernommen und nur in Einzelheiten ergänzt. So können zur Spannungsversorgung die gleichen Module – eine Übersicht über diese findet sich in Tabelle 4.4 – wie für die Liverpool-Box genutzt werden. Auch vorhandene Kompensations- und Verstärkerkarten können ohne Weiteres verwendet werden.

Die Frontpartie der neuen Karte wurde jedoch leicht verändert, was vor allem durch die bereits angesprochene gewünschte Trennung zwischen der Varicap-Box und dem eigentlichen NMR-

Bezeichnung Spannung		max. Strom	Bemerkung				
NMC 101 A	$\pm 5\mathrm{V}$	$6\mathrm{A}$	Versorgung der Niederfrequenzverstärke				
	$\pm 15\mathrm{V}$	1 A					
NMC $102$	$24\mathrm{V}$	$2,5\mathrm{A}$	nicht weiter verwendet				
NMC 102 A $$	$12\mathrm{V}$	$5 \mathrm{A}$	nicht weiter verwendet				
NMC 107	$\pm 15\mathrm{V}$	$2 \mathrm{A}$	Versorgung der Hochfrequenzverstärker				

**Tabelle 4.4:** Übersicht über die zur Spannungsversorgung der cw-NMR-Module genutzten rauscharmen ( $\Delta U_{pp} \leq 5 \text{ mV}$ ) Netzteilmodule







**Abbildung 4.9:** Die Stecker-Konfiguration des D-Sub25-Anschlusses des neuen cw-NMR-Moduls. Die Konfiguration ist in weiten Teilen dem der Liverpool-Box nachempfunden und dient vor allem der Spannungsversorgung sowie der Übertragung von Dioden- und BRM-Signalen.

Modul bedingt ist. So finden sich nun vier, statt der bisherigen zwei Ausgänge an dieser Stelle. Der oberste in Abbildung 4.10 zu erkennende SMA-Eingang ist hierbei der Anschluss für die hochfrequente Wechselspannung, während die anderen Ein- und Ausgang für die Varicap-Box sind. Zur Ansteuerung der Varicap befindet sich an dieser Stelle ebenfalls ein QLA<sup>11</sup>-Anschluss. Durch die Übertragung der Varicap-Spannung über das normale Versorgungskabel des cw-NMR-Moduls und der sehr guten Schirmung des selbigen wird ein geringerer Rauschpegel ermöglicht; zudem erspart man sich ein weiteres Kabel und somit mögliche Fehlerquellen.



**Abbildung 4.10:** Foto von zwei in Bochum gefertigten cw-NMR-Modulen mit verbundener Varicap-Box. Bei der oberen Box wurde die Frontplatte entfernt, um einen Blick auf die interne Anordnung der Bauteile sowie die Messingstege zur Schirmung von HF-Störsignalen zu ermöglichen.

<sup>&</sup>lt;sup>11)</sup>Koaxial-Anschluss mit Schnellverriegelung.



**Abbildung 4.11:** Aufbau des NMR-Systems mit all seinen wesentlichen Komponenten, wie es von der Bochumer Arbeitsgruppe Polarisiertes Target betrieben wird.

# 4.4 Das Bochumer NMR-System

Ein komplettes NMR-System umfasst neben dem eigentlichen cw-NMR-Modul und dem Feld erzeugenden Magneten noch weitere Komponenten. In Bochum sind dies im Wesentlichen die in Abbildung 4.11 dargestellten Bestandteile.

Zur Erzeugung der anregenden Hochfrequenzspannung wird in Bochum dabei der Hochfrequenz-Signalgenerator SMT02 der Firma *Rohde & Schwarz* verwendet. Dieser zeichnet sich durch eine hohe Frequenzstabilität im Bereich von 5kHz bis 1,5GHz aus. Seine Ausgangsleistung lässt sich dabei in 0,1dBm-Schritten zwischen -144dBm und 13dBm variieren.

Zur Kompensation des Gleichspannungsanteils des phasensensitiven Detektors stehen in Bochum drei verschiedene DC-Kompensationskarten zur Verfügung, die sich hauptsächlich durch die wählbaren Verstärkerleistungen unterscheiden. Die zumeist verwendete Karte ermöglicht dabei neben einer DC-Kompensation im Bereich zwischen 0-6 Volt Spannungsverstärkungen von 1, 10 und 100.

Zur Kommunikation mit dem Auswertungs- und Steuerungs-PC wird die ADC/DAC-Karte PXI-6289 der Firma *National Instruments* eingesetzt.

Die eingesetzte Steuerungssoftware basiert auf der graphischen Programmierumgebung *LabVIEW* des Entwicklers *National Instruments*. Sie ist in vielen Bereichen ein über Jahre gewachsenes System, welches an die jeweiligen Experimente und Gegebenheiten angepasst werden kann. Das Programm dient sowohl der Steuerung der verschiedenen Komponenten des NMR-Systems als auch der vorläufigen Auswertung der aufgenommenen NMR-Spektren.

# 4.5 Aufnahme der NMR-Signale

Nachdem der prinzipielle Aufbau des neuen cw-NMR-Moduls erklärt ist, soll nun das weitere Verfahren der Signalaufnahme sowie die Justierung dieses Systems erläutert werden.

#### Justieren/Abstimmen des cw-NMR-Moduls

Die Justierung des cw-NMR-Systems hat entscheidenden Einfluss auf die Signalqualität und somit auf die Genauigkeit der späteren Polarisationsbestimmung.

Als Erstes ist hier auf den richtigen Aufbau der NMR-Spule zu achten. Das mit ihrer Hilfe erzeugte hochfrequente Wechselfeld muss orthogonal zum externen Magnetfeld orientiert sein. Daher kann bei Hufeisenmagneten auf Solenoidspulen zurückgegriffen werden, wohingegen sich bei der Verwendung eines Solenoidmagneten der Einsatz einer sogenannten Sattelspule nach Helmholtz-Konfiguration anbietet. Bei der Spule ist darauf zu achten, dass mit steigender Windungsanzahl zwar die spätere Signalstärke anwächst und so zu einer erhöhten Sensitivität der Messung beiträgt, jedoch auch die Spuleninduktivität zunimmt. Dies kann dazu führen, dass sich das System später nicht abstimmen lässt und eine exakte Bestimmung der Polarisation unmöglich ist. Als gutes Mittelmaß haben sich daher für die in Bochum verwendeten Proben Spulen mit ein bis zwei Windungen für Protonenmessungen beziehungsweise mit drei bis fünf Windungen für Deuteronenmessungen erwiesen.

Die entwickelte NMR-Spule wird um die zu vermessende Probe platziert und über ein  $\lambda/2$ -Kabel mit dem Restschwingkreis in Form der Varicap-Box verbunden.

Anschließend ist der Schwingkreis auf die Larmorfrequenz der zu untersuchenden Spin-Spezies abzustimmen. Zu diesem Zweck ermittelt man über den Diodenkanal verschiedene Frequenzkurven und variiert dabei die Kapazität des Kondensators. Stimmt die Lage des Minimums der ermittelten Kurve mit der Larmorfrequenz  $\omega_L$  der untersuchten Kerne überein, so gilt dies ebenso für die Resonanzfrequenz des Schwingkreises und für die Larmorfrequenz der Kerne. Ist dies nicht der Fall, so ist dies eventuell der falschen Länge des  $\lambda/2$ -Kabels geschuldet, die dann zu korrigieren ist. In Abbildung 4.12 ist angedeutet, wie in diesem Fall zu verfahren ist.

Ist der Schwingkreis auf die Kernlarmorfrequenz abgestimmt, so wird in einem nächsten Schritt das sogenannte Phasenkabel angepasst. Dazu wechselt man bei der Aufnahme der Resonanzkurve auf den Kanal des phasensensitiven Detektors. Über die Länge dieses Kabels wird die Phasenverschiebung zwischen Referenz- und Signalarm des BRMs variiert. Im Falle einer verschwindenden Phasenverschiebung weist das über den BRM ermittelte Resonanzsignal wiederum ein Minimum bei der Mittelfrequenz auf.

Ab diesem Zeitpunkt ist das NMR-System für die eigentliche Messung justiert. Bei besonders breiten Signalen, wie sie etwa bei D-Butanol vorliegen, bietet sich zusätzlich die Methode der synchronen Phasenanpassung an, welche bereits unter 4.1.1 beschrieben wurde.

Zu diesem Zweck wird die Spannung der VariCap-Diode für jeden Punkt<sup>12)</sup> des Frequenzbereiches so abgestimmt, dass die Erregerfrequenz und die Resonanzfrequenz des Schwingkreises durchgehend übereinstimmen. Hieraus resultiert eine nahezu lineare Grundlinie.

<sup>&</sup>lt;sup>12)</sup>Es hat sich gezeigt, dass es ausreichend ist, die VariCap-Spannungen für die beiden Randfrequenzen des Spektrums zu bestimmen. Die VariCap-Spannungen der übrigen Frequenzen ergeben sich durch eine lineare Anpassungsfunktion.



#### Messung des Resonanzsignals

Wurde das NMR-Modul wie oben beschrieben justiert, so kann mit der eigentlichen Messung der Resonanzsignale begonnen werden. Dazu wird das Magnetfeld auf einen, der Kernlarmorfrequenz entsprechenden Wert gefahren, so dass sich die TE-Polarisation, wie unter 2.4.1 beschrieben, aufbaut.

Über den BRM-Kanal lassen sich nun die entsprechenden Signale ermitteln, wie in Abbildung 4.14a dargestellt. Diese Signale weisen jedoch einen apparaturbedingten Offset von etwa -3 V auf und sind zudem, im Fall dass die synchrone Phasenanpassung nicht genutzt wird, von der Parabelkurve des Schwingkreises überlagert.

Der Signaloffset lässt sich mit Hilfe einer DC-Offsetkarte kompensieren (siehe Abbildung 4.14b), so dass eine anschließende Verstärkung möglich ist (siehe 4.14c). Auf diese Weise lässt sich der gesamte sensible Bereich des verwendeten ADCs ausnutzen und die Signalauflösung steigern.

Die Parabelform des Signals kann schließlich mit Hilfe eines Computers auf digitale Weise kompensiert werden. Hierzu wird zunächst ein Referenzsignal, bei einem Magnetfeld fern ab des Resonanzsignals, aufgenommen. Dieses sogenannte Hintergrund-Signal lässt sich anschließend von den aufgenommen Resonanzsignalen abziehen, wodurch sich ein nahezu grundlinienloses Signal, wie in Abbildung 4.14d, ergibt. Zu beachten ist jedoch, dass sich in diesem Fall das elektronische Rauschen des Hintergrundsignals mit dem des Resonanzsignals aufsummiert.



Abbildung 4.14: Idealisierter BRM-Spannungsverlauf eines gaußförmigen Resonanzsignals

Zur Rauschminimierung lässt sich nun die Signal-Average-Methode nutzen, welche sowohl auf das Hintergrund- als auch auf das Resonanzsignal anzuwenden ist. So ergibt sich durch die Summation von jeweils 100 Einzelmessungen eine Signal-zu-Rausch-Verbesserung um den Faktor 10, wie in Abbildung 4.15 dargestellt ist.

Um möglichen weiteren Schwankungen, etwa beim Signaloffset, entgegenzuwirken, kann zudem eine weitere Grundlinienkorrektur durch den Abzug eines an die Randbereiche des Resonanzsignals angepassten Polynom-Fits durchgeführt werden.



**Abbildung 4.15:** Resonanzsignal des BRMs durch Signal-Averaging mit 100 Einzelsweeps

## 4.6 Messungen am und mit dem neuen cw-NMR-Modul

Nach der theoretischen Betrachtung des cw-NMR-Aufbaus sowie der Beschreibung der unterschiedlichen Bestandteile, soll nun das Potential der entwickelten Schaltung im Hinblick auf die Erforschung polarisierter Festkörpertargets untersucht werden.

Neben der möglichst rauscharmen Detektion der NMR-Spektren kommt es dabei vor allem auf eine genaue Ermittlung der Targetpolarisation (sprich auf eine genaue Zuordnung zwischen den ermittelten Flächeneinheiten und der Targetpolarisation) an. Von entscheidender Bedeutung für diesen Prozess ist dabei eine hohe Linearität der verwendeten Komponenten. Da die Polarisation direkt aus den ermittelten Flächeneinheiten des Absorptionssignals ermittelt wird, müssen alle Verstärkungs- und Demodulationsprozesse über den jeweiligen gemessenen Frequenz- und Leistungsbereich ein möglichst konstantes Verhalten aufweisen.

#### 4.6.1 Linearität des Hochfrequenzteils

Zunächst soll der Hochfrequenzteil der cw-NMR-Schaltung bezüglich der Linearität der jeweiligen Verstärkerketten betrachtet werden. Referenz- und Resonanzsignal des Hochfrequenzteils werden aus je zwei Verstärkern, verschiedenen Abschwächern sowie je einem Splitter gebildet. Beim Referenzarm folgen dabei direkt nach einem TSC-2-1<sup>13</sup>, der das Hochfrequenzsignal in Referenz- und Resonanzteil aufspaltet, ein AMP-75 sowie ein AMP-77 zur Verstärkung. Bei der Signalkette hingegen folgt die Aufteilung der Signale in Dioden- und BRM-Kanal mittels Splitter erst nach den Verstärkern. Hier werden die Verstärker AMP-76 und der AMP-75 genutzt.

Zur Überprüfung der Linearität der beiden Verstärkerketten wurde ein in [Von13] entwickeltes Vorgängermodell des Hochfrequenzteils getestet, welches analog zum neuen Modell gestaltet ist. Hier bietet sich jedoch der Vorteil, dass die verstärkten Referenz- und Resonanzsignale direkt über SMA-Steckverbinder abgegriffen werden können, wodurch mögliche Beeinflussungen durch eine Tastkopfmessung minimiert werden. Die ermittelten Ergebnisse stimmen daher in ihrer Kernaussage mit den Eigenschaften des Hochfrequenzteils des neu entwickelten cw-NMR-Moduls überein. Lediglich die absoluten Leistungen dürften auf Grund unterschiedlicher Wahl der Abschwächer leicht variieren.

Zur Erzeugung der anregenden Hochfrequenz wurde der bereits unter 4.4 erwähnte Hochfrequenzgenerator SMT02 genutzt, dessen Ausgangsleistung über den jeweiligen späteren Messbereich bei verschiedenen charakteristischen Frequenzen<sup>14)</sup> variiert wurde.

Die jeweiligen Ausgangsleistungen der Verstärkerketten werden mit Hilfe des Powermeters ZX47-50LN-S+ der Firma *MiniCircuits* bestimmt. Je nach anliegender Hochfrequenzleistung überträgt dieses Bauteil eine spezifische Ausgangsspannung an den auswertenden ADC. Zur Eichung wird das Powermeter direkt mit dem Signalgenerator verbunden und bei verschiedenen Leistungen betrieben. So lässt sich ein Zusammenhang zwischen anliegender Eingangsleistung und der Ausgangsspannung des Powermeters aufstellen.

Betrachtet man zunächst die Ausgangsleistungen der beiden Verstärkerketten bei verschiedenen

<sup>&</sup>lt;sup>13)</sup>Ein Signalsplitter, der das einlaufende Signal in zwei gleich große Signale aufspaltet, die jeweils um 3dB zum Ursprungssignal abgeschwächt werden.

 $<sup>^{14)}</sup>$  Frequenzen von Protonen und Deuteronen bei jeweils 2,5 T und 5 T.





Abbildung 4.16: Darstellung zur Frequenzabhängigkeit der beiden Verstärkerketten des Hochfrequenzteils aus [Von13] im Bereich von 10 bis 300MHz. Die jeweiligen Verstärkerketten wurden dabei jeweils mit einem festen Hochfrequenzlevel von -4dBm (Referenzarm) beziehungsweise -40dBm (Resonanzarm) betrieben, was in etwa den Eingangsleistungen im Rahmen späterer Messungen entspricht.

Frequenzen, wie diese in Abbildung 4.16 dargestellt sind, so erkennt man, dass es zwar Schwankungen über den Frequenzbereich von 10 bis 300MHz gibt. Diese fallen allerdings mit 1dBm beim Referenzarm und etwa 0,5dBm beim Resonanzarm gering aus, sodass aus dieser Sicht NMR-Messungen über den gesamten Frequenzbereich möglich sein sollten.

Neben dieser relativ konstanten Verstärkung über den Frequenzbereich, kommt es zudem darauf an, dass unterschiedliche Eingangsleistungen am Resonanzarm gleichmäßig verstärkt werden. Zur genaueren Untersuchung dieser Grundvoraussetzung eines funktionierenden cw-NMR-Systems, wurde analog zu vorherigen Messungen die Ausgangsleistung der beiden Signalarme für verschiedene Eingangsleistungen ermittelt.

Wie man in den so detektierten Leistungskurven in Abbildung 4.17 sieht, verläuft der Verstärkungsprozess weitestgehend linear. Lediglich in den oberen Leistungsbereichen zeigen sich geringe Abweichungen von einem idealen, linearen Verhalten. Diese Abweichungen liegen jedoch relativ weit außerhalb des Messbereichs des Resonanzarms, der bei einer Eingangsleistung von etwa -41dBm angesiedelt ist.

### 4.6.2 Linearität des gesamten cw-NMR-Moduls

Nachdem die Linearität des Hochfrequenzteils durch die obigen Untersuchungen im Arbeitsbereich gewährleistet ist, soll an dieser Stelle die Gesamtlinearität der entwickelten Schaltung untersucht werden. Besonderer Bedeutung kommt hierbei den beiden Demodulationsprozessen, einmal durch





die Diodenschaltung, einmal auf Grundlage des Balanced Ring Mixers, zu.

Abermals findet der Hochfrequenzgenerator SMT02 Einsatz für diese Untersuchungen. Er speist während der Untersuchungen den Hochfrequenzeingang des cw-NMR-Moduls mit einer konstanten Eingangsleistung von -4dBm. Anstelle des Schwingkreises, in Form der Varicap-Box mit angeschlossener NMR-Spule, wird in diesem Versuchsaufbau eine variable Abschwächerkette genutzt, durch die die Veränderung der Schwingkreisleistung über einen weiten Bereich simuliert werden kann. Die Abschwächerkette besteht aus festen Abschwächern des Typs VAT-X<sup>15</sup>), welche zu einer Gesamt-Leistungsminderung von -24dB beitragen sowie aus dem variablen Abschwächer P50-321 von *JFW Industries Inc.*, der eine weitere Leistungsdämpfung von 0dB bis 31dB bei-



**Abbildung 4.18:** Messaufbau zur Ermittlung der Linearität des cw-NMR-Moduls. Sowohl der Dioden- als auch der BRM-Kanal können mit diesem Aufbau bezüglich ihrer Ausgangsspannung bei verschiedenen Eingangsleistungen hin untersucht werden.

<sup>&</sup>lt;sup>15)</sup>SMA-Abschwächer der Firma *MiniCircuits*. Das X in der Bezeichnung steht für den jeweiligen Abschwächungsfaktor in dB.



Abbildung 4.19: Linearität der BRM-Schaltung auf Grundlage des Mischers SRA-1+.

**Tabelle 4.5:** Werte zur linearen Anpassungunsfunktion  $U_{out} = A \cdot U_{in} + B$  an die BRM-Kurvenverläufe im Bereich von 0,15 - 3,20 mV Eingangsspannung ( $\hat{\approx} - 62$  bis -37 dBm Eingangsleistung)

Frequenz	Steigung A $[V/V]$	Ordinatenabschnitt B [mV]	Fit-Güte $\mathbb{R}^2$
$212,6 \mathrm{MHz}$	$-1132,2 \pm 1,7$	$4,3\pm2,47$	0,99995
$106,3 \mathrm{MHz}$	$-1247,9 \pm 1,9$	$-17,8 \pm 2,6$	0,99995
$32,6 \mathrm{MHz}$	$-1440,9 \pm 2,1$	$-5,0 \pm 3,0$	0,99995
$16,3 \mathrm{MHz}$	$-1504,1 \pm 2,4$	$-6,2 \pm 3,3$	0,99994

steuert. Insgesamt können so Abschwächungen zwischen -24dB und -55dB erzielt werden, was mit Eingangsleistungen zwischen -31dBm und -62dBm am Resonanzarm korreliert. Über die Variation der Phasenkabellänge können nun die Signale von Referenz- und Resonanzarm in Phase gebracht werden, so dass der BRM-Ausgang einen betragsmäßig maximalen Wert annimmt. Die Detektion der Ausgangsspannungen von Dioden- und BRM-Kanal wird durch den bereits genannten *PXI-6289* übernommen.

#### **BRM-Linearität**

Für die Messungen des BRM-Kanals ergeben sich die in Abbildung 4.19 dargestellten Spannungsverläufe. Wie zu erkennen ist, bilden diese im Messbereich von etwa -41dBm ein nahezu lineares Verhalten ab. Dieses wird auch durch die Anpassung einer linearen Funktion mit  $U_{out} = A \cdot U_{in} + B$ bestätigt. Die jeweiligen Fit-Güten  $R^2$ , wie sie den Tabellen 4.5 und 4.6 zu entnehmen sind, weisen dabei durchweg auf eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen hin. Zudem zeigt sich, dass mit höherer Frequenz die jeweilige Steigung der Spannungsverläufe, sprich die Sensitivität, im Messbereich abnimmt. So kommt es im Arbeitsbereich zu Abweichungen von bis zu 800 mV zwischen den einzelnen Ausgangsspannungen für die verschiedenen Frequenzen. Zurückzuführen ist dies zum einen auf die verwendete Hochfrequenzschaltung (siehe 4.16), zum



Abbildung 4.20: Linearität der Dioden-Schaltung auf Grundlage des Diodentyps BAT85.

anderen auf den verwendeten Balanced Ring Mixer SRA-1+, welcher ebenfalls gewisse Frequenzabhängigkeiten aufweist. So steigt das Stehwellenverhältnis (VSWR, siehe Abschnitt B.3) für alle drei Anschlüsse des SRA-1+ zu höheren Frequenzen an. Dies hat zur Folge, dass nicht mehr die volle Leistung übertragen werden kann.

Falls gewünscht, lassen sich diese Effekte jedoch für den jeweiligen Frequenzbereich durch eine geeignete Wahl der Abschwächer im Hochfrequenzteil sowie durch eine angepasste Verstärkung im Niederfrequenzteil des verwendeten NMR-Moduls kompensieren.

#### Diode-Linearität

Die Messergebnisse zur simultan ermittelten Diodenlinearität sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Wie ersichtlich ist, steigt der Spannungslevel mit zunehmender Hochfrequenzleistung zunächst langsam an. Dieser Effekt ist auf die Diodencharakteristik im sogenannten Durchlassbereich des eingesetzten Diodentyps BAT85 zurückzuführen. Ab einer Eingangsleistung von etwa -43dBm ist für die niedrigeren Frequenzen schließlich ein lineares Verhalten der Spannungszunahme zu erkennen. Hier werden die Dioden oberhalb der sogenannten Schleusenspannung  $U_S$  betrieben. Lediglich für die Messung bei 212,6MHz ergeben sich hier Abweichungen von diesem Verhalten, welche möglicherweise auf den eingesetzten Diodentyp und dessen lange Sperrerholzeit zurückzuführen sind.

Betrachtet man die Messergebnisse und die sich daraus ergebenden Kurvenanpassungen deren Wert in Tabelle 4.6 angegeben sind, so fällt auf, dass sich die ergebenden Steigungen der Ausgleichsgeraden stark voneinander unterscheiden und zudem die Fit-Güten  $R^2$  auf eine weniger gute Anpassung als beim BRM hindeuten. Während sich die Steigungen der ermittelten Spannungsverläufe beim BRM lediglich um etwa 25 Prozent (zwischen 16,3MHz und 212,6MHz) unterscheiden, beträgt diese Abweichung für die Dioden über 45 Prozent (bereits zwischen 16,3MHz und 106,3MHz). Hieraus resultiert zum einen eine niedrigere Sensitivität der Mess-

		0 0 1 0	
Frequenz	Steigung A $\left[{\rm V}/{\rm V}\right]$	Ordinate nabschnitt B $[{\rm V}]$	Fit-Güte $\mathbb{R}^2$
212,6MHz	linea	re Anpassung nicht möglich!	
$106,3 \mathrm{MHz}$	$-1583 \pm 22$	$2,\!109\pm0,\!056$	$0,\!99948$
$32,6 \mathrm{MHz}$	$-2790 \pm 13$	$2,\!238 \pm 0,\!031$	0,99988
$16,3 \mathrm{MHz}$	$-2886 \pm 11$	$2,238 \pm 0,029$	0,99991

**Tabelle 4.6:** Parameter der linearen Anpassungunsfunktion  $U_{out} = A \cdot U_{in} + B$  an die Dioden-Kurvenverläufe im Bereich von 1,5 - 3,6 mV Eingangsspannung

**Tabelle 4.7:** Übersicht über die grundlegenden Eigenschaften der untersuchten Diodentypen laut Datenblättern

Diodentyp	Vorwärtsspannung $V_F @ 1 \mathrm{mA}$	Sperrerhol- zeit $t_{rr}$	Bemerkung
BAT85	$320\mathrm{mV}$	4ns	Diode der Liverpool-NMR
BAT42	ca. $300\mathrm{mV}$	5ns	
1N5711	$410\mathrm{mV}$	$100 \mathrm{ps}$	sehr schnelles Schaltverhalten
1N6263	$410\mathrm{mV}$	$100 \mathrm{ps}$	sehr schnelles Schaltverhalten
SD101A	$410\mathrm{mV}$	1 ns	für HF-Detektoren
SMS7630	$240\mathrm{mV}$	/	speziell für Mixer
PMEG2005	$240\mathrm{mV}$	/	$V_F$ sehr niedrig
PMEG1020	${<}130\mathrm{mV}$	/	$V_F$ sehr niedrig

schaltung für höhere Frequenzen, zum anderen weichen die sich ergebenden Dioden-Level im Messbereich stärker voneinander ab.

Da die Polarisationsmessungen mit der entwickelten cw-NMR-Schaltung jedoch vorwiegend über den eingesetzten phasensensitiven Detektor durchgeführt werden, fällt diese Abweichung nicht besonders ins Gewicht. Der Dioden-Demodulator dient, wie bereits in Abschnitt 4.2.1 erwähnt, vorwiegend der Schwingkreisabstimmung, die auch mit den dargestellten Charakteristika bei den verschiedenen Frequenzen ohne Weiteres möglich ist.

#### Diodentests

Wenngleich das neue cw-NMR-Modul zur Polarisationsbestimmung über den BRM-Kanal ausgelegt ist und dieser, wie gezeigt, ein hohes Maß an Linearität aufweist, so ist dennoch auch eine hohe Linearität und Funktionalität des Dioden-Kanals wünschenswert. Um diesen zu verbessern, wurden verschiedene Diodentypen, deren grundlegende Eigenschaften in Tabelle 4.7 ersichtlich sind, auf ihre Eignung in dem entwickelten cw-NMR-Modul hin untersucht.

Von besonderer Bedeutung erscheinen hier die Vorwärtsspannung  $V_F$  sowie die jeweilige Sperrerholzeit  $t_{rr}$  der unterschiedlichen Dioden zu sein. Eine niedrige Vorwärtsspannung führt theoretisch zu einem früheren Erreichen des Durchlassbereichs und somit zu einer besseren Linearität über einen breiteren Leistungsbereich. Kürzere Erholzeiten hingegen sollen dafür sorgen, dass die Dioden-Schaltung auch im höherfrequenten Bereich noch ihre maximale Sensitivität und Linearität aufweist.

Während der Messung wird die Leistung am Resonanzeingang im Bereich zwischen -55dBm bis ca.



#### Abbildung 4.21:

Darstellung derDiodenlinearität verschiedener Dioden bei 212,6MHz. Die inSprünge denKurven beietwa4 mV Eingangsspannung sind auf nicht Verstärangepasste kerstufen des SMT02 zurückzuführen.

-30dBm über den SMT02 variiert und die Diodenspannung über den PXI-6289 detektiert. Für die unterschiedlichen Dioden ergeben sich so die in der Grafik 4.21 dargestellten Spannungsverläufe bei 212,6MHz. Wie zu erkennen ist, ergeben sich für zahlreiche Diodenkurven nicht ideale Zusammenhänge. Häufig wird dabei der lineare Bereich zu spät erreicht, oder es kommt zu einem nicht idealen Kurvenverlauf. Besonders ausgeprägt ist diese Abweichung, wie bereits erwähnt, für die BAT85. Aber auch die Dioden SD101A, 1N5711 sowie 1N6263 zeigen im oberen Leistungsbereich deutliche Abweichungen von der Linearität, was auf die Nichtlinearitäten des Hochfrequenzteils im oberen Leistungsbereich zurückzuführen ist. Des Weiteren erreichen die PMEG-Dioden nur einen sehr geringen Spannungslevel, so dass sie für den Einsatz in der Messschaltung nicht weiter berücksichtigt werden.

Als vielversprechend erweisen sich hingegen die beiden Diodentypen SMS7630 und BAT42. So benötigt der Dioden-Typ SMS7630 die geringste Eingangsspannung, um seinen Durchlassbereich zu erreichen und weist daher im Arbeitsbereich eine gute Linearität auf. Der Diodentyp BAT42 scheint diesen Bereich bei ähnlichen Werten wie die der BAT85-Dioden zu erreichen, weist jedoch dann eine deutlich höhere Linearität als diese auf. Ein Vorteil der BAT42-Diode gegenüber der SMS7630 stellt zudem ihre Bauform da. Sie ist als bedrahtete Diode, für welche die entwickelte Schaltung ausgelegt ist, verfügbar. Demgegenüber ist der Diodentyp SMS7630 nur in SMD-Bauform erhältlich, wodurch sich die Verwendung mit der aktuellen Platine als schwierig erweist.

Bei eingehender Betrachtung dieser beiden Diodentypen zeigt sich in den Abbildungen 4.22a und 4.22b sowie an den zugehörigen Werten der jeweiligen Anpassungsfunktion in Tabelle 4.8, dass die Diode SMS7630 durchgehend früher einen konstanten Spannungsanstieg aufweist. Demgegenüber weisen die an der BAT42-Diode ermittelten Kurvenverläufe eine relativ geringe Frequenzabhängigkeit auf. Zwar fällt die Kurve für 106,3MHz gegenüber den anderen Frequenzen ab, jedoch kann dieser Effekt auf die Frequenzabhängigkeiten des Hochfrequenzteils zurückgeführt werden (siehe Abbildung 4.16).

Da es jedoch bei den Demodulationsprozessen vorwiegend auf die Linearität im Arbeitsbereich ankommt, ist für spätere Schaltungen die SMS7630 zu bevorzugen, da sie diese, wie die Fit-Güten  $R^2$  in Tabelle 4.8 zeigen, im hohen Maß aufweist.



(a) Untersuchung der SMS7630-Diode



(b) Untersuchung der BAT42-Diode

**Abbildung 4.22:** Darstellung der Linearität der beiden genauer untersuchten Diodentypen bei verschiedenen Frequenzen. Die jeweilige Anpassungsfunktion ist durch  $U_{out} = A \cdot U_{in} + B$  gegeben. Die entsprechenden Werte zu dieser finden sich in Tabelle 4.8.

**Tabelle 4.8:** Parameter der linearen Anpassungunsfunktion  $U_{out} = A \cdot U_{in} + B$  an die Kurvenverläufe der getesteten Dioden im Bereich von 1,5 - 3,6 mV Eingangsspannung

		Frequenz	Steigung A $[V/V]$	Ordinatenabschnitt B [V]	Fit-Güte $\mathbb{R}^2$
330	22a	212,6MHz	$-2682,4 \pm 3,0$	$1,080 \pm 0,007$	0,99997
[S7(	0.4.	106,3MHz 32.6MHz	$-2712,2 \pm 4,6$ -31807 + 4.9	$1,167 \pm 0,011$ 1 242 + 0 012	0,99993
$\mathbf{SN}$	Abł	16,3MHz	$-3213,9 \pm 4,1$	$1,242 \pm 0,012$ $1,237 \pm 0,010$	0,99996
5	$2^{\mathrm{b}}$	$212,6 \mathrm{MHz}$	$-3137,6 \pm 6,3$	$3,021 \pm 0,016$	0,99991
$\mathbf{T}_{4}$	4.2	$106,3 \mathrm{MHz}$	$-2693,4 \pm 9,8$	$2,844 \pm 0,024$	0,99969
BA	b.	$32,6 \mathrm{MHz}$	$-3052,0 \pm 8,6$	$3,041 \pm 0,022$	0,99980
	At	$16,3 \mathrm{MHz}$	$-3108,2 \pm 7,5$	$3,\!061\pm 0,\!019$	0,99986



**Abbildung 4.23:** Im Rahmen der Messung detektierte NMR-Spektren zur minimalen und maximalen Polarisation des Spinsystems.

#### 4.6.3 Vergleich zwischen Liverpool- und neuem NMR-Modul

Eine weitere Möglichkeit die Linearität der entwickelten Schaltung zu testen bietet sich durch Polarisationsuntersuchungen an quadrupolverbreiterten Deuteronenspektren. Bei diesen lässt sich das Verhältnis zwischen Flächeneinheiten und Polarisation über einen großen Polarisationsbereich aus der Form der einzelnen NMR-Spektren ermitteln, wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben wird. Zudem kann der Enhancement-Faktor weiterhin über die einfache TE-Eichung ermittelt werden, sodass sich ein zusätzlicher Vergleich der unterschiedlichen Methoden durchführen lässt.

Wegen der unterschiedlichen Eichmethoden eignen sich diese Messungen besonders zum Vergleich verschiedener NMR-Systeme. Aus diesem Grund wurden die im Folgenden beschriebenen Messungen sowohl mit dem neu entwickelten cw-NMR-Modul als auch mit der immer noch als Referenz geltenden Liverpool-Box durchgeführt.

Als Targetmaterial wurde eine etwa 5 cm<sup>3</sup> große Probe D-Butanol<sup>16)</sup>, welche mit dem Radikal EDBA dotiert ist, genutzt. Die eingesetzte NMR-Spule wurde mit lediglich drei Windungen gefertigt. Hierdurch ergab sich zwar eine relativ geringe Sensitivität dieses Bauteils, jedoch konnte auf ein zusätzliches  $\lambda/2$ -Kabel für die anschließende Messung verzichtet werden, da sich das System unter diesen Umständen auch für Kabellängen  $\ll \lambda/4$  abstimmen lässt.

Als Tieftemperatursystem wurde der im Anhang A.1 beschriebene Kryostat *SOPHIE* verwendet, durch welchen sich Temperaturen von etwa 1 K ergeben. Zur Erzeugung hoher Kernspinpolarisationen wurde auf eine Mikrowellen-Diode zurückgegriffen (siehe Anhang A.3). Diese ermöglicht durch ihre Frequenz von etwa 70GHz, was in etwa der Elektronenlarmorfrequenz der Elektronen beim anliegenden Feld von 2,5 T entspricht, die dynamische Nukleonenpolarisation, wie sie in Abschnitt 2.4.2 erklärt ist.

Für die beiden cw-NMR-Module ergeben sich die in Abbildung 4.23 dargestellten NMR-Spektren, die jeweils der maximalen beziehungsweise minimalen Polarisation entsprechen, welche im Rah-

<sup>&</sup>lt;sup>16)</sup>Ein bereits in den 1990er angefertigtes Probenmaterial, welches für diese Messungen in ausreichender Menge zur Verfügung steht und zudem relativ geringe Relaxationszeiten aufweist, wodurch die benötigte Messdauer erheblich verkürzt wird.



**Abbildung 4.24:** Die über das R-Verhältnis ermittelten Polarisationen aufgetragen gegen die ermittelten Flächeninhalte der jeweiligen Messung. Die Steigung der ermittelten Geraden stellt den Enhancement-Faktor dar.

men dieser Messungen detektiert werden konnten.

Mittels der in Abschnitt 5.2.2 erläuterten Asymmetriemethode lassen sich für die jeweiligen Messungen die in Abbildung 4.24 dargestellten Zusammenhänge zwischen Polarisation und Flächeneinheiten ermitteln. Durch die Steigungen der angepassten Ausgleichsgeraden ist direkt der jeweilige Enhancement-Faktor für die entsprechende Messung gegeben. Der jeweilige Offset der Geraden ist dabei apparaturbedingt und spielt für die weiteren Betrachtungen keine Rolle. Die TE-Eichung dieser Messungen wurde auf zwei Arten durchgeführt. Zum einen wurde eine Exponentialfunkion an die ermittelten Flächeninhalte während des TE-Aufbaus angepasst, wie dies in Abbildung 4.25 geschehen ist, um so die Flächeneinheiten im thermischen Gleichgewicht möglichst exakt zu bestimmen.



**Abbildung 4.25:** Messwerte zum Aufbau der TE-Polarisation von D-Butanol gemessen bei etwa 1 K mit den beiden NMR-Modulen. Die Fehlerbalken repräsentieren hier lediglich die Genauigkeit der einzelnen Datenpunkte. Während für die meisten Aufnahmen 500 Einzelsweeps durchgeführt wurden, entsprechen die Werten mit den kleineren Fehlerbalken der Summe von 5000 Einzelmessungen, wodurch der angenommene Fehler um den Faktor  $\sqrt{1/10}$  geringer ausfällt.


**Abbildung 4.26:** Darstellung der aufgenommen TE-NMR-Spektren mit den beiden NMR-Modulen. Der grüne Fit stellt die theoretische Vorhersage der Anpassungsfunktion nach [Dul96] dar.

Zum anderen wurde der Enhancement-Faktor aus den Flächeneinheiten einer hinreichend genauen Einzelmessung ermittelt. Dazu wurden die NMR-Spektren im thermischen Gleichgewicht jeweils mit 5000 Einzelsweeps detektiert, wodurch das statistische Rauschen stark unterdrückt wird, wie in Abbildung 4.26 zu erkennen ist. Zum Zweck der besseren Vergleichbarkeit der mit den unterschiedlichen NMR-Modulen aufgenommenen Spektren, wurden diese auf ihren Maximalwert hin normiert. Wie zu erkennen ist, gleichen sich die beiden Spektren sowohl in ihrer Form als auch im auftretenden Rauschlevel<sup>17)</sup>. Betrachtet man die theoretische Linienform des Signals, wie sie etwa durch die angepasste Fitfunktion gegeben ist, so erkennt man, dass das Rauschen keine Frequenzabhängigkeit aufweist und gleichmäßig über das gesamte Spektrum auftritt. Für die Bestimmung der Flächeneinheiten der Signal ist somit davon auszugehen, dass sich Rauscheffekte weitestgehend heraus mitteln.

Hat man auf diese beiden Arten jeweils die Flächeneinheiten der sich ergebenden NMR-Spektren im thermischen Gleichgewicht bestimmt, so lässt sich der Enhancement-Faktor nach Formel 3.36 bei bekannter Temperatur berechnen. Für die jeweiligen Messungen wurden die Temperaturen (siehe Anhang A.2) während des TE-Aufbaus mit  $(1,01 \pm 0,01)$  K beim neuen cw-NMR-Modul beziehungsweise  $(1,00 \pm 0,01)$  beim Liverpool-Modul gemessen. Der exakte Wert des angelegten Magnetfelds ergibt sich über Gleichung 2.11 und der detektierten Mittelfrequenz der NMR-Spektren zu 2,523 T. Somit ergibt sich die Polarisation im thermischen Gleichgewicht für diese

<sup>&</sup>lt;sup>17)</sup>Die ähnlichen Rauschlevel, der mit den verschiedenen NMR-Module detektierten TE-Signale, legen nahe, dass diese nicht vorwiegend von den eigentlichen Modulen hervorgerufen werden. Vielmehr ist zu vermuten, dass das Rauschen von Komponenten die bei beiden Systemen gleichermaßen verwendet wurden, dominiert wird. Hier kommen etwa der Hochfrequenz-erzeugende Signalgenerator-Generator SMT02 sowie die Spannungsversorgung der Varicap-Diode in Frage, deren Rauschen sich im hohen Maß auf die gewonnen Signale überträgt.

	Enhancement-Faktor aus			
NMR-Modul	R-Verhältnis	TE-Aufbau	TE-Einzelmessung	
	Abb. 4.24	Abb. 4.25	Abb. 4.26	
neue cw-NMR	$-12,39 \pm 0,07$	$-12, 22 \pm 0, 53$	$-12,20\pm 0,14$	
Liverpool-Box	$-9.69\pm0,08$	$-10,71\pm0,43$	$-10,54\pm0,12$	

**Tabelle 4.9:** Werte der im Rahmen der Vergleichsmessungen zwischen neuer cw-NMR und Liverpool-Box sich ergebenden Enhancement-Faktoren.

Untersuchungen zu  $P_{TE} = 0,0522 \pm 0,0006$  Prozent (neues cw-NMR-Modul) beziehungsweise zu  $P_{TE} = 0,0528 \pm 0,0006$  (Liverpool-Modul). Je nach Methode folgen hieraus die in Tabelle 4.9 gezeigten Enhancement-Faktoren.

Wie zu erkennen ist, weichen die ermittelten Enhancement-Faktoren des neuen NMR-Moduls um weniger als zwei Prozent voneinander ab und stimmen im Rahmen ihrer Fehler gut überein. Etwas anders sieht dies beim Liverpool-NMR-Modul aus. Hier ergeben sich Abweichungen von bis zu zehn Prozent zwischen den einzelnen Messwerten. Zurückzuführen ist dies eventuell auf eine nicht ausreichend genaue Vermessung des TE-Aufbaus, wodurch die TE-Polarisationen zu klein bestimmt werden und die Enhancement-Faktoren somit nach oben abweichen.

Die geringeren Fehler der TE-Einzelmessung suggerieren an dieser Stelle zwar eine höhere Genauigkeit gegenüber der Bestimmung über den TE-Aufbau, sind jedoch auf das Fehlen des statistischen Fehlers der Einzelmessung zur Flächenbestimmung zurückzuführen. Dies überträgt sich auf die mittels gauß'scher Fehlerfortpflanzung berechneten Werte zum Fehler des Enhancement-Faktors. Für die maximalen Polarisationen aus Abbildung 4.23 ergeben sich so Werte von 9,3 Prozent sowie -9,2 Prozent für das neue cw-NMR-Modul beziehungsweise für das Liverpool-Modul je nach angewendeter Methode Werte von 8,9 bis 9,8 Prozent sowie -11,2 bis -12,3 Prozent. Der höhere Wert der negativen Polarisation des Liverpool-Moduls ist hier auf leicht tiefere Temperaturen während des Polarisationsaufbaus sowie auf eine eventuell leicht andere Polarisationsfrequenz zurückzuführen.

### 4.6.4 Verschiedene Sprektren

Zwar stellt die Detektion von quadrupolverbreiterten Deuteronensignalen eine der schwierigsten Disziplinen der cw-NMR-Messungen dar, dennoch ist es wichtig, dass auch andere Signalspektren hinreichend genau detektiert werden können. Da diese im Allgemeinen eine schmalere Halbwertsbreite aufweisen, heben sich diese Spektren deutlicher vom Grundrauschen der Messschaltung ab. Verstärkt wird dieser Effekt durch die Tatsache, dass beispielsweise Protonen von Natur aus eine höhere Polarisation bei einer gegebenen Temperatur aufweisen als Deuteronen (siehe Abschnitt 2.4.1).

Häufig eingesetzte protonierte Targets sind die Materialien Ammoniak sowie H-Butanol, deren NMR-Spektren im thermischen Gleichgewicht in Abbildung 4.27 dargestellt sind. Die beiden Spektren heben sich deutlich vom Rauschen ab, obwohl sie mit einer relativ geringen Sweepanzahl von lediglich 200 gemessen wurden. Dennoch ist klar zu erkennen, dass sich die Spektren gut durch eine Gauss-Funktion annähern lassen. Vergleicht man diese beiden Spektren, so fällt auf,



(a) Das Protonenspektrum von strahlendotiertem Ammoniak (NH<sub>3</sub>) mit angepasster Fitfunktion.

Temperatur: etwa 1,04 K Proben: ca.  $2 \text{ cm}^3$ NMR-Spule: 1 Windung (Solenoid-Spule) Sweepanzahl: 200  $\lambda/2$ -Kabel:  $\lambda$ Verstärkung: 0



(b) Das Protonenspektrum von Porphyrexiddotiertem H-Butanol ( $C_4H_9OH$ ) mit angepasster Fitfunktion. Die Messungen wurden in Mainz mit der neu entwickelten cw-NMR durchgeführt. Temperatur: etwa 1,0 K Proben: ca. 6,7 cm<sup>3</sup> NMR-Spule: 1 Windung (Sattelspule) Sweepanzahl: 200

**Abbildung 4.27:** Darstellung der Protonen-NMR-Spektren häufig verwendeter Targetmaterialien bei 2,5 T ( $\Rightarrow f_{l,Proton} = 106, 3MHz$ ) im thermischen Gleichgewicht.

 $\lambda/2$ -Kabel:  $2\lambda$ 

Verstärkung: 0

dass das Signal von H-Butanol deutlich kleiner und das Rauschen dementsprechend relativ groß ausfällt, obwohl die Probengröße gegenüber der der Ammoniak-Messung deutlich gesteigert wurde. Diese Beobachtung kann mit der jeweilig verwendeten NMR-Spule sowie dem genutzten  $\lambda/2$ -Kabel erklärt werden. Zum einen weist die genutzte Sattelspule von Butanol gegenüber der Solenoid-Spule von Ammoniak eine deutlich geringere Sensitivität auf, zum anderen vergrößert sich die Dämpfung des verwendeten  $\lambda/2$ -Kabels mit zunehmender Länge.

Ein weiteres deuteriertes Targetmaterial stellt <sup>6</sup>LiD dar. Aufgrund seiner FCC<sup>18)</sup>-Kristallstruktur tritt hier keine Quadrupolverbreiterung auf.

Sein NMR-Spektrum lässt sich, wie in Abbildung 4.28 gezeigt, ebenfalls durch eine Gauss-Kurve annähern. Das abgebildete TE-NMR-



**Abbildung 4.28:** Deuteronenspektrum von strahlendotiertem Lithiumdeuterid (<sup>6</sup>LiD) im thermischen Gleichgewicht bei 2,5 T mit angepasster Fitfunktion.

Temperatur: etwa 77 K Proben: ca.  $2 \text{ cm}^3$ NMR-Spule: 4 Windungen (Solenoid-Spule) Sweepanzahl: 500  $\lambda/2$ -Kabel:  $<\lambda/4$ Verstärkung: 100

Spektrum wurde bei einer Temperatur von etwa 77 Kelvin, dies entspricht der Temperatur von flüssigem Stickstoff bei Normaldruck, gemessen. Hierdurch ergibt sich eine entsprechende

<sup>&</sup>lt;sup>18)</sup>Englisch: *face centered cubic*.

Probe	Referenz Temperatur		Sweep- anzahl	SNR [dBm]
Ammoniak NH <sub>3</sub>	Abb. 4.27a	$1,04\mathrm{K}$	200	30,9
$H$ -Butanol $C_4H_9OH$	Abb. 4.27b	$1\mathrm{K}$	200	22,5
Lithiumdeuterid <sup>6</sup> LiD	Abb. 4.28	$77\mathrm{K}$	500	$17,\! 6$
D-Butanol $C_4D_9OD$	Abb. 4.26	$1,\!01\mathrm{K}$	5000	20

**Tabelle 4.10:** Zusammenfassung der Signal/Rausch-Verhältnisse für die detektierten NMR-Spektren im thermischen Gleichgewicht bei etwa 2,5 T.

TE-Polarisation von 0,0007 Prozent, was lediglich 1/75 der Deuteronen-TE-Polarisation bei 1 K und 2,5 T ist. Zudem wurde dieses Signal bei der 100-fachen Verstärkung der DC-Offset-Karte ermittelt, sodass die ursprüngliche Signalamplitude mit lediglich 20 $\mu$ V äußerst gering ausfällt. Betrachtet man die jeweiligen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse

$$SNR[dBm] = 20 \cdot \log\left(\frac{U_{Signal[V]}}{U_{Rauschen[V]}}\right)$$
(4.5)

der unterschiedlichen TE-Spektren in Tabelle 4.10, so zeigt sich, dass hier alle Spektren annehmbare Werte aufweisen, die eine genaue Eichung über die TE–Methode ermöglichen.

## 4.6.5 Messungen zur Strahlenbeständigkeit

Da moderne Doppelpolarisationsexperimente bei immer höheren Strahlenergien durchgeführt werden, lässt es sich nicht immer vollständig vermeiden, dass die eingesetzten cw-NMR-Module strahlenexponiert werden.

Zwar kann die Strahlung über Beton- oder Bleiverkleidungen sowie durch die verwendete Messingbox größtenteils abgeschirmt werden, jedoch sollte trotzdem sichergestellt sein, dass sich die Funktionsweise der Module unter Strahlungseinfluss nicht ändert. Besonders im Hinblick auf die am COMPASS-Experiment durchgeführten Untersuchungen zum Drell-Yan-Prozess kann die Strahlenbelastung nicht vollkommen vernachlässigt werden. Berechnungen haben gezeigt, dass am Standort der eingesetzten cw-NMR-Module mit Strahldosen von unter 100 Gy pro Messjahr zu rechnen ist.

Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen zur Strahlenbeständigkeit der gefertigen NMR-Module am Forschungszentrum Jülich unternommen. Ein Vorläufermodell, welches in den eingesetzten Komponenten dem neu entwickelten cw-NMR-Modul entspricht, wurde dazu einem 45MeV-Protonenstrahl ausgesetzt. Die reine Leiterplatine wurde dazu in der Mitte einer Trägerplatte, welche zusätzlich als Halter für die vier eingesetzten Dosisdetektoren des Typs *Farmer Ionization Chambers* des Herstellers *PTW* diente, montiert. Mit Hilfe der Detektoren könnte die Strahldosis während der Messung detektiert werden.

Die Bestrahlungsdauer entsprach dabei etwa 6,5 min bei einem Strahlstrom von 30nA. Dies entspricht etwa einer ermittelten Strahldosis von 100 Gy.

Zur Überwachung des NMR-Moduls wurden während der Messung die Offsetlevel des Dioden- sowie des BRM-Kanals ermittelt. Wie in Grafik 4.29 zu erkennen ist, verändern sich die gemessenen



**Abbildung 4.29:** Darstellung der Reaktion von BRM- und Diodenoffsetspannung auf die am Forschungzentrum Jülich durchgeführte Bestrahlung (grau schraffierter Bereich) mit einem Protonenstrahl.

Spannungsamplituden zu Beginn der Messung auch ohne Strahlleistung, da die Hochfrequenzleistung erst kurz zuvor eingeschaltet wurde. Während der Bestrahlung steigen diese lediglich minimal an, fallen jedoch nach Beendigung der Bestrahlung wieder ab. Daher wird dieser Effekt höchstwahrscheinlich durch die Erwärmung der einzelnen Bestandteile hervorgerufen und ist somit nicht auf mögliche Strahlschäden zurückzuführen. Das Ausfallen wichtiger Bestandteile des NMR-Moduls hätte zu deutlicheren, irreversiblen Änderungen der jeweiligen Spannungslevel geführt. Zwar können diese Ergebnisse, welche mittels eines Protonenstrahls gewonnen wurden, nicht ohne Weiteres auf beliebige Strahlungsarten übertragen werden, dennoch kann angenommen werden, dass das System ausreichend strahlenresistent ist. Diese Annahme ist auch auf die Tatsache zurückzuführen, dass die über ein Jahr erwartete Strahlungsbelastung bei unseren Messungen in kürzester Zeit deponiert wurde.

### 4.6.6 Zusammenfassung der Messergebnisse

Wie die durchgeführten Testmessungen zeigen, eignet sich das entwickelte cw-NMR-Modul zur Bestimmung der NMR-Spektren verschiedener Spinspezies. Eine hohe Empfindlichkeit des Systems gewährt auch die Bestimmung kleinster Signale, wie sie für das TE-Signal von <sup>6</sup>LiD bei 2,5 T und 77 K vorliegen, im ausreichenden Maß. Eine weitere Optimierung der Signal-zu-Rausch-Verhältnisse lässt sich wahrscheinlich durch eine Rauschreduzierung der weiteren Komponenten des NMR-Systems erzielen.

Insgesamt steht jedoch, durch die hohe Linearität innerhalb des charakteristischen Messbereichs des entwickelten cw-NMR-Moduls, einer genauen Polarisationsbestimmung nichts im Wege. Neben diesen Eigenschaften gestattet zudem die Strahlentoleranz einen Einsatz an Doppelpolarisationsexperimenten höherer Strahlenergie, wie sie momentan etwa am COMPASS-Experiment durchgeführt werden. Nichtsdestotrotz sollte beim Einsatz an solchen Experimenten auf eine ausreichende Abschirmung durch eine zusätzliche Blei- und Betonverkleidung nicht verzichtet werden.

# 5 Trityl-dotiertes D-Butanol als Targetmaterial

Deuteriertes Butanol ist ein häufig in der polarisierten Targetforschung verwendetes Material. Im Folgenden soll zunächst die Bedeutung von Deuteronentargets für die Forschung am Neutronenspin aufgezeigt werden, bevor explizit die physikalischen Grundlagen von D-Butanol als Targetmaterial betrachtet werden. Hierbei soll besonders auf den Ursprung der Form der NMR-Resonanzlinie des quadrupolverbreiteten D-Butanol-Spektrums sowie auf deren Bedeutung im Hinblick auf die Deuteronenpolarisation eingegangen werden.

Anschließend sollen die bisherigen Ergebnisse der Messungen an deuteriertem Butanol als polarisiertes Targetmaterial kurz zusammengefasst werden, bevor sich den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Relaxations- und Polarisationsverhalten sauerstoffversetzter Proben gewidmet wird.

# 5.1 Deuteronen als Neutronentarget

Freie Neutronen stehen aus verschiedenen Gründen nicht als Targetmaterial für Polarisationsexperimente zur Verfügung. Dies ist zum einen auf ihre kurze Halbwertszeit, in der das Neutron in einem  $\beta^-$ -Prozess zu Proton und Elektron zerfällt, von etwa 10 Minuten zurückzuführen. Zum anderen werden freie Neutronen in kürzester Zeit von Atomkernen benachbarter Materie absorbiert, womit sie ebenfalls nicht mehr als freie Neutronen vorliegen.

Aus diesem Grund wird zur Erforschung des Neutrons durch Streuexperimente auf dessen einfachsten, stabil-gebundenen Zustand zurückgegriffen, das Deuteron. Dieser Kern des Wasserstoffisotops Deuterium<sup>1</sup>) wird aus einem Proton und einem Neutron gebildet und weist den Kernspin I = 1 auf. Als zusammengesetztes Teilchen wird der Gesamtspin neben den einzelnen Spins der Konstituenten  $s_p$  und  $s_n$  zusätzlich durch mögliche Bahndrehimpulse l beeinflusst.

$$\vec{I} = \vec{s}_p + \vec{s}_n + \vec{l} \tag{5.1}$$

Während der Gesamtspin des Deuterons also als bahndrehimpulslos (l = 0) aus den beiden parallel ausgerichteten Einzelspins von Proton und Neutron zusammengesetzt verstanden werden könnte, zeigt sich bei genauerer Betrachtung der magnetischen Momente

$$\mu_p + \mu_n = 0,975\mu_d$$

dass ein solcher Ansatz seine Grenzen hat, da sich ansonsten das magnetische Moment des zusammengesetzten Kerns aus der Summe der Konstituenten-Momente ergeben würde. Zur Klärung dieser Diskrepanz muss die Beimischung weiterer Zustände mit höheren Bahndrehimpulsen

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>Als einzigem Element werden den drei Isotopen des Wasserstoffs eigenständige Namen (Protium <sup>1</sup>H=H, **D**euterium <sup>2</sup>H=D, **T**ritium <sup>3</sup>H=T) zugeordnet. Dies ist auf den hohen relativen Massenunterschied zwischen diesen Isotopen und deren damit einhergehendes unterschiedliches chemisches Verhalten zurückzuführen.



Abbildung 5.1: Graphische Darstellung der beiden möglichen Zustände des Deuterons.

berücksichtigt werden. Wegen der positiven Parität des Deuterons sind bei dieser Betrachtung ungerade Bahndrehimpulsbeiträge auszuschließen, wodurch sich der Deuteronengrundzustand durch eine Linearkombination des  ${}^{3}S_{1}$ -Zustandes mit l = 0 und des  ${}^{3}D_{1}$ -Zustands mit l = 2 ergibt. Eine Darstellung der möglichen Zustände findet sich in Abbildung 5.1. Für die Betrachtung des magnetischen Moments bedeutet dies:

$$\mu_d = (a^2 \mu_d (l=0) + b^2 \mu_d (l=2)) \quad \text{mit } a^2 + b^2 = 1 \quad . \tag{5.2}$$

Entsprechende Werte des magnetischen Moments bei verschiedenen Bahndrehimpulsen lassen sich nach verschiedenen Modellen berechnen, sodass sich schließlich nach [Ron99] eine Beimischung zwischen 4 und 6,5 Prozent, je nach verwendetem Kernmodell, ergibt. Der Mittelwert liegt hier etwa bei 4,9 Prozent.

Aus der Beimischung des  ${}^{3}D_{1}$ -Zustandes ergibt sich eine Abweichung von der Rotationssymmetrie der Wellenfunktion, wie sie im  ${}^{3}S_{1}$ -Zustand vorliegen würde. Dies führt dazu, dass das Deuteron ein Quadrupolmoment aufweist. Zudem ergibt sich aus diesen Betrachtungen, dass die gemessene Deuteronenpolarisation nicht vollständig mit der Neutronenpolarisation übereinstimmt, wie es der Fall für die reine Betrachtung des S-Zustands wäre. Da jedoch die Polarisationsdetektion lediglich für den Gesamtkern möglich ist, bedarf es einer Korrektur der gemessenen Deuteronenpolarisation  $P_{d}$  auf die damit einhergehende Neutronenpolarisation  $P_{n}$ . Unter zur Hilfenahme der Clebsch-Gordan-Koeffizienten lässt sich schließlich, wie in [Kad75], folgender Zusammenhang ableiten:

$$P_n = 0,9265 \cdot P_d \quad . \tag{5.3}$$

Die gemessene Deuteronenpolarisation überträgt sich also nur zu etwa 93 Prozent auf die Neutronen. Dieser Effekt ist vor allem bei der späteren Auswertung der mittels Streuexperimenten gewonnen Ergebnisse von Bedeutung, spielt jedoch für die folgenden Überlegungen zur Deuteronenpolaristion nur eine untergeordnete Rolle.

#### Eine kurze Auswahl von Deuteronentargets

Wie für jedes polarisierte Target ist es auch für Deuteronentargets von großer Bedeutung, dass der Dilutionfaktor einen möglichst hohen Wert annimmt. In dieser Hinsicht stellt daher Wasserstoff-

Bezeichnung	chem. Formel	Dilutionfaktor	Dotierung	Polarisation
Wasserstoffdeuterid	HD	66,6%	keine	50%
Lithiumdeuterid	<sup>6</sup> LiD	50%	$\operatorname{strahlendotiert}$	70%
D-Ammoniak	$ND_3$	30%	$\operatorname{strahlendotiert}$	$\approx 50\%$
D-Butanol	$C_4D_9OD$	23,8%	EDBA	50%
D-Butanol	$C_4D_9OD$	23,8%	Finland D36	$>\!\!80\%$

**Tabelle 5.1:** Übersicht über verschiedene deuterierte Targetmaterialien. Die angegebenen Dilutionfaktoren und maximalen Polarisationen beziehen sich jeweils auf das Deuteronen-System.

deuterid (HD) ein hervorragendes Targetmaterial dar. Wie bereits im Abschnitt 2.4.1 beschrieben, erweist sich eine dynamische Polarisation dieses Material jedoch als nahezu unmöglich, weshalb man hier auf die Polarisation mittels der *brute force*-Methode angewiesen ist.

Alternativ lässt sich Lithiumdeuterid (<sup>6</sup>LiD) als Targetmaterial verwenden, welches zur Erzeugung der paramagnetischen Zentren für den DNP-Prozess strahlendotiert wird. Hiermit lassen sich bei einem Feld von 2,5 T in einem Dilutionkryostaten Deuteronenpolarisationen von über 50 Prozent erreichen, dem ein exzellenter Dilutionfaktor von  $0.5^{2}$  gegenüber steht, wie etwa in [GMR02] ausgeführt wird.

Ebenfalls strahlendotieren lässt sich deuteriertes Ammoniak. In den letzten Jahren wurden des Weiteren große Fortschritte bei der Entwicklung von deuterierten Alkoholen als Targetmaterial gemacht, welche hauptsächlich auf die fortschreitende Entwicklung und Verwendung der Trityl-Radikale zurückzuführen sind. Im Folgenden soll hierbei das häufig verwendete D-Butanol betrachtet werden.

Daneben existieren noch zahlreiche andere organische, deuterierte Materialien. Häufig ergeben sich für diese zwar geringere Polarisationen, als beispielsweise für Trityl-dotiertes D-Butanol, jedoch erweisen sie sich aus anderer Sicht als äußerst interessant. Als Beispiel seien verschiedene Kunststofffolien zu nennen. Mit Hilfe solcher Materialien ist beispielsweise die Konstruktion eines *aktiven* Deuteronentargets denkbar, welches neben seiner Funktion als Target auch als erste Instanz zur Teilchendetektion dient. Ähnliche Versuche an einem aktiven Protonentarget werden zur Zeit unter anderem in Mainz (siehe etwa [Bir14] durchgeführt.

In Tabelle 5.1 findet sich eine kurze Übersicht über häufig verwendete deuterisierte Targetmaterialien.

# 5.2 D-Butanol

D-Butanol liegt unter Standardbedingungen als farblose Flüssigkeit mit stark lösungsmittelartigem Geruch vor und weist die Halbstrukturformel  $C_4D_9OD$  auf. Insgesamt existieren vier sogenannte Isomerstrukturen, von denen im Folgenden jedoch lediglich die untersuchte 1-Butanol-d<sub>10</sub>-Form (siehe Abbildung 5.2) betrachtet werden soll.

Die räumliche Struktur des Moleküls wird maßgeblich durch die vieratomige Kohlenstoffkette

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup>Ein solch hoher Dilutionfaktor ergibt sich lediglich für Experimente, in denen der <sup>6</sup>Li-Kern als quasi-freies Deuteron mit einem  $\alpha$ -Kern als Rest betrachtet werden kann.



**Abbildung 5.2:** *Strukturformel des Moleküls* 1-Butanol-d<sub>10</sub>

**Tabelle 5.2:** Relevante Eigenschaften von 1-Butanol- $d_{10}$ 

Molmasse	84,18 g/mol
Siedepunkt	117,5 °C
Schmelzpunkt	-89,5 °C
Dichte	$0,9197$ g/cm $^{3}$
Dilutionfaktor	0,238

bestimmt. Aufgrund der sp<sup>3</sup>-Orbitalstruktur der beteiligten Kohlenstoffatome ist diese in Zickzack-Form angeordnet.

Unterschiedliche Elektronegativitäten EN der beteiligten Elemente Kohlenstoff ( $EN_C = 2, 5$ ), Sauerstoff ( $EN_0 = 3, 5$ ) und Deuterium ( $EN_D = 2, 1$ ) führen dazu, dass sich innerhalb des Moleküls elektrische Feldgradienten ausprägen. Diese sind annähernd an den C-D- und den O-D-Bindungsachsen orientiert. Zu beachten ist, dass für die O-D-Bindung dieser Feldgradient wegen der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs größer ausfällt.

Für die gute Eignung dieses Materials zur Herstellung polarisierter Targets spricht, neben dem relativ hohen Dilutionfaktor, vor allem die einfache Handhabung (siehe dazu Abschnitt 5.4 und Tabelle 5.2) sowie Beschaffung dieses Materials. Zusätzlich zeichnet sich deuteriertes Butanol durch einen nahezu spinlosen Hintergrund aus, da lediglich die Isotope <sup>13</sup>C ( $I = \frac{1}{2}$ ) und <sup>17</sup>O ( $I = \frac{5}{2}$ ) einen von Null verschiedenen Spin aufweisen. Zudem fallen deren natürlichen Abundanzen mit 1,1% für <sup>13</sup>C und 0,04% für <sup>17</sup>O gering aus.

#### 5.2.1 NMR-Signalform von D-Butanol

Bei vielen deuterierten Materialien, wie etwa <sup>6</sup>LiD, führt die Zeeman-Aufspaltung im magnetischen Feld zu drei äquidistanten Energieniveaus, wie in Abschnitt 2.3 erläutert, mit den magnetischen Quantenzahlen m = -1; 0; +1. Hierdurch ergibt sich im NMR-Spektrum eine einzige, schmale Resonanzlinie für die Übergänge zwischen diesen Niveaus.

Für deuteriertes Butanol ergeben sich durch die Interaktion des Quadrupolmoments des Deuterons mit dem elektrischen Feldgradienten des D-Butanols jedoch zusätzliche Wechselwirkungseffekte, welche die Energieniveaus und somit die Linienform des NMR-Spektrums beeinflussen. Ein störungstheoretischer Ansatz erster Ordnung liefert für den Fall axialsymmetrisch zur Bindungsrichtung verlaufender Feldgradienten<sup>3)</sup> folgende, im Hinblick auf die Quadrupolwechselwirkung korrigierte Energieniveaus in Abhängigkeit der magnetischen Quantenzahl m:

$$E_m = \underbrace{-\hbar\omega_0 m}_{\text{Zeeman-Energie}} + \underbrace{\hbar\omega_q \left(3 \cdot \cos^2 \vartheta - 1\right) \left(3m^2 - 2\right)}_{\text{Quadrupolwechselwirkungsenergie}} \quad . \tag{5.4}$$

 $<sup>^{3)}</sup>$ Für D-Butanol gilt dieser Ansatz in guter Übereinstimmung und für unsere Zwecke in ausreichendem Maß. Für eine exakte Erklärung des D-Butanol-Spektrums spielen jedoch auch Asymmetrien eine Rolle. Eine ausführliche Behandlung dieser Problematik findet sich in [D<sup>+</sup>97] oder [Abr61].



**Abbildung 5.3:** Energienniveaus der Resonanzlinien von Deuteronen-Signal mit (rechts) und ohne (links) winkelabhängige Verschiebung durch die Quadrupolwechselwirkung.

Hierbei kennzeichnet Winkel  $\vartheta$  die Ausrichtung des elektrischen Feldgradienten bezüglich des externen Magnetfeldes, während  $\omega_q$  die sogenannte Quadrupolfrequenz symbolisiert. Deren Wert

$$\omega_q = \frac{eQ \cdot eq}{8\hbar} \tag{5.5}$$

ist durch das Quadrupolmoment eQ des Deuterons sowie den elektrischen Feldgradienten  $eq = \frac{\delta E_z}{\delta z}$ entlang der betreffenden Bindung gegeben. Der elektrische Feldgradient kann dabei für unterschiedliche Bindungen unterschiedliche Werte annehmen, wohingegen das Quadrupolmoment des Deuterons natürlich konstant ist. Eine schematische Darstellung der resultierenden Verschiebung der Energieniveaus findet sich in Abbildung 5.3.

Bestimmt man aus Gleichung 5.4 die Übergangsenergien  $\Delta E$ zwischen den sich ausbildenden Niveaus, so betragen diese

$$\Delta E_{m=0\to+1} = \hbar\omega_0 - 3\hbar\omega_q \left(3\cos^2\vartheta - 1\right) = \hbar\omega_+ \quad \text{sowie}$$
  
$$\Delta E_{m=-1\to0} = \hbar\omega_0 + 3\hbar\omega_q \left(3\cos^2\vartheta - 1\right) = \hbar\omega_- \quad . \tag{5.6}$$

Die Resonanzfrequenzen der Übergänge sind dann durch  $\omega_+$   $(m = 0 \rightarrow +1)$  und  $\omega_ (m = -1 \rightarrow 0)$  gegeben.

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \mp 3\omega_q (3\cos^2\vartheta - 1) \tag{5.7}$$

Hieraus folgt, dass für eine gegebene Frequenz Übergänge zwischen den sich ausbildenden Energieniveaus angeregt werden können, wenn die Gleichung 5.7 erfüllt ist; es finden sich also Bindungen, die eine passende Orientierung zum externen Magnetfeld aufweisen. Da  $0 \leq \cos^2 \vartheta \leq 1$ 

Seite 80

gilt, können somit Übergänge in den Frequenzbereichen

$$\omega_0 - 6\omega_q \le w_+ \le \omega_0 + 3\omega_q \quad \text{bzw.}$$
  
$$\omega_0 + 6\omega_q \ge w_- \ge \omega_0 - 3\omega_q \tag{5.8}$$

induziert werden. Das Frequenzspektrum von D-Butanol erstreckt sich somit über ein Frequenzintervall von  $\omega_0 - 6\omega_q$  bis  $\omega_0 + 6\omega_q$ .

Da Butanol gewöhnlich zu amorphen Gläsern gefroren wird (siehe hierzu Abschnitt 5.4), kann von einer isotropen Verteilung der O-D- beziehungsweise C-D-Bindungen bei makroskopischer Betrachtung ausgegangen werden. Die Anzahl der angeregten Übergänge pro Frequenzintervall und somit die Linienintensität hängt dann nur noch mit der Anzahl der Bindungen pro Winkelelement  $\frac{dN}{d\vartheta}$  zusammen. Da die räumliche Bindungsdichte  $\frac{dN}{d\Omega}$  als konstant angenommen werden kann, gilt:

$$\frac{dN}{d\vartheta} \propto \sin\vartheta \quad \text{wegen} \quad d\Omega = \sin\vartheta \,\,d\vartheta \quad . \tag{5.9}$$

Aus dieser Proportionalität folgt, dass sich für  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$  Intensitätsmaxima ergeben, welche wegen Gleichung 5.7 mit den Frequenzen  $\omega_{\pm}^{max} = \omega_0 \pm 3\omega_q$  assoziiert sind, während für  $\vartheta = 0$  und den damit verbundenen Frequenzen  $\omega_{\pm}^{min} = \omega_0 \mp 6\omega_q$  das Spektrum verschwindet. Aus den Abständen der gemessenen Intensitätsmaxima  $\Delta \omega^{max} \approx 6\omega_q$  lässt sich somit auf die Stärke der Quadrupolwechselwirkung schließen<sup>4</sup>).

Das gesamte Deuteronensignal von D-Butanol lässt sich, wie in Abbildung 5.4 dargestellt, durch die Superposition der einzelnen Übergänge erklären. Dabei ist jedoch zu beachten, dass für die Hydroxyl-Gruppe der elektrische Feldgradient, wie bereits in Abschnitt 5.2 beschrieben, gegenüber der C-D-Bindung etwas größer ausfällt und sich somit eine etwas weitere Aufspaltung ergibt. Aufgrund dieses Effekts und der neunmal größeren Häufigkeit der C-D-Bindung gegenüber der O-D-Bindung tritt das O-D-Spektrum als kleiner Nebenpeak in den *Schultern* des Deuteronensprektrums von D-Butanol auf.

Eine ausführlichere Beschreibung des Deuteronenspektrums von Butanol findet sich in [Dul96]. Hier wird unter anderem auch eine mögliche Anpassungsfunktion geliefert, welche eine detaillierte Auswertung der im nächsten Abschnitt beschriebenen Zusammenhänge ermöglicht.

#### 5.2.2 Die Asymmetriemethode

Das quadrupolverbreiterte Spektrum von deuterierten Materialien ermöglicht, neben der in Abschnitt 3.1.4 dargestellten TE-Eichung, einen weiteren Zugang zur Bestimmung des Polarisationsgrads der Probe. Dabei nutzt die sogenannte *Asymmetriemethode* den Zusammenhang zwischen der Form der Resonanzlinie und der damit einhergehenden Polarisation.

Wie wir bereits aus Abschnitt 2.4.1 wissen, sind die Energieniveaus der sich im externen Magnetfeld befindenden Kerne im thermischen Gleichgewicht boltzmannverteilt. Eine ähnliche Überlegung gilt auch für die ungestörten Besetzungszahlen bei höheren Polarisationen. Hier tritt jedoch an die Stelle der absoluten Temperatur T die bereits in 2.4.2 erwähnte Spintemperatur

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup>Eine Gleichsetzung ist jedoch nicht ohne Weiteres möglich, da zusätzliche Effekte hier zu einer Beeinflussung der Aufspaltungsbreite beitragen können (siehe etwa [Dul96]).



**Abbildung 5.4:** Das NMR-Spektrum von D-Butanol setzt sich aus der Überlagerung der Einzelspektren für die C-D- sowie die O-D-Bindungen zusammen. Aus [Har02]

 $T_S$ . Die Besetzungszahlen sind dementsprechend durch

$$N_m \propto \exp\left(-\frac{E_m}{kT_S}\right) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{-\hbar\omega_0 + \hbar\omega_q (3\cos^2\vartheta - 1)}{kT_S}\right) & \text{für } N_{+1} \\ \exp\left(-\frac{-2\hbar\omega_q (3\cos^2\vartheta - 1)}{kT_S}\right) & \text{für } N_0 \\ \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0 + \hbar\omega_q (3\cos^2\vartheta - 1)}{kT_S}\right) & \text{für } N_{-1} \end{cases}$$
(5.10)

mit Hilfe der korrigierten Energiewerte aus Gleichung 5.4 gegeben. Aus dem Verhältnis der beiden extremen Energieniveaus

$$\frac{N_{\pm 1}}{N_{\pm 1}} = \exp\left(2\frac{\hbar\omega_0}{kT_S}\right) =: r^2 \tag{5.11}$$

definiert man nun den sogenannten Asymmetrieparameter  $r = \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT_S}\right)$ , dessen genaue Bedeutung im Rahmen der folgenden Betrachtungen geklärt wird. Zudem lässt sich das Besetzungszahlverhältnis der beiden höheren Energieniveaus mit Hilfe des Asymmetrieparameters rdurch

$$\frac{N_0}{N_{-1}} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_0 + 3\hbar\omega_q (3\cos^2\vartheta - 1)}{kT_S}\right)$$
$$= r^{1+3\frac{\omega_q}{\omega_0}(3\cos^2\vartheta - 1)}$$
(5.12)

darstellen. Für die in Gleichung 2.15 gegebene Polarisation eines Spin-1-Teilchenensembles ergibt sich dann der Zusammenhang

$$P_1 = \frac{N_{+1} - N_{-1}}{N_{+1} + N_0 + N_{-1}} = \frac{\frac{N_{+1}}{N_{-1}} - 1}{\frac{N_{+1}}{N_{-1}} + \frac{N_0}{N_{-1}} + 1} = \frac{r^2 - 1}{r^2 + r^{1+3\frac{\omega_q}{\omega_0}(3\cos^2\vartheta - 1)} + 1} \quad .$$
(5.13)

Für D-Butanol bei 2,5 T ist die durch die Quadrupolwechselwirkung verursachte Aufspaltung sehr viel kleiner, als die der reinen Zeeman-Aufspaltung ( $\frac{\omega_q}{\omega_0} \ll 1$ ), sodass

$$P_1 = \frac{r^2 - 1}{r^2 + r + 1} \tag{5.14}$$

eine sehr gute Annäherung an Gleichung 5.13 darstellt.

Betrachtet man nun, wie die Intensitäten der einzelnen Übergänge zwischen den Energieniveaus zum Gesamtspektrum beitragen, so verdeutlicht dies den Namensursprung dieser Asymmetriemethode. Die Intensitäten  $I_{\pm}$  sind dabei proportional zu den jeweiligen Besetzungszahlunterschieden:

$$I_{+} \propto N_{+1} - N_0 \tag{5.15}$$

$$I_{-} \propto N_0 - N_{-1} \quad . \tag{5.16}$$

Deren Verhältnis kann dann wie folgt dargestellt werden

$$\frac{I_{+}}{I_{-}} = \frac{N_{+1} - N_{0}}{N_{0} - N_{-1}} = \frac{\frac{N_{+1}}{N_{-1}} - \frac{N_{0}}{N_{-1}}}{\frac{N_{0}}{N_{-1}} - 1} = \frac{r^{2} - r^{1 + 3\frac{\omega_{q}}{\omega_{0}}(3\cos^{2}\vartheta - 1)}}{r^{1 + 3\frac{\omega_{q}}{\omega_{0}}(3\cos^{2}\vartheta - 1)} - 1} \quad .$$
(5.17)

Mit Hilfe des gleichen Arguments wie bereits oben ( $\omega_q \ll \omega_0$ ), ergibt sich hieraus:

$$\frac{I_+}{I_-} = \frac{r^2 - r}{r - 1} = r \quad . \tag{5.18}$$

Somit lässt sich direkt aus der Asymmetrie der beiden Übergänge die Polarisation ermitteln. Die Übergangsintensitäten  $I_+$  und  $I_-$  lassen sich für diese Abschätzung am Genausten mit Hilfe der in  $[D^+97]$  entwickelten Fitmethode ermitteln. Eine grobe Abschätzung ist jedoch bereits bei einfacher Betrachtung der gemessenen Spektren möglich.

Da die Übergangsintensitäten in ihrem jeweiligen Frequenzbereich konstant anwachsen beziehungsweise abfallen, können ausgewählte Punkte der gegebenen Teilspektren, die den gleichen Winkel  $\vartheta$  repräsentieren, miteinander verglichen werden. Für diese Methode eignen sich besonders gut die beiden Maxima des Spektrums. Zu beachten ist, dass, wie in Abbildung 5.4 zu erkennen ist, beide Teilspektren zur Gesamthöhe des Signals beitra-



**Abbildung 5.5:** Abschätzung der Übergangsintensitäten  $I_+$  und  $I_-$  direkt aus dem D-Butanol-Spektrum. Nach [Har02]

gen. Daher kann nicht direkt die Gesamthöhe als Repräsentant der jeweiligen Übergangsintensität angesehen werden, sondern muss um den jeweiligen *Schulterbereich*, welcher jeweils vom anderen Übergang herrührt, korrigiert werden, wie in Abbildung 5.5 angedeutet ist.

Wie oben bereits erwähnt, gelten diese Überlegungen nur für den ungestörten Fall, das heißt, dass die Spinsysteme die gleiche Spintemperatur  $T_S$  aufweisen müssen. Dies ist unter DNP-Bedingungen für gewöhnlich nicht der Fall. Um trotzdem während der dynamischen Polarisation auf die Polarisation schließen zu können, lässt sich ein neuer Eichparameter ermitteln.

Hierzu trägt man die über die Asymmetriemethode ermittelten Polarisationen gegen die jeweiligen gemessenen Flächeneinheiten der NMR-Signale, bei denen die Spintemperatur konstant über die Probe ist, auf. Üblicherweise gewinnt man diese Daten während der Relaxation der Probenpolarisation ausgehend von hohen Werten zum thermischen Gleichgewicht. Auf diese Weise ergibt sich eine Gerade, deren Steigung die Polarisation pro Flächeneinheit widerspiegelt und so als Enhancement-Faktor genutzt werden kann. Über diesen Parameter lassen sich nun auch Polarisationen während des DNP-Prozesses ermitteln.

Gegenüber der TE-Eichung hat die Asymmetriemethode verschiedene Vorteile. So sind die TE-Signale von quadrupolverbreiterten Deuteronen-Signalen häufig sehr klein, sodass sie sich auch nach der Summation vieler Einzelmessungen kaum vom Grundrauschen abheben. Zudem baut sich die TE-Polarisation einiger Proben nur sehr langsam auf, wodurch eine hinreichend genaue Bestimmung der TE-Signale erst nach etlichen Stunden möglich ist. Über den gesamten Zeitraum ist dabei die Temperatur möglichst konstant zu halten um etwaige Einflüsse auf den Relaxationsprozess zu vermeiden.

Bei der Asymmetriemethode werden diese Probleme umgangen, indem zur Polarisationsbestimmung Signale von dynamisch polarisierten Proben herangezogen werden, welche sich deutlicher vom Rauschen abheben. Zudem ist man nicht auf eine exakte Temperaturbestimmung angewiesen, da sich die Zuordnung zwischen Polarisation und Flächeneinheiten aus den Signalen selbst ergibt.

# 5.3 Ergebnisse vorangegangener Arbeiten

Bereits in den frühen 1970er Jahren wurden Untersuchungen zur Polarisierbarkeit der Deuteronen in D-Butanol durchgeführt. So konnte in einem D-Butanol-Gemisch<sup>5)</sup> eine Polarisation von etwa 22 Prozent bei einem Magnetfeld von 2,5 T und einer Temperatur von 1 K erreicht werden. Durch die Erhöhung des Magnetfelds auf 5 T konnte die Deuteronenpolarisation bis auf Werte von etwa 26 Prozent gesteigert werden.

Signifikante Verbesserungen dieser Polarisationswerte konnten in den nächsten Jahren nicht erzielt werden. So wurden bei der Suche nach einem deuterierten Targetmaterial für das SMC<sup>6)</sup>-Experiment Anfang der 1990er Jahre weiterhin lediglich Polarisationswerte von etwa 45 Prozent  $[T^+90]$  bei 2,5 T, jedoch bei wesentlich tieferen Temperaturen von unter 100mK, erreicht. Die für den dynamischen Polarisationsprozess benötigten *freien* Elektronen wurden bei diesem Test

 $<sup>^{5)}</sup>$ Die beschriebene Probe bestand zu 98 Prozent aus D-Butanol, gemischt mit schwerem Wasser (D<sub>2</sub>O). Zur Bereitstellung der paramagnetischen Zentren wurde das Radikal Porphyrexid beigemischt. Siehe [BSU71].

<sup>&</sup>lt;sup>6)</sup>Spin Muon Collaboration – direktes EMC-Nachfolgeexperiment am CERN und Vorgänger vom COMPASS-Experiment ebenda.



**Abbildung 5.6:** Abhängigkeit der erreichten Maximalpolarisation verschieden dotierter D-Butanolproben vom magnetischen Feld. Aus [Har02].

durch den vollständig deuterierten Cr(V)-Komplex EDBA bereitgestellt. Zudem zeigte sich in diesen Untersuchungen, dass die erreichbare Deuteronen-Polarisation mit steigendem Magnetfeld geringer ausfiel, so dass etwa bei einer Feldstärke von 5 T keine nennenswerte dynamische Polarisation mehr erzielt werden konnte.

Dieses anomale Polarisationsverhalten<sup>7)</sup> konnte für verschiedene chemisch dotierte D-Butanolproben weitestgehend reproduziert werden. Jedoch weisen Untersuchungen an TEMPO-dotiertem D-Butanol (siehe [GS98]) auf die Existenz eines *optimalen* Magnetfeldwertes für die jeweilige Probe hin, ergeben sich hier doch höhere Polarisationswerte bei 2,5 T als bei 2 T.

Bestätigt wurde diese Annahme etwa durch detaillierte Messungen in [Har02], wie in Abbildung 5.6 zu erkennen ist. Messungen an strahldotiertem D-Butanol<sup>8)</sup>, welches dieses anomale Verhalten nicht aufweist, lassen vermuten, dass dieser Effekt nicht durch das Targetmaterial an sich, sondern durch die Eigenheiten der verwendeten paramagnetischen Zentren hervorgerufen wird.

Als Ursprung für diese Phänomen könnte schließlich durch ESR-Messungen unter Polarisationsbedingungen in [Hec04], die sogenannte g-Faktor-Anisotropie<sup>9)</sup> und die damit einhergehende breite ESR-Linie der untersuchten Radikaltypen identifiziert werden. Untersuchungen an speziellen Trityl-Radikalen zeigten zudem, dass diese eine wesentlich schmalere ESR-Linie aufweisen.

 $<sup>^{7)}</sup>$ Normalerweise besagen die gängigen Theorien, dass bei höheren Magnetfeldern eine größere Maximalpolarisation zu erwarten ist.

 $<sup>^{8)}</sup>$ Die im Rahmen der Arbeit [Har02] ermittelten Maximalpolarisationen von strahldotiertem D-Butanol stellten mit über 70 Prozent bei 5 T zur damaligen Zeit den Rekord für dieses Targetmaterial dar.

<sup>&</sup>lt;sup>9)</sup>Inhomogene lokale Felder innerhalb der Probe führen zu einer proportional zum äußeren Magnetfeld anwachsenden ESR-Linienbreite.

	Desoxy- geniert	Temperatur	Maximal- polarisation	Bemerkung
1,3	nein	$1,\!14\mathrm{K}$	$\pm 12\%$	gemessen in SOPHIE
$1,\!3$	ja	$1,\!14\mathrm{K}$	$\pm 6\%$	gemessen in SOPHIE
$1,\!3$	nein	ca. $150 \mathrm{mK}$	$\pm 60\%$	im Bonner Dilutionkryostat
$1,\!3$	ja	ca. $150 \mathrm{mK}$	$\pm 45\%$	im Bonner Dilutionkryostat

**Tabelle 5.3:** Übersicht über verschiedene Polarisationsversuche an mit Finland D36 dotierten D-Butanolproben. Die Proben wurden allesamt mit 2 Gewichtsprozent Radikal versetzt und bei einem Magnetfeld von 2,5 T polarisiert.

Polarisationsversuche an D-Butanol mit eben jenem Radikaltyp führten schließlich zu neuen Polarisationsrekorden für deuterierte Targetmaterialien von über 80 Prozent im Jahr 2003 [o.V03, GHH<sup>+</sup>04].

Systematische Polarisationsuntersuchungen dieses Targetmaterials bei 2,5 T und 1 K deuten auf eine optimale Radikalkonzentration im Bereich zwischen 1 und  $1,5 \times 10^{19} \frac{e^-}{g}$  bei Polarisationsbedingungen von einem Kelvin und 2,5 Tesla hin (siehe [Sch06]). Für tiefere Temperaturen zeigte sich zudem, dass die optimale Radikalkonzentration eher im oberen Teil des ermittelten Bereiches zu suchen ist. Insgesamt liegen die Werte deutlich unterhalb der optimalen Konzentrationen anderer Radikaltypen, welche im Allgemeinen durch etwa  $2 \times 10^{19} \frac{e^-}{g}$  gegeben sind.

### 5.3.1 Einfluss von gelöstem Sauerstoff

Ausgangspunkt für die im Folgenden dargestellten Untersuchungen war der Befund, dass eine vollständig desoxygenierte D-Butanolprobe (siehe Abschnitt 5.4) dotiert mit dem Radikal Finland D36 geringere Maximalpolarisationen aufwies, als dies bei nicht desoxygenierten Proben der Fall war. Diese Ergebnisse konnten sowohl durch Messungen bei etwa einem Kelvin im Bochumer SOPHIE-Kryostaten als auch bei tieferen Temperaturen im Bonner Dilutionkryostaten reproduziert werden, wie Tabelle 5.3 zu entnehmen ist.

Aus diesem Grund wurde die übliche Methode zur Probenpräparation angepasst, um den Einfluss des im D-Butanol gelösten Sauerstoffs auf das Polarisations- und Relaxationsverhalten genauer untersuchen zu können.

# 5.4 Herstellung chemisch dotierter Festkörpertargets

Ein wichtiger Teilbereich der Erforschung polarisierbarer Festkörpertargets ist die Herstellung verschiedener Targetmaterialien. Neben der Formung der Proben<sup>10)</sup> ist hier das Verhältnis von polarisierbaren Nukleonen zu den paramagnetischen Zentren von entscheidender Bedeutung. Im Folgenden sollen das im Rahmen dieser Arbeit genutzte Radikal sowie das durchgeführte Präparationsverfahren, welches die Herstellung von Proben verschiedener Sauerstoffgehalte ermöglicht, kurz vorgestellt werden.

<sup>&</sup>lt;sup>10)</sup> Je nach Experimentanforderung sind die üblichen Probenformen: kleine Kügelchen, Chips oder Bröckchen sowie Block- oder Stäbchenformen.



Abbildung 5.7: Das Tritylradikal Finland D36 entnommen aus [Hec04]

### 5.4.1 Trityl-Radikal

Zur Bereitstellung der paramagnetischen Zentren für den DNP-Prozess wurde das Triphenylmethylradikal, kurz Tritylradikal, Finland D36<sup>11)</sup> verwendet. Dieses, als schwarzes Pulver vorliegende Radikal, lässt sich dem verwendeten Lösungsmittel D-Butanol in gewünschter Konzentration beimischen, welches so chemisch dotiert wird.

Die Gruppe der Tritylradikale zeichnet sich durch drei Phenylgruppen aus, die an ein zentrales Kohlenstoffatom gebunden sind, wie es in Abbildung 5.7a zu erkennen ist. Das freie Elektron ist in dieser Verbindung stark delokalisiert, wodurch sich trotz der nicht-planaren Anordnung der Phenylreste eine hohe Stabilität des Moleküls ergibt (siehe [Sch06]).

Das Radikal Finland D36 weist im Speziellen die Summenformel  $C_{40}H_3D_{36}O_6S_{12}$  auf und besitzt somit eine Molmasse von 1036,9 g/mol. Zudem liegt es als Säure vor, wodurch sich eine bessere Löslichkeit in wenig polaren Flüssigkeiten, wie etwa Butanol, ergibt.

Die Abschirmung des Elektrons durch die Struktur des Moleküls, welche vorwiegend aus spinlosen Kernen gebildet wird, sorgt für eine Unterdrückung der Hyperfeinstrukturwechselwirkung, wodurch sich eine schmale ESR -Linie (siehe hierzu Abbildung 5.7b) ergibt. Dieser Effekt wird durch die niedrige g-Anisotropie noch weiter unterstützt. Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 und in [Hec04] experimentell dargelegt, resultiert aus dieser schmalen ESR-Linie ( $FWHM_{2,5 \text{ T}} = 1,28m\text{T} = 35,84M\text{Hz}$ ), welche die gleiche Größenordnung wie die Halbwertsbreite der NMR-Linie aufweist, eine hohe Maximalpolarisation, wodurch erstmals Deuteronen bis zu 80 Prozent polarisiert werden konnten.

<sup>&</sup>lt;sup>11)</sup>Das Radikal wurde durch *GE Healthcare Bio-Sciences* (Schweden, Malmö) für bildgebende magnetische Verfahren in der Medizin entwickelt und der Arbeitsgruppe im Rahmen einer Forschungskooperation zur Verfügung gestellt.

### 5.4.2 Probenpräparation

Für gewöhnlich können beim Präparationsverfahren von bei Raumtemperatur flüssigen Materialien mit chemischen Radikalen drei grundlegende Schritte unterschieden werden:

- Mischen des Materials mit dem Radikal sowie anschließende Filtration
- Spülen der Probe mit Stickstoff oder einem Gas-Gemisch
- Verfestigung durch Einfrieren

Im ersten Schritt wird die benötigte Menge des Lösungsmittels, für die folgenden Untersuchungen ist dies das deuterierte Butanol, abgewogen und anschließend mit der gewünschten Radikalmenge, hier Finland D36, vermischt. Dabei ist darauf zu achten, dass sich das Radikal möglichst vollständig löst. Gerade durch die Verwendung von Finland D36 ergeben sich einige Unwägbarkeiten. So fällt zum einen die Löslichkeit dieses Radikals gegenüber anderen Radikaltypen, wie etwa TEMPO, geringer aus. Andererseits ist aufgrund der dunklen, schwarz-grünen Färbung des resultierenden Gemisches nur schwer zu erkennen, ob sich das Radikal vollständig gelöst hat. Um sicherzustellen, dass eventuelle ungelöste Radikalreste nicht das spätere Probenverhalten beeinflussen, kann die Temperatur des Gemisches leicht erhöht werden (etwa 40 °C), wodurch sich die Löslichkeit des verwendeten Radikals erhöht. Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, dass die Erwärmung zu einer gesteigerten Verdampfung des Lösungsmittels beiträgt, was zu einer Erhöhung der vorher berechneten Radikaldichte führt. Weiterhin ungelöste Bestandteile können anschließend mittels Filtration entfernt werden, wodurch die resultierende Radikalmenge jedoch möglicherweise herabgesetzt wird.

Nach [MRB69] wirkt sich im Targetmaterial gelöster Sauerstoff negativ auf das Relaxationsund Polarisationsverhalten der Proben aus. Aus diesem Grund wird häufig empfohlen, das Targetmaterial vor dem Beimischen des Radikals zu desoxygenieren. Hierunter ist zu verstehen, dass für mehrere Minuten reines Stickstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet wird, wodurch der gelöste Sauerstoff weitestgehend aus dem Material verdrängt wird.

Hierbei wird das sogenannte Henry-Gesetz<sup>12)</sup>

$$p = k \cdot c_l \tag{5.19}$$

ausgenutzt. Nach diesem ist der Partialdruck p eines Gases oberhalb einer Flüssigkeit direkt proportional (Proportionalitätskonstante k) zur Konzentration  $c_l$  des gelösten Gases in der Flüssigkeit. Senkt man also den Partialdruck des Sauerstoffs oberhalb der Flüssigkeit ab, so resultiert daraus ebenfalls eine geringere Konzentration von gelöstem Sauerstoff innerhalb der Flüssigkeit. Durch das Durchleiten des Gases durch die Flüssigkeit wird dieser Prozess beschleunigt, sodass sich nach etwa zehn Minuten ein Gleichgewicht einstellen sollte.

Um den Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf das Probenverhalten untersuchen zu können, wurde dieses Verfahren jedoch leicht modifiziert. So wurde eine Apparatur geschaffen, welche es ermöglicht, die Flüssigkeit mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch verschiedener Konzentrationen zu *spülen* und so auf der Grundlage des Henry-Gesetzes verschiedene Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff innerhalb des Targetmaterials zu erzielen.

<sup>&</sup>lt;sup>12)</sup>Nach dem englischen Chemiker William Henry. In der Fachliteratur, siehe beispielsweise [MM07], auch Henry-Dalton-Gesetz genannt.

Die entwickelte Apparatur (siehe Abbildung 5.8) besteht im Wesentlichen aus zwei Dosierventilen, jeweils eins für den Stickstoff und eins für den Sauerstoff, über die die Sauerstoffkonzentration des Gasgemisches variiert werden kann. Zur Bestimmung der jeweiligen Sauerstoffkonzentration wird ein Sauerstoffmessgerät vom Typ GOX100 der Firma *Greisinger electronics* genutzt. Die Genauigkeit dieses Messgerätes ist mit einem Prozentpunkt über den gesamten Messbereich angegeben. Es zeigten sich jedoch bei höheren Sauerstoffkonzentrationen, beispielsweise bei der Verwendung von reinem Sauerstoff, größere Abweichungen von diesem Wert. Wegen zusätzlicher Schwankungen der Sauerstoffkonzentration während des Spülens, ist somit ein relativ großer Gesamtfehler von etwa 5 Prozentpunkten anzunehmen.

Das Gasgemisch wird schließlich über eine Injektionsnadel in die präparierte Radikal-Butanol-Lösung geleitet. Nach etwa zehn Minuten kann die Lösung mit einer Spritze entnommen werden.





Um eine möglichst konstante Radikaldichte der unterschiedlichen Proben zu gewährleisten, wurde das *Spülen* mit dem

Gas-Gemisch zudem erst nach dem Anmischen des Targetmaterials durchgeführt. Zudem wurde auf das Erwärmen des Probenmaterials verzichtet, um die Löslichkeit des Sauerstoffs nicht zu beeinflussen, sodass die Temperatur während der Präparation bei etwa 20 °C lag. Auch hier ist zu beachten, dass durch das *Spülen* des Targetmaterials ebenfalls die Verdampfung des Butanols gefördert wird.

Nachdem das Radikal-Butanol-Gemisch so vorbereitet wurde, lässt es sich im letzten Schritt mit Hilfe von flüssigem Stickstoff einfrieren. Durch das plötzliche Abkühlen der Flüssigkeit bilden sich dabei für gewöhnlich amorphe Gläser. Dies ist bei Trityl-dotiertem D-Butanol aufgrund der dunklen Färbung jedoch nicht zu erkennen, sodass ein Aussortieren nicht amorph gefrorener Probenkügelchen nicht ohne Weiteres möglich ist.

Die exakte Radikalkonzentration der hergestellten Proben kann über ESR-Vergleichsmessungen bestimmen werden, wie in Anhang A.4 aufgezeigt ist.

### **Hergestellte Proben**

Zur Untersuchung der resultierenden Targeteigenschaften wurden insgesamt zwei Probenchargen mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen auf die oben beschriebene Weise gefertigt, die sich in der enthaltenen Konzentration des Radikals *Finland D36* unterscheiden.

Da die Untersuchungen der elektronischen Spin-Gitter-Relaxationszeit  $t_{1e}$ , wie im weiteren Verlauf beschrieben, spezielle Anforderungen an die Probengeometrie stellen, wurde das Probenmaterial vor dem Einfrieren in spezielle zylinderförmige Targetbehälter aus PCTFE<sup>13</sup> gegeben. Beim

 $<sup>^{13)}</sup>$ Kurzform für Polychlortrifluorethylen – Dieser Spezialkunststoff zeichnet sich für NMR-Untersuchungen vor allem durch das Fehlen von Wasserstoff- beziehungsweise Deuterium-Kernen aus. Hierdurch kann ein zusätzlicher

in  $[10^{19} \frac{e^{-}}{g}]$ 

Radikal- gehalt		Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
$2 \mathrm{G}\%$	O <sub>2</sub> -Konzentration	0 %	11%	20%	33%	51%
	Radikaldichte	et	wa $1, 3 \times 1$	$0^{19}\mathrm{e}^-/\mathrm{g}$ für	alle Prob	en
2.76%	O <sub>2</sub> -Konzentration	10%	31%	$\left(50\% ight)^*$	69%	96%
2,1070	Radikaldichte	1,77	1,71	n.b.	1,72	1,62

**Tabelle 5.4:** Übersicht über die erstellten D-Butanol-Proben, welche mit dem Radikal Finland D36 dotiert und mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen versetzt wurden.

<sup>\*</sup> Diese Probe ließ sich wegen eines fehlerhaften Gewindes des Targetbehälters nicht in den Probenhalter einschrauben und konnte daher nicht vermessen werden.

Einfrieren des Materials bildet sich ein weitestgehend amorpher Festkörper. Aufgrund hoher thermischer Gradienten kommt es jedoch zu inneren Spannungen, die zum Bersten des Probenmaterials führen. Der Einfluss dieser Zersplitterung auf die Polarisationseigenschaften des Materials kann nicht vollständig geklärt werden. Die im weiteren Verlauf durchgeführten Messungen an den Proben weisen jedoch keine signifikanten Abweichungen zum erwartbaren Verhalten intakter Proben auf.

Die jeweils beigemischten Radikalmengen der gefertigten Probenchargen betragen zwei sowie 2,7 Gewichtsprozent des D-Butanol-Massenanteils, wodurch sich Radikaldichten von etwa  $1, 3 \times 10^{19} e^{-}/g$  und  $1, 7 \times 10^{19} e^{-}/g$  ergeben. Die eingestellten Sauerstoffkonzentrationen für die gefertigten Proben sind der Tabelle 5.4 zu entnehmen. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass die im Folgenden angegebenen Sauerstoffkonzentrationen sich nicht auf den Sauerstoffkonzentration Gesamtprobe beziehen, sondern lediglich stellvertretend für die gewählte Sauerstoffkonzentration während der Probenpräparation stehen.

Für die Probencharge mit etwa zwei Gewichtsprozent Radikal wurde das Temperaturverhalten der paramagnetischen Zentren bei 2,5 T in einem Temperaturbereich von 0,9 K bis 2,1 K genauer untersucht. Beim Einsetzen beziehungsweise Entnehmen einiger Proben kam es jedoch zu Schwierigkeiten, die zu Erwärmung der Proben und so zu deutlichen Schmelzanzeichen führten. Daher wurden die Untersuchungen zur Magnetfeldabhängigkeit des Probenverhaltens mit der später gefertigten Probencharge mit dem Radikalgehalt von 2,7 Gewichtsprozent durchgeführt.

# 5.5 Polarisation- und Relaxationszeitbestimmung

Die Bestimmung der longitudinalen nukleonischen Relaxationzeiten  $t_{1n}$  sowie der Polarisation einer Probe ist ohne Weiteres mit den in Kapitel 4 dargestellten cw-NMR-Modulen möglich<sup>14)</sup>. Während des Relaxationsprozesses sowie dem Aufbau der dynamischen Polarisation ist lediglich auf eine möglichst konstante Umgebungstemperatur der Probe zu achten, um etwaige Tempera-

Signaluntergrund bei der Ermittlung der NMR-Spektren vermieden werden. Zudem weist das Material eine hohe Härte und Festigkeit auf, wodurch eine einfache mechanische Bearbeitung des Materials begünstigt wird und verschiedene Probenformen gefertigt werden können.

<sup>&</sup>lt;sup>14)</sup>Eine Bestimmung der nukleonischen Relaxationszeiten ist mit ausreichender Genauigkeit auch mit dem für die NEDOR-Messungen genutzten gepulsten NMR-System möglich.

tureinflüsse weitestgehend zu vermeiden.

Die Bestimmung der elektronischen Relaxationszeit  $t_{1e}$  einer Probe gestaltet sich demgegenüber komplizierter. Dies ist zum einen auf die sehr schnelle Rückkehr des elektronischen Spinsystems ins thermische Gleichgewicht zu erklären. Entsprechende Messungen müssen daher Zeiten von wenigen Millisekunden auflösen können. Andererseits beträgt der Energieunterschied zwischen den Zeeman-Niveaus bei Elektronen ein Vielfaches des Wertes von Nukleonen. So werden ESR-Messungen, die typischerweise für die Untersuchungen des elektronischen Spinsystems genutzt werden, bei Frequenzen von einigen Gigahertz durchgeführt, wodurch der Messaufwand deutlich erhöht wird. Eine entsprechende Zeitauflösung lässt sich mit dieser Methode nur durch gepulste ESR-Messungen erzielen, was den Aufwand einer solchen Messung weiter erhöht.

Ein alternativer Weg zur Beobachtung der elektronischen Relaxationsprozesse bietet sich durch die Beobachtung der Reaktion der NMR-Linie des nukleonischen Systems auf Änderungen der Elektronenpolarisation an.

Bereits Mitte des letzten Jahrhunderts wurde erkannt (siehe [KU52]), dass die unterschiedlichen Spinsysteme Einfluss auf die jeweiligen Resonanzlinien benachbarter Spinsysteme ausüben. Auf dieser Grundlage ist es mittels der sogenannten NEDOR<sup>15)</sup>-Methode möglich, die elektronische Relaxationszeit  $t_{1e}$  über eine genaue Beobachtung der NMR-Resonanzlinie der Kerne zu bestimmen.

Ein tieferer Einblick in die theoretischen Grundlagen der NEDOR-Methode bietet [Hes09]. Hier werden unter anderem die Einflüsse der Manipulation des Elektronensystems auf Form und Lage das NMR-Resonanzspektrum der untersuchten Kernspezies genauer erläutert und wichtige Besonderheiten dieses Messprozesses aufgezeigt.

Im Folgenden sollen die Grundlagen dieses Verfahrens kurz erläutert werden.

### 5.5.1 Die NEDOR-Methode

Durch das Einstrahlen resonanter Mikrowellen lassen sich Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus des Elektronenspinsystems anregen. Bei resonanter Einstrahlung sind die Übergangswahrscheinlichkeiten dabei, wie bereits bei der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie, für beide möglichen Richtungen gleich groß. Daher nähert sich die ehemals im thermischen Gleichgewicht befindliche Elektronenpolarisation ( $P_{TE,e}$ ) für ausreichend starke Mikrowellenfelder der Gleichbesetzung und damit einer effektiven Polarisation von Null an.

Die Veränderung der Elektronenpolarisation  $\Delta P_e$  führt direkt zu einer Änderung der durch diese Spinspezies hervorgerufenen Probenmagnetisierung  $\vec{M}$ , welche über die gesamte Probe als homogen angenommen werden kann. Die Probenmagnetisierung beeinflusst wiederum Lage und Gestalt der NMR-Resonanzlinie der Kerne.

Nach Beendigung der Mikrowelleneinstrahlung kehrt die Elektronenpolarisation mit ihrer charakteristischen Relaxationszeit gemäß Gleichung 2.26 ins thermische Gleichgewicht zurück.

Beobachtet man das NMR-Spektrum während dieses Prozesses, so lassen sich Rückschlüsse auf die  $t_{1e}$ -Zeit ziehen. Dabei sind jedoch einige Besonderheiten zu beachten.

<sup>&</sup>lt;sup>15)</sup>Englisch: *Nuclear-Electon Double Resonance* (siehe [ABR76]), in Anlehnung an die *Electron-Nuclear Double Resonance*-Methode, kurz ENDOR, der ESR-Spektroskopie.

#### Bedeutung der Probengeometrie

Die durch die Magnetisierungsänderung hervorgerufenen Wechselwirkungen mit dem Kernspinsystem sind im Allgemeinen nicht isotrop über das gesamte Probenvolumen, sondern hängen vom Ort des wechselwirkenden Kerns sowie der Probengeometrie ab.

So wurde bereits in [ABR76] dargestellt, dass die Reaktion der Peakposition der NMR-Resonanzlinie auf die Magnetisierungsänderung  $\delta M_Z$  in einem beachtlichem Maß von der Probengeometrie abhängt. Zweckdienlich ist daher die Definition eines dimensionslosen Geometriefaktors  $\xi$ , mit dessen Hilfe sich die Verschiebung der Resonanzlinie durch

$$\delta\omega = \frac{1}{3}\mu_0 \xi \gamma_I \delta M_z \tag{5.20}$$

beschreiben lässt. Detaillierte Berechnungen zu verschiedenen Rotationsellipsoiden<sup>16)</sup> in [Hes09] führten zu dem Ergebnis, dass für stark oblate, beziehungsweise stark prolate Proben, dieser Geometriefaktor  $\xi$  Werte nahe der theoretischen Extrema im Bereich von

$$-1 \le \xi \le 2 \tag{5.21}$$

annimmt. Für kugelförmige Proben hingegen, wie sie gewöhnlich bei der polarisierten Targetforschung verwendet werden, ergibt sich  $\xi$  gerade zu Null, so dass eine Verschiebung der Peakposition als Reaktion auf eine Änderung der Probenmagnetisierung nicht zu beobachten ist.

Da ellipsoide Proben, abgesehen von der Kugelgestalt, schwierig zu präparieren sind, wird für die Untersuchungen der  $t_{1e}$ -Zeiten auf die nahe verwandte Zylinderform zurückgegriffen. Wie in [Hes09] gezeigt, ist hier der Geometriefaktor  $\xi$  nicht homogen über die Probe. Mit zunehmendem Verhältnis aus Höhe zu Durchmesser weist  $\xi$  in der Probenmitte jedoch ein höheres Maß an Isotropie auf. Für die genutzten Proben, mit einem Höhen/Durchmesser-Verhältnis von 45/4, ergibt sich an dieser Stelle für den Geometriefaktor  $\xi$  ein Mittelwert von

$$\langle \xi \rangle = -0,987 \quad , \tag{5.22}$$

nahe am theoretischen Minimum. Hieraus resultiert, je nach Änderung der Elektronenpolarisation  $\Delta P_e$ , eine Linienverschiebung von

$$\Delta\omega = -\frac{1}{3}\mu_0 \langle \xi \rangle N_e \gamma_n \gamma_e \hbar S \Delta P_e = 2\pi \Delta f.$$
(5.23)

Auch die Resonanzlinienbreite sowie die Fläche unterhalb des Absorptionssignals zeigen eine Reaktion auf die Änderung der Elektronenpolarisation. Wie jedoch unter anderem in [AG82] angedeutet wird und sich durch Messungen in [Hes09] bestätigt, fällt diese Abhängigkeit deutlich geringer aus. In den aus den Messungen resultierenden Kurvenverläufen für die Flächenänderung schlägt sich dies unter anderem in größeren Schwankungen nieder. Für die Änderung der Resonanzlinienbreite ist gar eine nicht lineare Abhängigkeit zu erkennen. In [HHB<sup>+</sup>12] wird eine mögliche Deutung dieses Zusammenhangs geliefert; wegen der fundierteren theoretischen Grundlage werden bei der Bestimmung der elektronischen Relaxationszeiten  $t_{1e}$  in dieser Arbeit lediglich die aus der Resonanzlinienverschiebung gewonnenen Ergebnisse herangezogen.

 $<sup>^{16)}</sup>$ Für ellipsoide Probengeometrien ist der Geometriefaktor $\xi$ homogen über den Probenbereich.

#### Messaufbau für die $t_{1e}$ -Messung

Wie bereits erwähnt, wird zur Messung der elektronischen Relaxationszeiten  $t_{1e}$  über die NEDOR-Methode ein schnelles NMR-System benötigt. Die zur Polarisations- und  $t_{1n}$ -Bestimmung genutzten cw-NMR-Systeme eignen sich auf Grund ihrer relativ langsamen Aufnahmerate (ein Einzelsweep über das NMR-Spektrum benötigt etwa 50ms) hierzu nicht. Zudem arbeiten solche Systeme typischerweise bei geringen Eingangsleistungen, wodurch das NMR-Spektrum sich erst durch die Summation vieler Einzelsignale vom Grundrauschen des Systems abhebt.

Aus diesem Grund wird zur Bestimmung der  $t_{1e}$ -Zeiten das in [Hes05] entwickelte und in [Hes09] modifizierte gepulste NMR-System genutzt, welches sich neben seiner hohen Aufnahmerate durch eine relativ hohe Puls-Leistung auszeichnet. Hierdurch kann die Lage der NMR-Linie bereits durch eine Einzelmessung mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Wie bereits in 3.2.2 beschrieben wurde, eignet sich dieses System nur bedingt zur genauen Polarisationsbestimmung von Festkörpertargets, da durch die relativ lange Übergangszeit zwischen Anregungspuls und Signalaufnahme schnell abklingende Anteile des Absorptionssignals verloren gehen. Für die Bestimmung der Verschiebung der Resonanzlinie bei der NEDOR-Methode spielt dieser Verlust jedoch lediglich eine untergeordnete Rolle, da die Peaklage weiterhin hinreichend genau ermittelt werden kann.

Als Tieftemperatursystem wird für diese Messungen der sogenannte CHRISTA-Kryostat genutzt (siehe Anhang A.1). Dieser Helium-4-Badkryostat eignet sich besonders gut für die Ermittlung der  $t_{1e}$ -Zeiten, da die zu erwartende Peakverschiebung klein ist und aus diesem Grund ein sowohl zeitlich also auch räumlich homogenes Magnetfeld benötigt wird. Die im sogenannten persistent-Modus<sup>17)</sup> zu erwartende Magnetfeldinhomogenität dieses Systems ist mit  $\frac{\delta B}{B} < 4 \times 10^{-7}$  gering genug, um die beschriebenen Abhängigkeiten zu erfassen.

Für den DNP-Prozess<sup>18)</sup> und die Induktion der Übergänge zwischen den elektronischen Zeeman-Niveaus werden die in Anhang A.3 beschriebenen Mikrowellenquellen genutzt. Über eine Timing-Karte des Typs PXI-6602 des Herstellers *National Instruments* lassen sich die, während der Messung benötigten, verschiedenen Mikrowelleneinstellungen zu den NMR-Aufnahmen synchronisieren. Je nach Setup, wird dabei entweder die Mikrowellenfrequenz von einem Wert fernab der resonanten Frequenz auf den Resonanzwert gesetzt, oder die induzierte Mikrowellenleistung wird bei resonanter Einstrahlung variiert. Das letztere Verfahren beruht dabei auf speziellen Mikrowellenabschwächern, welche in kürzester Zeit ( $\tau < 50\mu$ s) die Mikrowellenleistung zwischen nahezu Null (Abschwächung etwa 50dB) und Maximalleistung umschalten können.

#### Messablauf zur Ermittlung der t<sub>1e</sub>-Zeiten

Während einer Reihe von einzelnen pNMR-Messungen wird die Elektronenpolarisation durch das Einstrahlen resonanter Mikrowellen beeinflusst. Dabei kommt es zur oben erwähnten Verschiebung der NMR-Resonanzlinie. Nach Beendigung der resonanten Mikrowelleneinstrahlung baut sich die Elektronenpolarisation gemäß Gleichung 2.26 wieder auf, hier ist lediglich  $t_{1n}$  durch  $t_{1e}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>17)</sup>In diesem Modus wird die Spannungsversorgung des supraleitenden Magneten von diesem abgekoppelt, so dass das Magnetfeld alleine durch den eingekoppelten Strom aufrecht gehalten wird.

<sup>&</sup>lt;sup>18)</sup>Um die Peakverschiebung möglichst gut ermitteln zu können, muss das Kernsystem des Probenmaterials eine möglichst hohe Polarisation aufweisen.



**Abbildung 5.9:** Schematische Darstellung des Messablaufs zur Bestimmung der elektronischen Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $t_{1e}$ . Die roten Spikes kennzeichnen hier jeweils einen Anregungspuls zur Initiierung der einzelnen NMR-Messungen sowie die anschließende Aufnahme der entstehenden FID-Signale. Die Elektronenpolarisation  $P_e$  wird im Laufe einer Reihe von NMR-Einzelmessungen durch ein Mikrowellenfeld, das die Resonanzbedingung  $\Delta E = \omega_e B$  erfüllt (resonante Mikrowelleneinstrahlung auf Ein), beeinflusst und aus dem thermischen Gleichgewicht ausgelenkt. Nach dieser Störung kehrt das elektronische Zeeman-System mit der charakteristischen Relaxationszeit  $t_{1e}$  in das thermisches Gleichgewicht zurück.

zu ersetzen. Eine schematische Darstellung der Abläufe während dieser Messung findet sich in Abbildung 5.9.

Nach der Überführung der ermittelten FID-Signale in die jeweiligen NMR-Spektren mittels schneller Fourier-Transformation, lassen sich die jeweiligen Peakpositionen der NMR-Resonanzsignale bestimmen. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass für die Bestimmung der jeweiligen Verschiebung der Resonanzlinie das sogenannte NMR-Powerspektrum genutzt wird. Im Gegensatz zum Absorptions- und Dispersionsanteil, beziehungsweise Real- und Imaginärteil des NMR-Signals, ist dieses invariant gegenüber kleinen Änderungen der Phasenbeziehung, ohne jedoch Einfluss auf die Lage der NMR-Resonanzlinie zu nehmen.

Zur Bestimmung der Linienverschiebung  $\Delta \omega$ , beziehungsweise  $\Delta f$ , können an die beiden Maxima des D-Butanolspektrums Fit-Funktionen angepasst werden. In [Hes09] wurde gezeigt, dass sich das Linienprofil einer sogenannten Voigt-Funktion, welches eine Faltung aus Gauss- und Lorenz-Profil darstellt, besonders gut zur Reproduktion des Linienverlaufs im Bereich der Peaks eignet.

# 5.6 t<sub>1</sub>-Messungen für Elektronen und Nukleonen

Die Relaxationszeiten der Nukleonen stehen nicht nur im Zusammenhang mit Polarisationsdauer sowie mit dem durchschnittlichen Polarisationsgrad einer Probe über die Experimentdauer, sondern beeinflussen zusammen mit den Relaxationszeiten der Elektronen auch maßgeblich die erreichbare Maximalpolarisation des untersuchten Nukleonensystems. Ein relativ einfacher Ansatz wird durch ABRAGAM und GOLDMAN in [AG78] vorgeschlagen.

Für den well resolved solid effect wird hier davon ausgegangen, dass die erreichbare Polarisation zum einen durch die Elektronenpolarisation im thermischen Gleichgewicht  $P_{TE,e}$  begrenzt wird. Da die Polarisation praktisch vom elektronischen auf das nukleonische System übertragen wird, kann Letzteres niemals ein höheres Ordnungsmaß aufweisen, als durch die Elektronenpolarisation vorgegeben.

Weiterhin wird die erreichbare Maximalpolarisation durch das Verhältnis  $N_I/N_e$  der zu polarisierenden Kerne zu den paramagnetischen Zentren beeinflusst. Je mehr Kerne pro paramagnetischem Zentrum polarisiert werden müssen, desto langsamer läuft dieser Prozess ab.

Kurze elektronische Relaxationszeiten  $t_{1e}$  sorgen dafür, dass die Elektronen schnell für einen erneuten Polarisationsprozess zur Verfügung stehen. Kurze nukleonische Relaxationszeiten führen hingegen zu einem schnelleren Abbau der erreichten Nukleonenpolarisation und setzen somit die maximal erreichbare Polarisation herab.

Zusammengefasst ergibt sich für sehr starke Mikrowellenfelder nach dieser Theorie die maximal erreichbare Nukleonenpolarisation  $P_{max}$  zu:

$$|P_{max}| < \frac{|P_{TE,e}|}{1+f} \quad \text{mit} \quad f = \frac{N_I}{N_e} \frac{t_{1e}}{t_{1n}} \quad .$$
 (5.24)

Es ist zu erwarten, dass die real ermittelten Werte für  $P_{max}$  stark von dieser idealisierten Theorie abweichen. Dennoch können diese Werte als grobe Orientierung für die Erforschung polarisierbarer Festkörpertargets herangezogen werden. Im Folgenden soll daher das Verhalten der Relaxationszeiten  $t_{1e}$  und  $t_{1n}$  in Bezug auf Temperatur- und Magnetfeldänderung genauer beleuchtet und gedeutet werden.

### 5.6.1 Messungen zur Temperaturabhängigkeit

In einer ersten Untersuchung zu den Relaxationsprozessen von sauerstoffversetzten Trityldotierten D-Butanolproben wurde der Temperatureinfluss auf die elektronische Spin-Gitter-Relaxationszeit  $t_{1e}$  bei 2,5 T genauer betrachtet. Zu diesem Zweck wurde die Temperatur im Helium-4-Badkryostaten CHRISTA über einen Temperaturbereich von etwa 0,9 K bis 2,1 K variiert.

Um eine möglichst genaue Bestimmung der  $t_{1e}$ -Zeiten zu ermöglichen, sollten die untersuchten Proben eine möglichst hohe Polarisation aufweisen, da sich die Verschiebung der NMR-Resonanzlinien so exakter ermitteln lässt. Zu beachten ist, dass mit steigender Temperatur ebenfalls die Relaxationsraten des Nukleonenspinsystems zunehmen, wodurch die Nukleonenpolarisation verringert wird. Zur Qualitätssteigerung der Messergebnisse ist es daher sinnvoll, die Polarisation nach Möglichkeit durchgehend über den DNP-Prozess zu steigern sowie die einzelnen Messungen in möglichst geringem Abstand voneinander durchzuführen, um mögliche relaxationsbedingte Polarisationsverluste zu verringern. Da in einem solchen Fall die Temperaturbestimmung über geeichte Widerstände (siehe Anhang A.2) keine aussagekräftigen Ergebnisse liefert, wurde an dieser Stelle die Temperatur über die Messung des Absolutdrucks oberhalb des Helium-4-Bades ermittelt. Wie in Anhang A.2.1 gezeigt, erhält man auf diese Weise hinreichend genaue Temperaturwerte, ohne die Mikrowelleneinstrahlung und damit den Polarisationsprozess länger unterbrechen zu müssen.



**Abbildung 5.10:** Temperaturabhängigkeit der elektronischen Spin-Gitter-Relaxation der Proben der ersten Charge im Bereich zwischen 0,9 K und 2,1 K

Da zum Zeitpunkt der Messung entsprechende Mikrowellenswitche noch nicht zur Verfügung standen, wurde die Elektronenpolarisation hier wie folgt manipuliert: Vor Beginn jeder Messreihe wurde die Mikrowellenfrequenz für etwa zwei Sekunden auf eine off-resonante Frequenz gesetzt. Üblicherweise ist dies die maximale beziehungsweise die minimale mögliche Frequenz der verwendeten Mikrowellenquelle, welche einige 100MHz entfernt von der eigentlichen Resonanzfrequenz lag. Während dieser Zeit konnte das nahezu ungestörte Elektronenspinsystem seine thermische Gleichgewichtslage einnehmen. Kurz nach dem eigentlichen Beginn der NMR-Messreihe<sup>19)</sup> wurde die Mikrowellenfrequenz schließlich auf einen Wert, der in Resonanz mit den Zeeman-Übergangen zwischen den Elektronenniveaus ist, gefahren. Die Elektronenpolarisation wird somit weitestgehend zerstört und der anschließende Polarisationsaufbau kann bei der off-resonanten Mikrowellenfrequenz beobachtet werden.

In Abbildung 5.10 sind die ermittelten Relaxationsraten<sup>20)</sup>  $t_{1e}^{-1}$  der elektronischen Systeme der unterschiedlichen Proben gegen die jeweilige Temperatur des Helium-4-Bades aufgetragen. Wie zu erkennen ist, kann die Änderung der Relaxationsraten mit der Temperatur durch einen exponentiellen Verlauf der Form

$$t_{1e}^{-1}(T) = t_{1e,1\,\mathrm{K}}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{T-1\,\mathrm{K}}{\vartheta}\right)$$
(5.25)

beschrieben werden. Wie anhand von Abbildung 5.10 und der sich aus Gleichung 5.25 ergebenen Anpassungsfunktionen (siehe Tabelle 5.5) zu erkennen ist, steigen die Relaxationsraten zudem zu höheren Sauerstoffkonzentrationen der Proben an. Es ist somit davon auszugehen, dass durch

<sup>&</sup>lt;sup>19)</sup>Die ersten NEDOR-Messungen werden zur Detektion der Ursprungsgeraden im thermischen Gleichgewicht der Elektronenpolarisation durchgeführt.

 $<sup>^{20)}</sup>$ Die Ergebnisse dieser Messungen wurden bereits in [HHB<sup>+</sup>12] dargestellt und diskutiert, jedoch im Rahmen dieser Arbeit erneut ausgewertet und aufgearbeitet.

O <sub>2</sub> -Konzentration der Proben- Re präparation	elektronische elaxationsrate $t_{1e,1\mathrm{K}}^{-1}$ bei 1K [s <sup>-1</sup> ]	artheta [ K ]	nukleonische Relaxationsrate $t_{1n,1\text{K}}^{-1}$ bei 1K [s <sup>-1</sup> ]	$T_{relax}$ [K]
51% 33% 20% 11% 0%	$9, 19 \pm 0, 16$ $6, 20 \pm 0, 05$ $4, 40 \pm 0, 17$ $2, 68 \pm 0, 04$ $2, 20 \pm 0, 02$	$1,01 \pm 0,02 \\1,04 \pm 0,01 \\1,06 \pm 0,03 \\1,00 \pm 0,02 \\1,02 \pm 0,01$	0,85m 0,58m 0,51m 0,32m 0,24m	0,96 0,96 0,99 0,96 0,97

**Tabelle 5.5:** Fitparameter der in 5.25 gegebenen Funktion an die in 5.10 dargestellten Daten sowie die bei der Temperatur  $T_{relax}$  ( $\Delta T_{relax} \approx 0,01 \,\text{K}$ ) ermittelten nukleonischen Relaxationsraten.

den gelösten Sauerstoff zusätzliche Relaxationskanäle geöffnet werden.

Bemerkenswert ist zudem, dass die Sauerstoffkonzentration zwar die Größe der elektronischen Relaxationsraten  $t_{1e}^{-1}$  beeinflusst, nicht jedoch deren Temperaturabhängigkeit. So zeigt sich der Parameter  $\vartheta$ , welcher stellvertretend für den Temperaturbereich steht, in welchem die Relaxationsrate  $t_{1e}^{-1}$  um den Faktor 1*e* anwächst, nahezu unverändert bei allen unter-

Vergleicht man die ermittelten nukleonischen Relaxationsraten  $t_{1n}^{-1}$  mit denen des elektronischen Systems  $t_{1e}^{-1}$  bei einem Kelvin, so ist zu erkennen, dass diese nahezu parallel verlaufen. Dies spiegelt die in 5.11 gegebene Annahme wider, dass die nukleonische Relaxation maßgeblich durch die freien paramagnetischen Zentren vermittelt wird.

suchten Proben.



**Abbildung 5.11:** Vergleich der unterschiedlichen Relaxationsraten bei einem Kelvin

#### 5.6.2 Messungen zur Magnetfeldabhängigkeit

Zur Bestimmung des Magnetfeldeinflusses auf die nukleonischen und elektronischen Relaxationsraten wurden Untersuchungen an den Proben der zweiten Charge mit etwa 2,7 Gewichtsprozent Radikal bei einer Temperatur von einem Kelvin durchgeführt.

Die zur Verfügung stehenden Mikrowellenquellen (siehe Anhang A.3) beschränkten die einsetzbaren Magnetfelder auf 2 T, 2,5 T, 3,5 T sowie 5 T.

Anders als während der vorherigen Messungen zur Temperaturabhängigkeit der elektronischen Relaxationszeiten wurde hier nicht die Frequenz der Mikrowelleneinstrahlung variiert, da nicht alle verwendeten Mikrowellenquellen ein ausreichend schnelles Umschaltverhalten aufweisen. Hier sei vor allem die Mikrowellenquelle VCOM-10/98-DD genannt, welche über ein serielles Interface angesteuert wird und laut Datenblatt Frequenzumschaltzeiten von bis zu 500 ms aufweist. Mes-



**Abbildung 5.12:** Die Relaxationsraten der beiden Spinsysteme fallen mit ansteigendem Magnetfeld  $B_0$  ab. Während der Magnetfeldeinfluss auf die elektronischen Relaxationsraten (a) relativ schwach ausgeprägt ist, tritt dieses Phänomen bei den nukleonischen Relaxationsraten (b) umso deutlicher auf.

sungen der  $t_{1e}$ -Zeiten, welche im Bereich unter 100 ms zu erwarten sind, sind daher mit der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Methode nicht möglich. Daher wurde anstelle der Variation der Mikrowellenfrequenz bei diesen Untersuchungen die eingekoppelte Leistung der resonanten Mikrowelleneinstrahlung durch elektronisch steuerbare Mikrowellenswitche *weggeschaltet*.

Die elektronischen Relaxationsraten wurden abermals mit dem gepulsten NMR-System bestimmt, wohingegen zur genaueren Ermittlung der nukleonischen Relaxationszeiten das cw-NMR-System genutzt wurde.

Die ermittelten Relaxationsraten, welche in Tabelle 5.6 dargestellt und in Abbildung 5.12 graphisch aufgearbeitet sind, zeigen, dass mit steigendem Feld die Relaxationsraten des jeweiligen Spinsystems geringer ausfallen. Auffällig ist hier vor allem die relativ kleine Magnetfeldabhängigkeit der elektronischen Relaxationraten  $t_{1e}^{-1}$ , welche deutlich geringer ausfällt, als die im vorherigen Abschnitt ermittelte Temperaturabhängigkeit.

Wie in Abbildung 5.13 zu sehen ist, steigen die Relaxationsraten der Elektronen  $t_{1e}^{-1}$  erneut nahezu proportional zum Sauerstoffgehalt der Proben an. Abweichungen vom linearen Verlauf können hier der relativ hohen Ungenauigkeit der Bestimmung der Sauerstoffkonzentration sowie der leicht unterschiedlichen Radikalkonzentrationen (siehe Tabelle 5.4) der Proben geschuldet sein. Ein vergleichbarer Zusammenhang wurde bereits bei der Relaxationsrate der Elektronen in Abhängigkeit von Konzentration der freien paramagnetischen Zentren in [Hes09] beobachtet, wodurch zu vermuten ist, dass sowohl die paramagnetische Zentren als auch der im Probenmaterial gelöste Sauerstoff das elektronische Relaxationsverhalten in ähnlicher weise beeinflussen.

Wie weiterhin zu erkennen ist, werden die elektronischen Relaxationsraten nur geringfügig durch das externe Magnetfeld beeinflusst, wohingegen diese Relation für die nukleonischen Relaxa-



**Abbildung 5.13:** Die elektronischen Spin-Gitter-Relaxationsraten  $t_{1e}^{-1}$  steigen bei den vermessenen Magnetfeldern nahezu proportional zum jeweiligen Sauerstoffgehalt der unterschiedlichen Proben an. Abweichungen ergeben sich hier vor allem durch die relativ hohe Ungenauigkeit in der Bestimmung der jeweiligen Sauerstoffkonzentration.

tionsraten deutlich stärker ausfällt. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die in Abschnitt 2.5 dargelegten Zusammenhänge zwischen den Relaxationszeiten und dem äußeren Feld  $B_0$ .

# 5.6.3 Diskussion der Ergebnisse

Die durchgeführten Messungen weisen eindeutig eine hohe Beeinflussung des Relaxationsverhaltens durch in den Proben gelösten Sauerstoff nach. Sowohl anhand der Messungen bei konstantem Magnetfeld, als auch bei konstanter Temperatur, konnte dabei ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und resultierender Relaxationsrate der Elektronen  $t_{1e}^{-1}$  ermittelt werden. Zudem ist festzustellen, dass sowohl die elektronischen, als auch die nukleonischen Spin-Gitter-Relaxationsraten mit steigender Temperatur zu- und mit steigendem äußeren Magnetfeld abnehmen.

Die in Abschnitt 5.6.1 gewonnenen Erkenntnisse zeigen zudem eine lineare Relation zwischen den Relaxationraten der beiden Spinsysteme auf. Hierdurch wird nahe gelegt, dass das Relaxationsverhalten der Nukleonen maßgeblich auf jenes der Elektronen zurückzuführen ist. Für die in Abbildung 5.12 dargestellten Daten zur Magnetfeldabhängigkeit ist eine solche lineare Relation zwischen den Relaxationsraten von Nukleonen und Elektronen auf den ersten Blick auszuschließen. Vielmehr zeigt sich, wie in Abbildung 5.14a veranschaulicht, eine Proportionalität von

$$t_{1e}^{-1} \propto B_0^2 t_{1n}^{-1} \quad . \tag{5.26}$$

Eine auf dem direkten Prozess beruhende Relation zwischen nukleonischen und elektronischen Spin-Gitter-Relaxationsraten, welche auf Gleichung 2.28 basiert, scheint für die ermittelten Daten hingegen wenig zielführend, wie Abbildung 5.14b andeutet.



**Abbildung 5.14:** Der in (a) dargestellte Kurvenverlauf spiegelt die Magnetfeldabhängigkeit der elektronischen Relaxationsraten  $t_{1e}^{-1}$  aus Abbildung 5.12a gut wider. Die in (b) dargestellte Relation zwischen Nukleonen- und Elektronenrelaxationsrate widerspricht hingegen den ermittelten Daten deutlich, nehmen die gemessenen elektronischen Relaxationsrate  $t_{1e}^{-1}$  doch mit steigendem Feld leicht ab.

Auch die reine Betrachtung der elektronischen Relaxationsraten  $t_{1e}^{-1}$  legt nahe, dass eine Deutung der Relaxation durch den direkten Prozess mit den ermittelten Daten nicht vereinbar ist. Zwar steht gerade die relativ große Streuung der ermittelten elektronischen Relaxationsraten  $t_{1e}^{-1}$  einer exakten Interpretation der Ergebnisse im Wege, klar ist jedoch, dass als einziger, der in Abschnitt 2.5.1 dargestellten Spin-Phonon-Wechselwirkungen, der Orbach-Prozess einen Abfall der Relaxationsraten zu ansteigenden Feldern erlaubt.

Dieser setzt allerdings die Existenz eines magnetfeldabhängigen angeregten Zustands voraus. Zudem kann auf diese Weise lediglich das Verhalten der elektronischen Relaxationsraten, nicht jedoch deren absolute Größe reproduziert werden. Um diese zu erklären, müssten weiterere Relaxationsprozesse postuliert werden, die etwa die Beeinflussung des Relaxationsverhaltens durch den gelösten Sauerstoff berücksichtigen. Die im Rahmen dieser Messungen gewonnenen Daten reichen allerdings nicht für eine vollständige Deutung der Relaxationsprozesse der Probe aus.

Die bestimmten Relaxationszeiten lassen sich jedoch für eine Berechnung der theoretisch erreichbaren Maximalpolarisation nach Gleichung 5.24 heranziehen. Wie in Abbildung 5.15 gezeigt ist, deuten die Ergebnisse dabei auf eine steigende Maximalpolarisation mit ansteigendem Sauerstoffgehalt hin. Lediglich die Messung bei zwei Tesla widersprechen dieser Vorhersage. Dies ist jedoch wahrscheinlich auf eine Abweichung bei der Bestimmung der nukleonischen Relaxationszeit der 96%-O<sub>2</sub>-Probe zurückzuführen, da diese Werte bei leicht erhöhter Temperatur aufgenommen wurden. Wie weiterhin zu erkennen ist, verläuft die Steigerung der berechneten Maximalpolarisation dabei nicht linear zum Anstieg des Sauerstoffgehalts, sondern flacht zunehmend ab. Es ist daher zu vermuten, dass eine weitere Steigerung des Sauerstoffgehalts, wie sie etwa durch einen höheren Partialdruck während der Probenpräparation zu erreichen wäre, sich nicht in einer weiteren Steigerung der berechneten Maximalpolarisation niederschlägt. Eventuell ist sogar ein optimaler Sauerstoffgehalt zu vermuten, bei dem die höchste Maximalpolarisation bei den entsprechenden Bedingungen zu erwarten ist.

Diese Berechnungen beruhen jedoch auf einer relativ einfachen Modell-Anschauung auf Grundlage des Solid-State-Effekts. Zudem ist die zur Verfügung stehende Leistung des Mikrowellenfeldes für den DNP-Prozess begrenzt, weshalb in Realität deutlich geringere Maximalpolarisationen des Deuteronenspinsystems zu erwarten sind.



**Abbildung 5.15:** Darstellung der theoretisch erreichbaren Maximalpolarisation, berechnet anhand der ermittelten Relaxationsraten der Proben in Abhängigkeit des jeweiligen Sauerstoffgehalts bei verschiedenen Feldern.

# 5.7 Bestimmung der Maximalpolarisation

Neben den Relaxationszeitmessungen an den Proben der zweiten Charge wurden auch die erreichbaren Maximalpolarisationen bei den verschiedenen Magnetfeldern ermittelt. Hierzu wurde abermals das bekannte cw-NMR-System genutzt. Zur Umrechnung der erzielten Flächeneinheiten in die entsprechenden Polarisationswerte wurde die in Abschnitt 5.2.2 beschriebene Asymmetriemethode verwendet.

Während des DNP-Prozesses zum Aufbau der Polarisation wurde bei den verschiedenen Magnetfeldern jeweils die maximale Leistung der unterschiedlichen Mikrowellenquellen genutzt. Ein qualitativer Vergleich der bei den unterschiedlichen Feldern erzielten Polarisationen ist daher nicht ohne Weiteres möglich, wohl jedoch der Vergleich der Proben untereinander.

Die erzielten Maximalpolarisationen in Abhängigkeit vom jeweiligen Sauerstoffgehalt der Proben sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Es ist direkt ersichtlich, dass die Proben das in Abschnitt 5.3 dargelegte anomale Magnetfeldverhalten nicht aufweisen, wie bereits die Ausführungen in [Hec04] nahelegen. Höhere Magnetfelder führen somit direkt zu größeren maximalen Polarisationswerten. Erwartungsgemäß fallen die ermittelten Polarisationswerte deutlich geringer aus, als die im vorherigen Abschnitt berechneten Maximalwerte.

Wie bereits erwähnt wurde, weist die exakte Bestimmung der erreichbaren Maximalpolarisation einige Unwägbarkeiten auf. So wird die Maximalpolarisation beispielsweise durch leichte Temperaturunterschiede zwischen den Messungen der einzelnen Proben oder auch durch Abweichungen von der idealen Polarisationsfrequenz der Mikrowellen beeinflusst. Dennoch ist zu erkennen, dass bei den meisten Messungen die maximale Polarisation bei einem Sauerstoffgehalt von etwa 30 Prozent ermittelt werden konnte. Eine weitere Steigerung des Sauerstoffgehaltes der Proben lässt hingegen, zumindest bei Untersuchungen bei einem Kelvin, einen deutlichen Abfall der erreichten Maximalpolarisationen erkennen. Somit tritt der bereits vermutete optimale Sauerstoffgehalt für diese Proben relativ deutlich auf, zeigt sich jedoch bereits bei deutlich geringeren Werten.

Nach den Kurvenverläufen in Abbildung 5.16 ist die ideale Sauerstoffkonzentration während der Probenpräparation dabei in einem Bereich zwischen zwanzig bis dreißig Prozent zu ver-



Abbildung 5.16: Die im Rahmen der Messungen ermittelten Maximalpolarisationen bei den eingesetzten Magnetfeldern in Abhängigkeit des Proben-Sauerstoffgehaltes.

muten. Zumindest für die Untersuchungen bei einem Kelvin liegt somit der Schluss nahe, dass bei der Präparation der Proben sowohl auf die Desoxygenierung der Proben, als auch auf das Spülen mit einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen mit erhöhter Sauerstoffkonzentration verzichtet werden kann.

Ebenso wie die leicht höhere Radikalkonzentration könnte sich bei tiefen Temperaturen jedoch auch eine leichte Steigerung des Sauerstoffgehalts durchaus positiv auf die erreichbare Maximalpolarisation der Proben auswirken, werden die elektronischen Relaxationszeiten doch deutlich verkürzt.

Unterstützt wird diese Vermutung durch eine Messung im Bochum SATAN-Kryostaten. Die untersuchte D-Butanol-Probe, welche ebenso wie die Proben aus Tabelle 5.3 mit zwei Gewichtsprozent

Trityl-Radikal versetzt wurde, wurde mit reinem Sauerstoff gespült und zur üblichen Kügelchenform gefroren.

Bei einer Polarisationstemperatur von etwa 250mK konnten schließlich, nach einer Eichung über die Asymmetrie-Methode, eine Maximalpolarisation von etwa 70 Prozent erzielt werden. In Abbildung 5.17 ist ein NMR-Spektrum der entsprechenden Messung gezeigt.

Somit ergab sich für diese Probe, trotz einer höheren Polarisationstemperatur eine deutliche größere Maximalpolarisation als für die nicht-desoxygenierten Probe aus 5.3 im Bonner Dilutionkryostaten.



**Abbildung 5.17:** NMR-Spektrum einer zu P=70% polarisierten D-Butanolprobe, gemesssen im Bochumer SATAN-Kryostaten.

**Tabelle 5.6:** Die im Rahmen der Messungen zur Magnetfeldabhängigkeit der verschiedenen Proben ermittelten Messwerte. Der Fehler in der Bestimmung der Maximalpolarisationen  $\Delta P$  kann erfahrungsgemäß für alles Messungen mit etwa 0,5 Prozentpunkten angenommen werden, während die Bestimmung der nukleonischen Relaxationszeiten  $t_{1n}$  auf einen relativen Ungenauigkeit von etwa  $\Delta t_{1n} \approx 3\%$  aufweist. Eine Ausnahme bildet hier die 5 T-Messung der 10%-O<sub>2</sub>-Probe. Hier beträgt der relative Fehler dieser Messung etwa 10%.

Die elektronischen Relaxationszeiten  $t_{1e}$  wurden jeweils durch die Mittelung von etwa zehn Einzelmessungen bestimmt. Bei der Betrachtung der Werte der 10%-O<sub>2</sub>-Probe fällt hier auf, dass diese mit einer relativ hohen Ungenauigkeit belastet ist, wodurch sich eventuell auch der unerwartet Abfall der Relaxationszeit der 5 T-messung gegenüber der bei 3,5 T erklären lässt.

Probe	Magnet feld	maximale Polarisation [%]	nukl. Relaxations- zeiten $t_{1n}[s]$	elek. Relaxations- zeit $t_{1e}$ [ms]
$10\% O_2$	2 T 2,5 T 3,5 T 5 T	7,5 / -7,5 8,7 / -9,6 13 / -14 24 / -24	$\begin{array}{c} 1190 \ / \ 1050 \\ 2537 \ / \ 2438 \\ 6230 \ / \ 6223 \\ 16000 \ / \ 11900 \end{array}$	$269,2\pm4,0 \\ 278,3\pm4,3 \\ 295,0\pm3,2 \\ 282,1\pm4,1$
$\mathbf{31\%} \ \mathbf{O}_2$	2 T 2,5 T 3,5 T 5 T	8,7 / -7,5 8,7 / -8,6 14,3 / -14,2 26 / -23	1081 / 759 1237 / 1209 3248 / 3107 7636 / 7229	$100,1\pm1,1$ $109,9\pm0,4$ $114,1\pm1,7$ $120,5\pm2,7$
69% O <sub>2</sub>	2 T 2,5 T 3,5 T 5 T	6,6 / -5,6 7,3 / -6,6 11,9 / -10,3 21,2 / -18,7	$\begin{array}{c} 725 \ / \ 620 \\ 715 \ / \ 750 \\ 1788 \ / \ 1902 \\ 4628 \ / \ 4865 \end{array}$	$50,0\pm 1,4$ $51,5\pm 1,2$ $52,9\pm 1,3$ $55,2\pm 1,1$
96% O <sub>2</sub>	2 T 2,5 T 3,5 T 5 T	5,3 / -4,0 7,0 / -5,0 12,0 / -8,5 18 / -14	330 / 228 594 / 554 1300 / 1235 3147 / 3296	$\begin{array}{c} 32,\!4{\pm}0,\!6\\ 31,\!7{\pm}0,\!8\\ 34,\!7{\pm}0,\!6\\ 35,\!8{\pm}1,\!1\end{array}$

# 5.8 Betrachtungen zum Enhancement-Faktor

Für Testmessungen wurde eine D-Butanolprobe gemäß Abschnitt 5.4 mit reinem Sauerstoff versetzt und mit etwa 2,7 Gewichtsprozent des Radikals Finland D36 dotiert. Das Targetmaterial wurde anschließend mittels flüssigem Stickstoff zur üblichen Kügelchenform gefroren.

Bei der Bestimmung der Polarisationen der so präparierten Probe, konnte eine Diskrepanz zwischen den mit den verschiedenen Methoden ermittelten Enhancement-Faktoren festgestellt werden. Genutzt wurde für diese Messungen das Kryostatsystem SOPHIE, welches eine Temperatur von etwa einem Kelvin bereitstellte. Die jeweiligen Polarisationsverläufe, welche zum einen durch die TE-Methode, zum anderen durch die Asymmetrie-Methode ermittelt wurden, weisen dabei eine Differenz von etwa 50 Prozent auf, wie in Abbildung 5.18 zu erkennen ist.

Geht man davon aus, dass die grundlegenden Theorien zur Bestimmung der Polarisation, wie sie in den Abschnitten 3.1.4 und 5.2.2 dargelegt wurden, generell gültig sind, so lässt sich dieses Verhalten auf drei mögliche Ursachen zurückführen.



**Abbildung 5.18:** Darstellung der Polarisationsverläufe, welche mittels der beiden unterschiedlichen Methoden ermittelt wurden.

#### Mögliche Fehlerquellen der TE-Methode

Eine mögliche fehlerhafte Bestimmung der TE-Polarisation, welche die Grundlage der Polarisationsermittlung über die TE-Methode ist, könnte die beobachtbaren Diskrepanzen zwischen den beiden Methoden erklären. Ursächlich kommen hier zwei Faktoren in Betracht, die möglicherweise zu einer Abweichung beitragen. Zum einen können eventuelle Nichtlinearitäten des Aufnahmesystems dazu beitragen, dass größere NMR-Spektren geringer verstärkt werden und die Polarisation zu klein ermittelt wird. Die Untersuchungen im vorherigen Kapitel am eingesetzten cw-NMR-System zeigen jedoch ein annähernd ideales Verhalten, sodass diese Fehlerquelle auszuschließen ist.

Zum anderen ist für die eigentliche Eichung des NMR-Systems eine möglichst genaue Zuordnung zwischen den ermittelten Flächeneinheiten im thermischen Gleichgewicht sowie der sich aus der gemessenen Temperatur berechneten Polarisation unerlässlich. Die TE-Flächeneinheiten wurden für diese Messungen anhand einer Aufbaukurve zum thermischen Gleichgewicht bei bekannter konstanter Temperatur ermittelt. Wie in Abbildung 5.19 dargestellt, zeigt der Polarisationsaufbau dabei den zu erwartenden exponentiellen Verlauf.

Die Flächene<br/>inheiten im thermischen Gleichgewicht lassen sich über eine exponentielle Kurvenanpassung mit einem Fehler kleiner als drei Prozent bestimmen. Auch eine Fehlbestimmung der vorliegenden Temperatur kann zu einer fehlerhaften Eichung beitragen. Um die beobachtete Diskrepanz erklären zu können, müsste die tatsächliche Temperatur jedoch um etwa ein halbes Kelvin von der gemessenen Temperatur nach oben abweichen, was wegen der ansonsten hohen Verlässlichkeit der Temperaturbestimmung<br/>  $\Delta T < 0,01$ K auszuschließen ist.

Insgesamt können die beschriebenen Fehlerquellen die beobachtete Divergenz der gewonnenen Daten nicht erklären, sodass die Fehlerquelle wahrscheinlich auf die alternative Methode zur Enhancement-Faktorbestimmung zurückzuführen ist.





**Abbildung 5.19:** Verlauf der Flächeneinheiten während des Aufbaus der TE-Polarisation der untersuchten D-Butanolprobe. Die Temperatur während des TE-Aufbaus wurde zu  $1,01 \pm 0,01$  K bestimmt.

#### Mögliche Fehlerquellen der Asymmetriemethode

Die Asymmetriemethode zur Polarisationsbestimmung quadropolverbreiterter NMR-Spektren von Deuteronenspinsystemen ist gut dokumentiert und hat sich in einer Vielzahl von Experimenten als Methode zur Bestimmung der Polarisation der **polarisierbaren**<sup>21)</sup> Deuteronen bewährt. Im Gegensatz zur TE-Methode kommt die Asymmetriemethode ohne eine genaue Kenntnis der Temperatur aus. Bei den aufgenommenen NMR-Spektren müssen sich die Spinsysteme lediglich im Gleichgewicht befinden, wovon während des Relaxationsprozesses in Abwesenheit eines Mikrowellenfeldes ausgegangen werden kann. Ebenso wie bei der TE-Methode ist jedoch eine Grundvoraussetzung für dieses Verfahren ein möglichst ideales cw-NMR-Modul, welches eine möglichst gleichmäßige Verstärkung über den Messbereich liefert.

Zur Ermittlung des Enhancement-Faktors wurden NMR-Spektren des Deuteronenspinsystems sowohl bei positiver, als auch bei negativer Polarisation aufgenommen. Für diese NMR-Spektren wurde anschließend die Polarisation über das R-Verhältnis gegen die gemessenen Flächeneinheiten unterhalb der NMR-Linie aufgetragen. Der sich ergebende Verlauf, bildet im hohen Maß eine lineare Abhängigkeit ab, wie in Abbildung 5.20 zu ersehen ist. Hieraus lässt sich folgern, dass Nichtlinearitäten des cw-NMR-Moduls zu vernachlässigen sind.

Die Abweichung der mit den unterschiedlichen Methoden gewonnenen Polarisationswerte muss also einen anderen Ursprung haben.

<sup>&</sup>lt;sup>21)</sup>Diese Einschränkung beruht auf der dieser Methode zugrundeliegenden Theorie und soll im nachfolgenden Abschnitt eingehender beleuchtet werden.


**Abbildung 5.20:** Darstellung der für die Asymmetriemethode ermittelten Polarisationen aus dem *R*-Verhältnis aufgetragen gegen die Flächeneinheiten unterhalb der jeweiligen NMR-Spektren. Der erkennbar proportionale Zusammenhang zwischen den Daten bestätigt die korrekte Funktionsweise des genutzten cw-NMR-Systems.

#### Fehlerquelle: Targetmaterial

Da die beiden Eichmethoden für sich genommen keine Widersprüchlichkeiten zu den erhobenen Daten aufweisen, ist davon auszugehen, dass das verwendete Probenmaterial, beziehungsweise Teile davon, sich nicht vollständig konform mit den Grundlagen einer der jeweiligen Theorien verhält.

Da die Eichung über die sogenannte TE-Methode hier die grundlegendere der beiden Theorien darstellt, liegt der Schluss nahe, dass eine mögliche Fehlerursache in der Methodik der Asymmetrie-Eichung vorliegt.

Geht man davon aus, dass sonstige Messfehler zu vernachlässigen sind, kann eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz zwischen den ermittelten Daten in der Polarisierbarkeit des vorliegenden Deuteronenspinsystems gesucht werden. Während man normalerweise davon ausgeht, dass alle Deuteronen der Probe gleichermaßen polarisierbar sind, ließe sich die Diskrepanz dadurch klären, dass ein Teil der im Probenmaterial befindlichen Deuteronen nicht am dynamischen Polarisationsprozess teilnimmt, sich wohl aber natürlich polarisieren lässt.

Diese Beobachtung kann als Unterbrechung der Spindiffusion gedeutet werden. Hierdurch nehmen nur Nukleonen nahe der paramagnetischen Zentren am dynamischen Polarisationsprozess teil. Entferntere Bereiche des Nukloenenspinsystems verbleiben hingegen praktisch im thermischen Gleichgewicht.

Für einen solchen Fall ist die Probenpolarisation weiterhin proportional zu den Flächeneinheiten unterhalb der Resonanzlinie. Die Asymmetriemethode ermittelt hingegen die dynamische Polarisation der polarisierbaren Nukleonen in Bezug zu den jeweiligen Flächeneinheiten der NMR-Spektren. Im Falle einer nicht vollständig polarisierbaren Probe wird somit lediglich der Enhancementfaktor für den Anteil der Nukleonen ermittelt, welche am DNP-Prozess teilnehmen. Dies führt zu systematischen Abweichungen, da in Bezug auf das gesamte Nukleonensystem den Flächeneinheiten zu große Polarisationswerte zugeordnet werden.

Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist in der Beschaffenheit des Probenmaterials zu suchen. Während der Verfestigung des Probenmaterials durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff kann es unter Umständen zu einer Kristallisation<sup>22)</sup> der Proben kommen, sodass diese nicht mehr als rein amorpher Festkörper vorliegen. Dies hat zur Folge, dass die paramagnetischen Zentren nicht mehr homogen innerhalb des Probenmaterials verteilt sind, sondern gehäuft auftreten, wie etwa in [TN90] beschrieben wird. Man spricht häufig auch von einer sogenannten Clusterbildung. Hieraus resultiert eine geringere Maximalpolarisation für die einzelnen kristallin gefrorenen Probenkügelchen sowie eine Verlängerung der entsprechenden nukleonischen Relaxationszeiten. Aus diesen Gründen sind die mittels Flächenmethode bestimmten Polarisationsdaten dieser Messung als die verlässlicheren anzusehen. Im Vergleich mit den Messungen in den Abschnitten 5.6 und 5.7 an einer ähnlichen Probe (96%-O<sub>2</sub>-Probe mit 2,7 Gewichtsprozent Finland D36 bei 2,5 Tesla und einer Temperatur von einem Kelvin) weisen diese Ergebnisse einige Unterschiede auf. Zum einen ist zu beobachten, dass die durchschnittliche Maximalpolarisationen mit etwa 5,5 Prozent gegenüber 6 Prozent leicht geringer ausfällt. Zum anderen ist eine deutliche Steigerung der Relaxationszeit (hier etwa 1500 Sekunden gegenüber etwa 570 Sekunden) zu erkennen. Zusammengenommen deuten diese Ergebnisse auf die oben beschriebene Unterdrückung der Spindiffusion durch Clusterbildung hin, während dieser Effekt für die in den Abschnitten 5.6 und 5.7 untersuchten Proben gar nicht oder zumindest geringer auftritt.

Ob die beobachtete Diskrepanz zwischen den Daten tatsächlich auf die Kristallisation einiger Probenkügelchen zurückzuführen ist, konnte nicht hinreichend geklärt werden. Als sicher kann lediglich angenommen werden, dass dieser Effekt nicht vom verwendeten D-Butanol selbst herrührt, da bei den Messungen im vorherigen Kapitel an D-Butanol, dotiert mit EDBA, ein ähnlicher Effekt nicht auftrat.

<sup>&</sup>lt;sup>22)</sup>Das Targetmaterial liegt in diesem Fall nicht mehr in einem klaren, glasartigen Zustand, sondern als opaquer Festkörper vor. Jedoch ist die optische Zustands-Beurteilung von Trityl-dotierten Proben wegen ihrer sehr dunklen Färbung häufig schwierig bis unmöglich.

# 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Betrachtungen sowie Untersuchungen decken zwei wesentliche Teilbereiche der polarisierten Targetforschung ab.

So wurde ein *continuous wave* NMR-Modul, als grundlegender Bestandteil eines NMR-Systems, zur Bestimmung der kernmagnetischen Resonanzspektren verschiedener Targetmaterialen entwickelt. Wie die in 4 durchgeführten Untersuchungen dieses Moduls zeigen, weisen dabei alle grundlegenden Einzelkomponenten des entwickelten Moduls ein hohes Maß an Linearität im jeweiligen Arbeitsbereich auf. Dieses Verhalten stellt eine wichtige Grundlage für die genaue Bestimmung der Targetpolarisation aus den ermittelten NMR-Spektren der verschiedenen Messungen dar.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bereits NMR-Spektren mit sehr geringen Amplituden, wie die Deuteronen-Spektren im thermischen Gleichgewicht von quadrupolverbreitertem D-Butanol bei einem Kelvin oder auch <sup>6</sup>LiD bei der Temperatur von flüssigen Stickstoff ( $T \approx 77 \,\mathrm{K}$ ), hinreichend genau ermittelt werden konnten.

In Vergleichsmessungen wurde weiterhin deutlich, dass das neu entwickelte cw-NMR-Modul dem etablierten Liverpool-Modul in keinerlei Hinsicht unterlegen ist und ähnlich verlässliche Polarisationsergebnisse liefert.

Bei der Gestaltung des neuen cw-NMR-Moduls wurde darauf geachtet, dass dieses weitgehendst kompatibel zu bestehenden NMR-Systemen gefertigt wurde. Daher eignet es sich hervorragend als möglicher Ersatz für die Liverpool-Box. Lediglich die Schwingkreiskomponenten des NMR-Moduls wurden in eine externe Box, die sogenannte Varicap-Box, ausgelagert, wodurch sich eine höhere Flexibilität bei unterschiedlichen experimentellen Voraussetzungen ergibt.

Alles in allem kann die Bochumer Entwicklung eines neuen cw-NMR-Moduls, welche bereits vor einigen Jahren begann, somit nun als erfolgreich abgeschlossen angesehen werden.

Als zweiter Teilbereich wurde im Rahmen dieser Arbeit das Polarisationsverhalten von FinlandD36-dotiertem D-Butanol genauer untersucht. Hier wurde insbesondere die Bedeutung von verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, mit welchen das Probenmaterial präpariert wurde, bei unterschiedlichen Magnetfeldern und Temperaturen genauer betrachtet.

Die erzielten Ergebnisse legen nahe, dass dieser Sauerstoffgehalt der Proben einen starken Einfluss auf das Polarisationsverhalten des Targetmaterials nimmt. Insbesondere werden die Spin-Gitter-Relaxationszeiten mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Probe zunehmend herabgesetzt. Zudem deuten die Ergebnisse an, dass, bezogen auf die erreichbare Maximalpolarisation, ein idealer Sauerstoffgehalt existiert. Für die Messungen bei einem Kelvin und den unterschiedlichen Magnetfeldern erhält man diesen durch die Probenpräparation mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch von etwa zwanzig bis dreißig Prozent. Dies entspricht in etwa der Luft-Sauerstoff-Konzentration, weshalb sowohl auf die Desoxygenierung als auch auf die Präparation mit zusätzlichem Sauerstoff verzichtet werden kann.

Ebenfalls konnten die Messungen nachweisen, dass auf diese Weise dotierte D-Butanolproben kein anomales Magnetfeldverhalten, wie beispielsweise in [Hec04] beschrieben, aufweisen. Mit steigendem Feld ergeben sich somit auch höhere Maximalpolarisationen (zumindest bei Magnetfeldwerten von bis zu 5 T). Daher sollten zum Aufbau der Polarisation über den DNP-Prozess möglichst hohe Magnetfelder verwendet werden, falls diese eine ähnliche Homogenität wie etwa bei 2,5 T aufweisen. Die häufig niedrigere Mikrowellenleistung im benötigten Frequenzintervall spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle, wird die induzierte Leistung für gewöhnlich doch zu steigenden Polarisationsgeraden hin reduziert.

Weiterhin beobachtet werden sollte jedoch die in Abschnitt 5.8 erwähnte Inkonsistenz der mittels Flächen-Methode und Asymmetrie-Methode ermittelten Enhancement-Faktoren der untersuchten Proben. Da sich dieses Verhalten nicht vollständig klären ließ, ist anzuraten, bei der Bestimmung der Absolutpolarisation quadrupolverbreiterter Signal sich nicht vollends auf die Asymmetriemethode zu verlassen. Statt dessen sollte zur Überprüfung, wenn möglich, auch die auf die grundlegendere TE-Methode mit einbezogen werden.

# A Apparaturen zur Untersuchung polarisierter Festkörpertargets

Für den Betrieb eines polarisierten Targets sind, neben dem eigentlichen Targetmaterial und dem bereits ausführlich besprochenen Polarisationsdetektionssystem in Form einer NMR-Apparatur, weitere Apparaturen nötig. Die, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Erzeugung der dynamischen Nukleonenpolarisation und zur untersuchung der Proben genutzt wurden, sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

## A.1 Tieftemperaturanlagen

Wie bereits in den Grundlagen dieser Arbeit dargestellt, sind tiefe Temperaturen sowie hohe Magnetfelder unabdingbare Voraussetzungen für die polarisierte Targetforschung.

Der Bochumer Arbeitsgruppe *polarisiertes Target* stehen zu diesem Zweck insgesamt drei unterschiedliche Anlagen zur Verfügung. Diese sind aus Gründen der einfacheren Handhabung und eines möglichen schnellen Probenwechsels alle als sogenannte *Top-Loader* ausgeführt. Hiermit ist gemeint, dass sich die Probeneinsätze von oben in den Targetbereich einführen lassen. Somit wird verhindert, dass während des Einsetzens der Proben die Kühlflüssigkeit auslaufen kann.

#### <sup>4</sup>He-Kryostate

Bei zwei Anlagen handelt es sich um <sup>4</sup>He-Badkryostate zur Erzeugung von Temperaturen um 1 K. Beide greifen als Kühlflüssigkeit auf flüssiges Helium zurück und unterscheiden sich im Wesentlichen durch den jeweils eingesetzten Magneten.

Der erste Kryostat, der das Akronym SOPHIE<sup>1)</sup> trägt, nutzt einen normalleitenden C-Eisenmagnet, welcher ein Magnetfeld von 2,5 T generiert. Während die Magnetfeldhomogenität mit etwa  $\delta B/B \approx 10^{-5}$  hoch ausfällt, kann es auf Grund einer nicht vollkommen stabilen Stromversorgung des Magneten zu zusätzlichen zeitlichen Änderungen  $\delta B/\delta t$  kommen. Zur Vermeidung dieser Fluktuation wird im zweiten Badkryostaten, welcher die Bezeichung CHRISTA<sup>2)</sup> trägt, ein supraleitender Solenoid-Magnet verwendet. Die Feldhomogenität dieses Magneten fällt mit  $\frac{\delta B}{B} < 4 \times 10^{-7}$  etwas besser aus. Zudem kann er auf Grund der Supraleitung während des Betriebs von seiner Stromversorgung abgekoppelt werden<sup>3)</sup>, wodurch sich eine höhere zeitliche Stabilität ergibt. Insgesamt können mit dieser Apparatur so Felder bis 7 T erzeugt werden. Anders als der normalleitende Magnet muss dieser Magnet mit flüssigem Helium gekühlt werden, um seine Supraleitfähigkeit zu gewährleisten.

 $<sup>^{1)}\</sup>mathbf{S}\mathrm{pin}$  Orientation  $\mathbf{Physics}$  Investigation Equipment.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup>In Anlehnung an den Entwickler: Christian Hess' Richtig Innovative Spinausrichtende Target Anlage.

 $<sup>^{3)}\</sup>mathrm{Man}$  spricht bei dieser Betriebsart auch vom persistent Modus.

Während das flüssige Helium bei der SOPHIE-Apparatur direkt in den eigentlichen Kryostaten geleitet wird, wird bei CHRISTA zunächst über eine steuerbare Ventil-Transferline der sogenannte Magnettopf gefüllt, wie in Abbildung A.1 angedeutet ist. Ist in diesem ein ausreichender Helium-Level zur Kühlung des Magneten erreicht, wird das Helium über eine kleine Transferline in den eigentlichen Kryostaten gesaugt.

Die Kühlprozesse innerhalb der jeweiligen Kryostate verlaufen nun analog. Die Temperatur des flüssigen Heliums, welche bei Normaldruck durch etwa 4,2 K gegeben ist, wird durch die Erniedrigung des Dampfdrucks oberhalb der Kühlflüssigkeit weiter abgesenkt. Dies geschieht mit Hilfe eines *roots*-Pumpstandes. Die Temperatur des siedenden Heliums folgt dann der in Abbildung A.2 dargestellten Dampfdruckkurve.

In beiden eingesetzten <sup>4</sup>He-Kryostaten erfolgt das Absenken der Temperatur dabei in zwei Schritten. Zunächst wird, wie anhand der Darstellung des CHRISTA-Kryostaten in Abbildung A.1 zu erkennen ist, das Helium über die Transferline und etwaige Wärmetauscher in den sogenannten Seperator gesaugt. In diesem herrscht ein Druck von einigen 10 mbar, wodurch lediglich eine Vorkühlung auf etwa 2 K erreicht wird. Anschließend kann mittels zweier Nadelventile<sup>4)</sup> der Zulauf des Heliums in die sogenannte Cavity, also in den Probenbereich, geregelt werden. Hier erfolgt eine weitere Druck-



**Abbildung A.1:** Schnittzeichnung durch den Helium-4-Verdampferkryostaten CHRIS-TA. Die roten Rechtecke markieren die Lage der Temperatursensoren am Seperator sowie innerhalb der Cavity zur Überwachung der Apparatur.

absenkung auf etwa 0,2 mbar, wodurch sich eine Temperatur von 1 K ergibt. Näheres zu diesen Kryostaten findet sich in [Hes09].

#### Dilutionkryostat

Neben den beiden <sup>4</sup>He-Badkryostaten steht mit dem Dilutionkryostaten SATAN<sup>5)</sup> eine weitere Tieftemperaturanlage parat. Während das Magnetfeld ebenso wie bei CHRISTA durch einen supraleitenden Solenoidmagneten erzeugt wird, ergeben sich beim Kühlprozess einige Unterschiede zu diesem System.

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup>Über das sogenannte Bypass-Ventil wird eine nahezu direkte Verbindung zwischen Seperator und Cavity hergestellt, wohingegen das Helium über das Zulauf-Ventil zusätzlich Wärmetauscher durchläuft und so weiter vorgekühlt wird. Daher ist während der eigentlichen Messung der Zulauf über eben jenes Ventil zu steuern, um einen möglichst geringen Wärmeinput zu gewährleisten.

<sup>&</sup>lt;sup>5)</sup>**S**pin-**a**usrichtende **T**arget **An**lage.

Der Kühlkreislauf stellt bei dieser Apparatur eine geschlossene Einheit dar. Damit ist gemeint, dass die Kühlflüssigkeit, im Allgemeinen ein Helium-3/Helium-4-Gemisch, zunächst verflüssigt, abgekühlt und wieder abgepumpt wird, worauf sie den Kühlprozess erneut durchläuft.

Insgesamt können drei Betriebsmodi unterschieden werden.

Im reinen Helium-4-Betrieb funktioniert der Kühlprozess, abgesehen von der zusätzlichen Verflüssigungsstufe, im Wesentlichen wie bereits bei den Badkryostaten beschrieben und es ergibt sich eine Temperatur von etwa 1K. Durch das Hinzufügen von Helium-3 kann diese Temperatur weiter abgesenkt werden. Dies ist auf den in Abbildung A.2 niedrigeren Dampfdruck bei gegebener Temperatur zurückzuführen. Somit trägt im sogenannten Helium-3-Modus vorwiegend das verdampfende Helium-3 zur Temperaturabsenkung<sup>6)</sup> bei. Nach [EH00] setzt bei Temperaturen unterhalb von 0,87 K und einem ausreichenden Mischungsverhältnis von Helium-3 zu Helium-4 der eigentliche Dilutionmodus ein. Bei diesem bilden sich aufgrund der thermodynamischen Eigenschaften des Gemisches zwei Phasen unterschiedlicher Helium-3-Konzentration innerhalb der Kühlflüssigkeit aus. Die leichtere Helium-3-reiche Phase schwimmt dabei auf der verdünnten



Abbildung A.2: Dampfdruckkurven von Helium-3 und Helium-4

Helium-3-Phase auf. Senkt man nun die Helium-3-Konzentration der konzentrierten Phase durch Abpumpen oberhalb der Flüssigkeit ab, so kommt es zum *Phasenübergang* der Helium-3-Atome von der verdünnten in die konzentrierte Phase. Bei diesem Prozess, welcher anschaulich als Verdampfung der Helium-3-Atome von der einen in die andere Phase gedeutet werden kann, wird die Temperatur weiter abgesenkt.

Von großer Bedeutung für die Funktion eines solchen Kryostaten ist die letzte Stufe des Wärmetauschers, welche wesentlich die minimal erreichbare Temperatur der Apparatur beeinflusst. Im Falle des Bochumer SATAN-Kryostaten wurde diese mit Hilfe von sogenannten *Fintubes*, welche aus einem Edelstahlrohr mit aufgelöteter Kupferspirale bestehen, neu designt, sodass sich im Betrieb Minimaltemperaturen von etwa 140mK ergeben. Eine ausführlichere Beschreibung dieses Kryostaten findet sich unter anderem im Anhang von [Har02].

### A.2 Thermometrie

Für eine genaue Bestimmung der TE-Polarisation und der daraus berechneten dynamischen Polarisation ist eine genaue Kenntnis der Targettemperatur unabdingbar. Zur Bestimmung der Temperatur während der verschiedenen Messungen werden daher in den in Bochum genutzten Kryostaten temperaturabhängige Widerstände eingesetzt. Die Widerstandswerte werden dabei mittels Vierpol-Messung über Widerstandsmessbrücken AVS-47 der Firma *picowatt* ausgelesen. Zur Kontaktierung der eingesetzten Widerstände innerhalb des Kryostaten werden spezielle Kryo-Drähte der Firma *Lake Shore Cryotronics* verwendet.

 $<sup>^{6)}</sup>$ Würde man anstelle des Helium-3/Helium-4-Gemisches reines Helium-3 verwenden, so würde sich bei gleichen Druckverhältnissen eine Temperatur von etwa $0.5\,\mathrm{K}$ ergeben.

Um den gemessenen Widerstandswerten eine Temperatur zuordnen zu können, bedarf es einer Eichung der jeweiligen Widerstände. Zu diesem Zweck wurden die verwendeten Allen Bradlyund Rutheniumoxid-Widerstände im Tieftemperaturbetrieb zusammen mit speziellen Eichwiderständen, deren Widerstandsverhalten bei gegebener Temperatur genau bekannt ist, vermessen. Durch den Vergleich der ermittelten Widerstandswerte lässt sich so eine Zuordnung zwischen Temperatur und Widerstand für die vorher ungeeichten Widerstände ermitteln. Die so ermittelten Widerstandverläufe lassen sich durch die in [Law77] gelieferte Parametrisierung beschreiben. Nötig ist dieser Umweg, da die eingesetzten Eichwiderstände zum einen teuer sind und anderer-

seits nicht bei hohen Magnetfeldern betrieben werden dürfen. Gerade der zweite Punkt spricht so gegen einen direkten Einsatz während der Untersuchungen am polarisierten Target.

Die auf diese Weise geeichten Widerstände befinden sich nun in unmittelbarer Nähe zum Targetbereich am unteren Ende des jeweiligen Targeteinsatzes. Dabei ist zu erwähnen, dass für die Helium-Badkryostate sogenannte AB-Widerstände verwendet werden, wohingegen im Dilutionkryostaten SATAN ein Rutheniumoxid-Widerstand eingesetzt wird. Dies ist auf die unterschiedliche Empfindlichkeit der jeweiligen Widerstandstypen im entsprechenden Temperaturbereich zurückzuführen. So weisen beispielsweise die AB-Widerstände bei Temperaturen von etwa einem Kelvin Widerstandswerte von 50-150k $\Omega$  auf. Bei Temperaturen von unter 200mK hingegen ist der Widerstand mit einigen M $\Omega$  mit den bestehenden Messsystemen nicht mehr zu ermitteln.

Zur Überwachung des Tieftemperatursystems befinden sich zudem an charakteristischen Punkten weitere Widerstände. So kann beispielsweise über die Seperatorwiderstände der Vorkühlprozess des jeweiligen Kryostaten überwacht werden.

#### A.2.1 Druckbasierte Temperaturbestimmung

Neben der Nutzung von geeichten Widerständen existieren weitere Möglichkeiten zur Temperaturbestimmung. Bei den Verdampferkryostaten bietet sich, im suprafluiden Bereich<sup>7)</sup> des Helium-4-Bades, die Temperaturbestimmung über den Dampfdruck an.

Diese Methode kann vor allem bei Messungen, bei denen die Bestimmung der Temperatur mittels Widerständen nicht ohne Weiteres möglich ist, da diese beispielsweise zu stark durch die Mikrowelleneinstrahlung beeinflusst werden, herangezogen werden.

Eine mögliche Temperaturzuordnung zu den ermittelten Drücken ist etwa in [Rus85] gegeben. Um diese weiter zu verbessern und an die bestehenden Gegebenheiten anzupassen, wurden speziell für den CHRISTA-Kryostaten parallel die Druck- sowie die Widerstandswerte des AB-Widerstands bei verschiedenen Temperaturen detektiert. Auf diese Weise konnte mittels einer speziellen Anpassung<sup>8)</sup> eine gute Übereinstimmung der Temperaturwerte, zum einen ermittelt durch die AB-Widerstände, zum anderen ermittelt durch den jeweiligen Dampfdruck, erreicht werden, wie in Abbildung A.2.1 zu erkennen ist.

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup>Der suprafluide Bereich von Helium-4 erstreckt sich bis zum sogenannten  $\lambda$ -Punkt bei etwa 2,17 K. Oberhalb dieser Temperatur ist eine gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb des Bades nicht mehr zwangsläufig gegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>8)</sup>Für die in [Rus85] gegebene Anpassungsfunktion mussten die Temperaturwerte mit Hilfe eines ermittelten Polynoms siebter Ordnung korrigiert werden.



Abbildung A.3: Gegenüberstellung dermitgeeichten AB-Widerstände und der über Dampfdruck denermittelten Temperaturwerte. Unterhalb des sogenannten  $\lambda$ -Punktes führen beide Methoden zu identischen Ergebnissen. Oberhalb dieses Punktes laufen die Werte auseinander, da sich das System nicht mehr im thermischen Gleichgewicht befindet. Erst nach etwa drei Stunden stellte sich bei dieser Messung wieder ein Gleichgewichtszustand ein. Die ermittelten Temperaturwerte stimmen dann wieder überein, wie der Bildausschnitt bei etwa 4,27K widerspiegelt.

Tabelle A.1:	Übersicht	über	die	verwendeten	Mikrowellenguellen	
1000010 11011	0 001 000100		0000	001 001000010	1120000 0 00000000000000000000000000000	

Name	Тур	Mittel- frequenz	Ausgangs- leistung	Regelung
ELVA-1 OMIL-15/56	$IMPATT^{9)}$	$56 \mathrm{GHz}$	ca. $100 \mathrm{mW}$	PLL
Millitech IDO-12-R24NB	IMPATT	$70 \mathrm{GHz}$	ca. $350 \mathrm{mW}$	PLL
ELVA-1 VCOM-10/98-DD	IMPATT	98GHz	$0-195 \mathrm{mW}$	intern
Virginia Diodes	Verdoppler	$140 \mathrm{GHz}$	ca. $100\mathrm{mW}$	über 70GHz-Diode

## A.3 Mikrowellensysteme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Mikrowellensysteme eingesetzt. Die verwendeten Mikrowellenquellen decken dabei Frequenzen ab, welche den Elektronenlarmorfrequenzen bei 2 T, 2,5 T, 3,5 T und 5 T entsprechen und somit den DNP-Prozess bei diesen Feldern ermöglichen. Eine Auflistung der verwendeten Mikrowellenquellen findet sich in Tabelle A.1.

Die Mikrowellenfrequenzen der verschiedenen Dioden werden dabei auf unterschiedliche Weise gesteuert. Die 2 T- und die 2,5 T-Diode lassen sich dabei über eine angelegte Spannung von 0 bis 10 V in ihrer Frequenz variieren. Mittels eines Frequenzzählers der Modellnummer 578 der Firma *EIP Microwave, Inc.* lässt sich dabei die erzeugte Mikrowellenfrequenz ermitteln und schließlich über eine Phasenregelschaltung<sup>10)</sup> auf einen gewünschten Wert regeln. Die 3,5 T-Diode hingegen wird über eine RS-232-Schnittstelle angesteuert und lässt sich auf diese Weise direkt bezüglich ihrer Frequenz und Ausgangsleistung regeln.

Zur schnellen Leistungsvariation (<50µs) wurden zudem zwei PIN-Dioden (für 70GHz vom Typ VCVA-10 sowie für 98GHz vom Typ VCVA-15) des Hersteller ELVA-1 angeschafft, welche wie ein elektronisch regelbarer Abschwächer (>40dB) zu benutzen sind.

<sup>&</sup>lt;sup>9)</sup>**IMP**act ionization **A**valanche **T**ransit **T**ime.

<sup>&</sup>lt;sup>10)</sup> Englisch: Phase Looked Loop kurz PLL.

#### A.4 Bestimmung der Radikaldichte mittels ESR-Untersuchungen

Die Elektronenspinresonanz ist ein zur kernmagnetischen Resonanz analoges Verfahren und beruht auf den selben physikalischen Grundlagen, wie sie in den Kapiteln 2 und 3 erläutert wurden. Da hier jedoch Messungen am Elektron durchgeführt werden, liegen die Resonanzfrequenzen, wegen des größeren magnetischen Moments des Elektrons gegenüber dem des Protons etwa um den Faktor 650 höher als bei NMR-Untersuchungen bei gleichem Feld. Die Übergangsfrequenzen zwischen den Zeeman-Niveaus liegen so, je nach Stärke das Magnetfeldes, häufig im Bereich von einigen Gigahertz. Daher wird das benötigte Wechselfeld hier typischerweise durch das Einstrahlen von Mikrowellen nahe der Elektronenlarmorfrequenz erzeugt. Der Aufbau einer ESR-Apparatur unterscheidet sich dementsprechend auf den ersten Blick relativ stark von gängigen NMR-Systemen, jedoch bleibt die grundsätzliche Vorgehensweise ähnlich.

Gängige ESR-Apparaturen arbeiten häufig bei Magnetfeldern von etwa 340mT. Dies korrespondiert mit einer Resonanzfrequenz von etwa  $\nu = 9, 5GHz^{11}$ . Auch die Bochumer Arbeitsgruppe "polarisiertes Target"betreibt eine solche ESR-Apparatur, deren physikalische Grundlagen sowie technische Umsetzung in [Bus05] genauer beschrieben werden.

Meist wird zur Messung der Absorptionslinie auf die sogenannte *field sweep*-Methode zurückgegriffen, bei der die Resonanz bei fester Mikrowellenfrequenz und somit konstanter Mikrowellenleistung durch die Variation des Magnetfelds durchfahren wird. Zur Verbesserung der Sensitivität einer ESR-Messungen wird in vielen Fällen zudem das sogenannte Lock-In-Verfahren angewendet. Auf diese Weise wird nicht das eigentlich Resonanzsignal, sondern dessen Änderung über einen gewissen Frequenzbereich bestimmt. Dieses Signal stellt somit die Ableitung des Referenzsignals gegen die jeweilige Frequenz dar. Das eigentliche Referenzsignal lässt sich dann über eine einfache Integration des gemessenen Spektrums ermitteln.

In jedem Fall ist jedoch die Fläche unter der Resonanzkurve proportional zur Anzahl der paramagnetischen Zentren innerhalb der untersuchten Probe. Mittels einer oder mehrerer Referenzproben bekannter Radikaldichte  $\rho_{s,Ref}$  lassen sich somit die Radikalkonzentrationen beliebiger Proben  $\rho_{s,Probe}$  ermitteln. Zu diesem Zweck sind, neben der Resonanzlinie, zusätzlich die Massen m der eingesetzten Proben zu ermitteln. Bei gleicher Breite des Aufnahmebereichs<sup>12)</sup> ergibt sich die Radikaldichte der Probe so über den Vergleich mit der Referenzprobe zu

$$\rho_{s,Probe} = \rho_{s,Ref} \cdot \frac{(\text{FE/m})_{Probe}}{(\text{FE/m})_{Ref}} \quad . \tag{A.1}$$

Als gute Eichproben erweisen sich dabei TEMPO-dotierte Butanolproben. Hier weist das Radikal ein sehr gutes Lösungsverhalten<sup>13)</sup> auf, wodurch sich Probenmaterialien unterschiedlicher Radikaldichte problemlos herstellen lassen.

Eine Apparatur zur Ermittlung der Resonanzlinie unter Polarisationsbedingungen, das heißt bei einem Magnetfeld von 2,5 T sowie einer Temperatur von einem Kelvin, wird in [Hec04] vorgestellt.

 $<sup>^{11)} {\</sup>rm Aufgrund}$ des verwendeten Mikrowellenbandes spricht man auch von ESR-Messungen im X-Band, welches Frequenzen zwischen 8,2GHz und 12,4GHz umfasst.

 $<sup>^{12)}</sup>$ Die Sensitivität einer ESR-Messung mittels Lock-In-Verfahren nimmt linear mit der Breite des Aufnahme-, beziehungsweise Sweep-Bereichs  $\Delta B$ , ab.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>In [Zaw98] wurden etwa Proben mit bis zu 16 Gewichtsprozent Radikalinhalt hergestellt.

## **B** Hochfrequenztechnik

An dieser Stelle soll sich einigen Besonderheiten der Hochfrequenztechnik gewidmet werden. Zwar stellt der, für die cw-NMR verwendete Frequenzbereich von etwa DC-500MHz lediglich einen unteren bis mittleren Bereich der Hochfrequenz dar, dennoch lassen sich einige Phänomene erst durch diese Betrachtungen genauer erschließen.

Im Allgemeinen lassen sich in der Hochfrequenztechnik eingesetzte Bauteile durch verschiedene Größen charakterisieren.

- Frequenzbereich
- noise figure
- Stehwellenrate VSWR
- Eingangsverlust
- maximale Betriebsleistung
- typabhängig: Verstärkung/Abschwächung, Richtwirkung,...

### B.1 deziBel-Skala

Da elektronische Bauteile von Hochfrequenzschaltungen, wie Verstärker, Abschwächer und Quellen, häufig einen weiten Leistungsbereich abdecken, wird zu deren einfacherer Charakterisierung häufig auf die Dezibel-Skala (Einheitszeichen dB) zurückgegriffen.

Diese beruht auf dem Briggs'schen Zehnerlogarithmus und setzt die Gewinne/Verluste G in Bezug zur jeweiligen Ausgangsgröße.

$$G := 10^{G_{|\mathrm{dB}}/10} \quad \mathrm{oder} \tag{B.1}$$
  
$$G_{|\mathrm{dB}} := 10 \cdot \log(G) \quad .$$

Somit liegt einer **Leistung**sverstärkung auf den doppelten Ausgangswert einer Verstärkung von etwa  $G_{|dB} = 3dB$  zugrunde, während eine Abschwächung auf zehn Prozent des Ursprungswertes  $G_{|dB} = -10dB$  entspricht.

Zur Bestimmung der Absolutleistung P wird zudem der Leistungspegel  $P_{|dBm}$  in der dBm-Skala herangezogen. Dieser setzt die gemessene Leistung ins Verhältnis zur Referenzleistung von  $P_{ref}=1$ mW.

$$P_{|mW} = \underbrace{1mW}_{P_{ref}} \cdot 10^{\frac{P_{|dBm}}{10}}$$
(B.2)

Häufig ist es zudem hilfreich, die mit einem gewissen Leistungspegel  $P_{|\text{dBm}}$  verknüpfte Spannung zu bestimmen. Für ein 50  $\Omega$ -System ergibt sich dabei die Effektivspannung  $U_{RMS}$  wegen

$$U_{RMS} = \sqrt{P \cdot Z} \tag{B.3}$$

zu

$$U_{RMS} = \sqrt{1mW \cdot 10^{\frac{P_{|\mathrm{dBm}}}{10}} \cdot 50\,\Omega} \quad . \tag{B.4}$$

Aufgrund der Wurzelabhängigkeit ergibt sich eine **Spannung**sverdopplung daher erst nach einer Verstärkung des Signals um etwa 6dB.

### B.2 Impedanz und Impedanzanpassung

Ein grundlegendes Problem bei der Gestaltung elektronischer Hochfrequenzschaltungen ist das Auftreten von Reflexionen der auf ein Leistungsende oder auf ein Bauteil zulaufenden Hochfrequenzwelle. Hierdurch können sich etwaige Störungen der vorangehenden Schaltungselemente durch auftretende Interferenzen beziehungsweise Leistungsverluste für den nachfolgenden Aufbau ergeben.

Diese Effekte lassen sich im Allgemeinen auf Diskrepanzen der sogenannten Impedanzen  $\underline{Z}_0$  der unterschiedlichen Bauteile sowie der jeweiligen Leitung zurückführen. Die Impedanz verknüpft dabei Spannung- und Stromwelle eines Hochfrequenzsignals.

$$\frac{\underline{U}}{\underline{I}} = \underline{Z} \tag{B.5}$$

Während die Impedanz für die meisten Hochfrequenzbauteile fertigungstechnisch auf einen bestimmten Wert, häufig  $\underline{Z} = 50 \,\Omega$ , festgelegt ist, kann die im Allgemeinen komplexwertige Impedanz bei den Zuleitungen abweichende Werte annehmen. Maßgeblich bestimmt wird sie hier unter anderem von der Geometrie sowie dem verwendeten Material der Leitung, wie etwa in [Str11] beschrieben wird.

Ist nun das Ende einer Leitung (Leitungsimpedanz  $\underline{Z}_L$ ) mit einer beliebigen Impedanz  $\underline{Z}_B$ , beispielsweise durch ein Bauteil, abgeschlossen, so wird das Verhältnis zwischen Spannungsund Stromwelle an diesem Ende auf den durch die Impedanz des Bauteils bestimmten Wert gezwungen. Dies ist nur möglich, indem ein Teil der Hochfrequenzwelle reflektiert wird und sich die vor- (Index v) und rücklaufende (Index r) Welle überlagern.

$$\frac{\underline{U}_v + \underline{U}_r}{\underline{I}_v - \underline{I}_r} = \underline{Z}_B \quad \text{mit}$$
(B.6)

$$\underline{\underline{U}} = \underline{\underline{U}}_v + \underline{\underline{U}}_r \quad \text{und}$$

$$\underline{\underline{I}} = \underline{\underline{I}}_v - \underline{\underline{I}}_r$$
(B.7)

Da für beide Teilwellen weiterhin Gleichung B.5 erfüllt ist, und somit

$$\frac{\underline{U}_v}{\underline{I}_v} = \frac{\underline{U}_r}{\underline{I}_r} = \underline{Z}_L \tag{B.8}$$

gilt, ergibt sich anhand von Gleichung B.6 für die reflektierte Spannungswelle der Zusammenhang

$$\underline{U}_r = \underline{U}_v \left( \frac{\underline{Z}_B - \underline{Z}_L}{\underline{Z}_B + \underline{Z}_L} \right) \quad . \tag{B.9}$$

Wie man leicht erkennt, tritt keine Reflexion und somit ein maximaler Leistungsübertrag für gleiche Impedanzen  $\underline{Z}_L = \underline{Z}_B$  von Leitung und Bauteil auf. Aus diesem Grund ist ein Ziel der Platinengestaltung eine möglichst gute Impedanzanpassung der Leiterbahnen an die verwendeten Hochfrequenzbauteile.

Hierzu können spezielle Programme genutzt werden, die nach der Gestaltung der eigentlichen Schaltung, die Dimensionen der benötigten Zuleitungen an die Schaltung anpassen.

### **B.3 VSWR**

Neben der Beschaffenheit der Leitung ist zudem das Reflexionsverhalten eines Bauteils in der Hochfrequenztechnik von Bedeutung. Dieses wird für ein gegebenes Bauteil durch die sogenannte Stehwellenrate<sup>1)</sup> charakterisiert. Wie der Name schon andeutet werden hier die Amplituden der ein- (V) und rücklaufenden (R) Spannungswelle in Beziehung gesetzt.

$$VSWR = \frac{V - R}{V + R} \tag{B.10}$$

Bei einem idealen Bauteil wird dabei keine Leistung am Bauteil reflektiert, so dass sich das Stehwellenverhältnis zu 1 ergibt, während bei vollständiger Reflexion das VSWR den Wert  $\infty$  annimmt.

#### B.4 Rauschen und noise figure

Bei physikalischen Signalen werden die zu ermittelnden Größen im Allgemeinen durch sogenanntes Rauschen überlagert. Diese Störgröße kann als harmonische Überlagerung vieler Wellen unterschiedlicher Frequenz und Amplitude verstanden werden. Je nach Frequenzspektrum unterscheidet man dabei unterschiedliche Arten von Rauschen, denen unterschiedliche Ursprünge zugeordnet werden können.

Weißes Rauschen weist über einen weiten Frequenzbereich ein gleichmäßiges Rauschlevel auf. Hauptsächliche Rauschquelle ist hier die zufällige, thermische Bewegung frei verschiebbarer Ladungsträger. Dieses sogenannte Widerstandsrauschen, oder auch Johnson<sup>2)</sup>-Rauschen, zeigt zwar eine Abhängigkeit von der Temperatur

$$N(f) = k_b \cdot T \quad , \tag{B.11}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>Englisch: *voltage standing wave ratio*, kurz: VSWR.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup>J.B. Johnson erforschte erstmals diese Art von Rauschen Ende der 20er Jahre des vorherigen Jahrhunderts.

zeigt jedoch bei Raumtemperatur erst im THz-Bereich eine größere Abweichung von einem  $wei\beta en$  Spektrum.

- **Rosa Rauschen** oder 1/f-Rauschen entsteht beispielsweise an der Oberfläche von Halbleitern durch die Fluktuation von Ladungsträgern. Es zeichnet sich dadurch aus, dass der Rauschlevel nahezu proportional zu 1/f verläuft, also vor allem bei niedrigen Frequenzen höhere Beiträge aufweist. So wird das Rauschen im Bereich von einigen MHz zwar durch das thermische Rauschen dominiert, jedoch liefert, je nach verwendeten Bauelementen unterhalb einiger 100 Hz (wie etwa im Niederfrequenzteil des cw-NMR-Moduls) auch diese Rauschquelle einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag.
- **Empfangsrauschen** wird in der Hochfrequenztechnik durch Antenneneffekte der elektronischen Schaltung sowie der Zuleitungen hervorgerufen. Hierbei wird Energie aus dem elektromagnetischen Feld am Empfängerort aufgenommen. Hierfür sind unter anderem statistische Vorgänge in der Atmosphäre verantwortlich. Jedoch können diese Effekte auch durch Störquellen in der Umgebung verursacht werden. Beispielsweise seien hier viele elektrische Geräte genannt, welche als Störquelle für ein Störsignal bei 50 Hz, hervorgerufen durch die Netzfrequenz, angesehen werden können.

Neben diesen existieren weitere Rauschformen, die jedoch für die in dieser Arbeit dargestellten Belange von untergeordneter Bedeutung sind.

Für elektronische Bauteile wird häufig zudem eine sogenannte *noise figure* angegeben, welche im Wesentlichen den zusätzlich eingebrachten Rauschbeitrag in Form von weißem Rauschen zum Signal wiedergibt.

## C Gehäuse des neuen cw-NMR-Moduls

Zum Schutz der entwickelten Schaltung vor mechanischen Belastungen und zur Abschirmung von externen und internen Störsignalen wurde für das neue cw-NMR-Modul sowie für die Varicap-Box Metallgehäuse entwickelt. Die äußeren Dimensionen der Gehäuse betragen dabei ohne Berücksichtigung der diversen Anschlüsse  $271mm \times 115mm \times 34mm$  für des cw-NMR-Modul beziehungsweise  $57mm \times 40mm \times 24mm$  für die Varicap-Box.

In den nachfolgenden Abbildungen sind die technischen Zeichnungen der unterschiedlichen Bestandteile der jeweiligen Box dargestellt. Zur Abschirmung von Störsignalen und zur thermischen Stabilisierung der Systeme empfiehlt es sich dabei, die Gehäuse aus massiven Metallplatten herzustellen. So wurden die bisherigen Boxen von der Fakultätswerkstatt aus Messingplatte gefertigt. Prinzipiell kann aber auch auf andere Metalle, wie etwa das günstigere und leichtere Aluminium zurückgegriffen werden.



**Abbildung C.1:** Vorderseite des NMR-Moduls; Neben den drei Hochfrequenz-Ein- beziehungsweise Ausgängen findet sich eine zusätzliche Bohrung für einen QLA-Anschluss zur Ansteuerung der Varicap-Box. Zudem können die Stecker über Gewindestifte mit dem Gehäuse fixiert werden, wodurch die mechanische Belastung auf die Platine während des Aufbaus verringert wird.



**Abbildung C.2:** Die Rückseite des cw-NMR-Moduls weist lediglich einen Aussparung für den D-Sub25-Stecker zur Spannungsversorgung und zum Herausführen der Dioden- und BRM-Signale auf.



#### (a) Seitenteil ohne Durchführung für das Phasenkabel.



(b) Seitenteil mit Durchführung für das Phasenkabel.

**Abbildung C.3:** Neben der Führungsschiene für die Leiterplatine finden sich in einem der beiden Seitenteile zusätzliche Bohrung zum herausführen des Phasenkabelanschlusses. Die Fixierung dieser Elemente wird, wie bereits bei der Frontplatte, durch Gewindestifte gewährleistet.





Abbildung C.4: Übersichtszeichnung der Grundplatte. Diese ist in doppelter Ausführung, einmal für den Deckel, einmal für den Boden, anzufertigen.



(c) Längster Steg, Länge = 137mm

entsprechend der nachfolgenden Abbildungen auf die Grundplatte aus Abbildung C.4 zu montieren sind. Neben den hier dargestellten Stegen der Höhe=6,7mm sind zusätzliche Stege der Höhe=21,5 mm anzufertigen, bei denen die sonstigen Maße über-



(b) Montierte Deckelplatte der NMR-Box.

**Abbildung C.6:** Technische Zeichnung der montierten Grundplatten, die den Boden beziehungsweise den Deckel der NMR-Box bilden. Boden und Deckel dienen sowohl der Abschirmung vor äußeren Störsignalen, als auch der inneren Abschirmung der unterschiedlichen Bereiche.





(a) Vorderseite der Varicap-Box mit den beiden Durchführungen für die SMA-Verbinder zum anschluss an das cw-NMR-Modul.



(b) *Rückseite* der Varicap-Box mit der Durchführung für den SMA-Verbinder zum Anschluss der NMR-Spule.





(c) Seiteteil 1 (8mm Platte, Bohrungen mit M2,5-Gewinde)

-es fehlen: 2×2 Bohrungen (oben/unten) mit M2.5-Gewinde zum fixieren der Deckel.



(d) Seiteteil 2 mit Durchführung für den Varicap-QLA-Anschluss (8mm Messing-Platte, Bohrungen mit M2,5-Gewinde)

-es fehlen: 2×2 Bohrungen (oben/unten) mit M2.5-Gewinde zum fixieren der Deckel.

(e) Deckel- und Bodenplatte der Varicap-Box (2mal zu fertigen)

-es fehlen: 4 Bohrungen für M2,5-Schrauben mit Senkkopf zum fixieren in den Seiten (Position beliebig!)

**Abbildung C.7:** Technische Zeichnungen zur Anfertigung des Gehäuses der Varicap-Box. Wenn nicht anders angegeben, sind die Bauteile aus 2mm dickem Blech zu fertigen

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Orientierung des Spins im externen Feld
2.2	Magnetisches Bahnmoment des Elektrons
2.3	Larmorpräzession
2.4	Zeeman-Aufspaltung für Spin- $\frac{1}{2}$ - und Spin-1-Teilchen
2.5	TE-Polarisation
2.6	Verbotene Übergänge des SSE
2.7	Schematische Darstellung des Solid State Effekts
2.8	Frequenzkurve des well-resolved Solid State Effekts
2.9	Frequenzkurve des differential Solid State Effekts
2.10	Die elektronischen Niveaus im EST-Bild
2.11	Relaxationsprozesse der Spin-Phonon-Wechselwirkung
3.1	Schematische Darstellung eines NMR-Experiments
3.2	Induzierte Übergänge während der NMR-Spektroskopie 26
3.3	Magnetische Momente und Magnetisierung
3.4	Betrachtungen zum oszillierenden Hochfrequenzfeld
3.5	Effektives Magnetfeld im rotierenden Koordinatensystem
3.6	Darstellung von Absorptions- und Dispersionsanteil
3.7	Anregungsspektrum eines Hochfrequenzpulses
3.8	Absorptionsspektren der gepulsten NMR bei verschiedenen Übergangszeiten 37
4.1	Konstantstrom-Schwingkreis und Parabelkurve
4.2	Signaldetektion mittels BRM 43
4.3	Schemazeichnung Liverpool-NMR
4.4	Varicap-Box
4.5	Schematische Darstellung des entwickelten cw-NMR-Moduls
4.6	Layout der Leiterplatine des neuen cw-NMR-Moduls
4.7	Schaltplan cw-NMR-Modul
4.8	Frequenzabhängige Verstärkung/Abschwächung des Niederfrequenzteils 53
4.9	Das Stecker-Layout des neuen cw-NMR-Moduls
4.10	Foto von neuen cw-NMR-Boxen
4.11	cw-NMR-Aufbau
4.12	Abstimmung der Kabellängen
4.14	Signalaufnahme
4.15	Signal nach Signal-Average-Methode
4.16	Frequenzabhängigkeit der Verstärkerketten
4.17	Verstärker-Linearität im Resonanzarm
4.18	Messaufbau zur Ermittlung der cw-NMR-Linearität
4.19	Linearität der BRM-Schaltung 62
4.20	Linearität der Dioden-Schaltung
4.21	Linearität verschiedener Dioden bei 212,6MHz
4.22	Linearität der Dioden SMS7630 und BAT42
4.23	Vergleich von NMR-Spektren der beiden NMR-Systeme
4.24	Enhancement-Faktor für D-Butanol aus R-Verhältnis

4.25	TE-Aufbau von D-Butanol	68
4.26	TE-Signale von D-Butanol	69
4.27	Protonen-NMR-Spektren im thermischen Gleichgewicht	71
4.28	TE-Deuteronenspektrum von strahlendotiertem Lithiumdeuterid	71
4.29	Reaktion des cw-NMR-Moduls auf Bestrahlung	73
~ .		-
5.1	S- und D-Zustand des Deuterons	76
5.2	Strukturformel des Molekuls 1-Butanol- $d_{10}$	78
5.3	Resonanzlinienverschiebung quadrupolverbreiteter Deuteronen-Signale	79
5.4	D-Butanol-Spektrum	81
5.5	Ubergangsintensitaten im D-Butanol-Spektrum	82
5.6	Feldabhängigkeit der Maximalpolarisation verschiedener Proben	84
5.7	Tritylradikal Finland D36	86
5.8	Apparatur zur angepassten Probenpräparation	88
5.9	Messablauf zur $t_{1e}$ -Messung	93
5.10	Temperaturabhängigkeit der elektronschen Spin-Gitter-Relaxationrate $t_{1n}^{-1}$	95
5.11	Vergleich der unterschiedlichen Relaxationsraten bei einem Kelvin	96
5.12	Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsraten	97
5.13	Relaxationsraten $t_{1e}^{-1}$ in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts	98
5.14	Korrigierte Nukleonenrelaxationsraten	99
5.15	Theoretisch erreichbare Maximalpolarisation	100
5.16	Maximalpolarisation in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt	101
5.17	NMR-Spektrum einer D-Butanolprobe mit $P=70\%$	101
5.18	Diskrepanz zwischen Flächen- und Asymmetriemethode	103
5.19	TE-Aufbau während der Messung	104
5.20	Bestimmung des Enhancement-Faktors über die Asymmetriemethode	105
A.1	Der Helium-4-Krvostat CHRISTA	110
A.2	Dampfdruckkurven von Helium-3 und Helium-4	111
A.3	Druckbasierte Temperaturbestimmung	113
0.1		110
C.I	Vorderseite des neuen cw-INMR-Genauses	119
C.2	Ruckseite des neuen cw-NMR-Gehauses	120
C.3	Seitenteile des neuen cw-NMR-Gehauses	121
C.4	Grundplatte für den Deckel/Boden des cw-NMR-Moduls	122
U.5	Stege für die Grundplatte	122
C.6	Grundplatte und Deckel	123
C.7	Technische Zeichnungen zur Varicap-Box	124

# Tabellenverzeichnis

2.1	Relevante Teilcheneigenschaften spinbehafteter Teilchen
4.1	Hochfrequenzverstärker des Liverpool-Moduls
4.2	Hochfrequenzverstärker des neuen cw-NMR-Moduls
4.3	Charakteristik des Niederfrequenzteils 53
4.4	Module zur Spannungsvorsorgung des cw-NMR-Moduls
4.5	Fitparameter der BRM-Kurvenverläufe
4.6	Fitparameter der Dioden-Kurvenverläufe
4.7	Eigenschaften der untersuchten Dioden
4.8	Fitparameter der Dioden-Kurvenverläufe der Dioden SMS7630 und BAT42 66
4.9	Enhancement-Faktoren der beiden cw-NMR-Module
4.10	Signal/Rausch-Verhältnis der ermittelten TE-Spektren
5.1	Übersicht verschiedener deuterierter Targetmaterialien
5.2	Eigenschaften von 1-Butanol- $d_{10}$
5.3	Maximalpolarisation verschiedener Trityl-dotierter D-Butanol-Proben 85
5.4	Übersicht über die hergestellten D-Butanol-Proben
5.5	Relaxationsparameter der untersuchten Proben
5.6	Ergebnisse der Messungen zur Magnetfeldabhängigkeit
A.1	Übersicht über die verwendeten Mikrowellenquellen

# Literaturverzeichnis

- [AB70] ABRAGAM, A.; BLEANEY, B.: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon Press, 1970
- [Abr61] ABRAGAM, A.; BIRMAN, J. (Hrsg.); EDWARDS, S.F. (Hrsg.); FRIEND, R.H. (Hrsg.);
   SMITH, C.H. L. (Hrsg.); REES, M. (Hrsg.); SHERRINGTON, D. (Hrsg.); VENEZIANO,
   G. (Hrsg.): Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, 1961
- [ABR76] ABRAGAM, A.; BOUFFARD, V.; ROINEL, Y.: Concentration, Relaxation, and Phonon Bottleneck of Paramagnetic Centers: A New Experimental Method of Study. In: *Journal of Magnetic Resonance* 22 (1976), S. 53–63
- [AG78] ABRAGAM, A.; GOLDMAN, M.: Principles of dynamic nuclear polarisation. In: Reports on Progress in Physics 41 (1978), S. 395–467
- [AG82] ABRAGAM, A.; GOLDMAN, M.; KRUMHANSL, J.A. (Hrsg.); MARSHALL, W. (Hrsg.); WILKINSON, D.H. (Hrsg.): Nuclear magnetism: order and disorder. Oxford, 1982
- [Ber15] BERLIN, Alexander: Polarized Solid Ammonia Targets for the COMPASS Experiment at CERN, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2015
- [BHP46] BLOCH, F. ; HANSEN, M. ; PACKARD, M.: Nuclear Induction. In: *Physical Review* 69 (1946), S. 127
- [Bir14] BIROTH, Maik: Konstruktion und Auslese eines aktiven polarisierten Targets für das Crystal Ball-Experiment am Mainzer Mikrotron, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Diplomarbeit, 2014
- [Blo46] BLOCH, F.: Nuclear Induction. In: Physical Review 70 (1946), Oktober, Nr. 7 and 8, S. 460–474
- [BSU71] BORGHINI, M.; SCHFFLER, A.M.; UDO, F.: A Butanol Polarized Deuteron Target. In: Nuclear Instruments & Methods 97 (1971), S. 577–579
- [Bus05] BUSCHERT, Daniel: X-Band-ESR-Spektroskopie polarisierbarer Targetmaterialien bei tiefen Temperaturen, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2005
- [CGH<sup>+</sup>93] COURT, G.R.; GIFFORD, D.W.; HARRISON, P.; HEYES, W.G.; HOULDEN, M.A.: A high precision Q-meter for the measurement of proton polariszation in polarised targets. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 324 (1993), S. 433–440
- [CH98a] COURT, G. R.; HOULDEN, M. A.: Possible Methods to Reduce the size of the background signal in continuous wave Q-meters. In: *Proceedings of the Workshop on* NMR in Polarized Targets, University of Viginia, 1998
- [CH98b] COURT, G.R.; HOULDEN, M. A.: Modelling non-constant current effects for a series tune NMR Q-meter used for Nucleon polarisation measurements. In: Proceedings of the Workshop on NMR in Polarized Targets, University of Virginia, 1998

[Cou80]	COURT, G.R.: Polarisation Measurement with Q-meter. In: COURT, G.R. (Hrsg.); COX, S.F.J. (Hrsg.); CRAGG, D.A. (Hrsg.); NIINIKOSKI, T.O. (Hrsg.): <i>Proceedings</i> of the Second Workshop on Polarised Target Materials, Rutherford and Appleton Laboratories, Oktober 1980
[Cou04]	COURT, G. R.: The development of NMR techniques for high precision measurement of target polarisation. In: <i>Nuclear MInstruments and Methods in Physics Research A</i> 526 (2004) 64-69 (2004)
$[D^+97]$	DULYA, C u. a.: A line-shape analysis for spin-1 NMR signals. In: Nucl.Instrum.Meth. A 398 (1997), Nr. 2-3, S. 109–125. – ISSN 0168–9002
[Dul96]	DULYA, Christpher M.: The Polarization of Deuterons in Butanol and Of Nitrogen Nuclei in Ammonia, University of California, Los Angeles, Diss., 1996
[EH00]	ENSS, Christian ; HUNKLINGER, Siegfried: <i>Tieftemperaturphysik</i> . Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000
[GHH <sup>+</sup> 04]	GOERTZ, S.T. ; HARMSEN, J. ; HECKMANN, J. ; HESS, Ch. ; MEYER, W. ; RADTKE, E. ; REICHERZ, G.: Highest polarizations in deuterated compounds. In: <i>Nuclear</i> <i>Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers,</i> <i>Detectors and Associated Equipment</i> 526 (2004), Nr. 1–2, S. 43 – 52. – Proceedings of the ninth International Workshop on Polarized Solid Targets and Techniques
[GMR02]	GOERTZ, St. ; MEYER, W. ; REICHERZ, G.: Polarized H,D and <sup>3</sup> He Target for Particle Physics Experiments. In: <i>Progress in Particle and Nuclear Physics</i> 49 (2002), S. 403–489
[Gre07]	GREFFRATH, Fabian: Dynamische Nukleonenpolarisation in deuterierter Brenztrau- bensäure, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2007
[GS98]	GROSSE-STOLTENBERG, Markus: Untersuchung der magnetfeldabhängigendynami- schen Kernspin-Polarisation von chemisch dotiertem Butanol, Ruhr-Universität Bo- chum, Diplomarbeit, 1998
[Har86]	HARRIS, Robin K.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Longman Scientific & Technical, 1986
[Har02]	HARMSEN, Jörg: Chemisch dotiertes und elektronenbestrahltes 1-Butanol- $d_{10}$ als polarisiertes Target für teilchenphysikalische Experimente, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2002
[Hau98]	HAUTLE, P.: Detection of small NMR signals. In: Proceedings of the Workshop on NMR in Polarized Targets, University of Virginia, 1998
[Hec04]	HECKMANN, Jörg: Elektronenspinresonanz polarisierbarer Festkörper- Targermaterialien bei 2.5 T, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2004
[Her10]	HERICK, Jonas: Kalibrierung eines gepulsten NMR-System zur Polarisationsbestim- mung von Festkörpertargets, Ruhr-Universität Bochum, Masterarbeit, 2010
$[\mathrm{Hes}05]$	HESS, Christian: Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkör- pertargets, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2005
[Hes09]	HESS, Christian: Messung elektronischer Relaxationszeiten in dynamisch polarisierten Festkörpertargets mittels gepulster NMR, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2009

- [HH74] HILL, J.J.; HILL, D.A.: Simple correction for Q-meter measurement of proton target polarization. In: Nuclear Instruments & Methods 116 (1974), S. 269–274
- [HHB<sup>+</sup>12] HESS, C. ; HERICK, J. ; BERLIN, A. ; MEYER, W. ; REICHERZ, G.: Measurement of electron spin-lattice relaxation times in radical doped butanol samples at 1 K using the NEDOR method. In: Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A 694 (2012), S. 69–77
- [JMAL09] JÓHANNESSON, Haukur ; MACHOLL, Sven ; ARDENKJÆR-LARSEN, Jan Henrik: Dynamic Nuclear Polarization of [1-(13)C]pyruvic acid at 4.6 tesla. In: Journal of Magnetic Resonance 197 (2009), Nr. 2, S. 167–175
- [Kad75] KADANSKY, Volker: Photoproduktion negativer Pionen an eeine polarisierten Neutronentarget, Universität Bonn, Diss., 1975
- [Kam09] KAMMER, Daniel: Aufbau einer gepulsten NMR-Anlage für die Polarisationsuntersuchung an Festkörpertargets, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2009
- [Kau76] KAUL, O.: Entwicklung eines rechnergesteuerten Polarisationsmesßsystems hoher Empfindlichkeit für ein polarisiertes Nukleonentarget, Universität Bonn, Diplomarbeit, 1976
- [Koh11] KOHRI, Hideki: Spin Physics at SPring-8 Recent Results. In: Journal of Physics: Conference Series Bd. 295, 2011
- [KU52] KAMBE, Kenjiro ; USUI, Tenemaru: Temperature Effect on the Paramagnetic Resonance in Crystals. In: *Progress in Theoretical Physics* 8 (1952), Nr. 3, S. 302–316
- [Law77] LAWLESS, W. N.: One-point calibration of Allen-Bradley resistor thermometers, 2-20 K. In: Rev. Sci. Instrum. 48 (1977), Nr. 3, S. 361–362
- [Min] MINI-CIRCUITS<sup>®</sup> (Hrsg.): Datenblatt: Plug-in Frequency Mixer SRA-1+. www.minicircuits.com/pdfs/SRA-1+.pdf: Mini-Circuits<sup>®</sup>. – abgerufen am 14.11.2015
- [MM07] MORTIMER, C.E.; MÜLLER, U.: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie.* 9. Auflage. Thieme, 2007
- [MRB69] MANGO, S.; RUNÓLFSSON, Ö.; BORGHINI, M.: A butanol polarized proton target. In: Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A 72 (1969)
- [o.V] O.V.: Liverpool NMR Module, Q-Meter Fundamentals, and Circuit Testing
- [o.V03] O.V.: Polarized Targets: Bochum breaks deuteron polarization records. In: CERN Courier 43 (2003), September, Nr. 7, S. 7–8
- [Phi08] PHILIPP, Jens J.: Entwicklung einer CW-NMR Apparatur zur Bestimmung der Polarisation in Festkörpertargets, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2008
- [PTP46] PURCELL, E. M.; TORREY, H.C.; POUND, R. V.: Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in Solids. In: *Physical Review* 69 (1946), S. 37
- [Rad03] RADTKE, Eric: Polarisationsuntersucungen an  $\beta^-$ -bestrahltem Wasserstoffdeuterid bei 1°K, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2003
- [Ron99] RONDON, O.A.: Corrections to nucleon spin structure asymmetries measured on nuclear polarized targets. In: *Physical Review C* 60 (1999)

- [Rus85] RUSBY, R. L.: New Vapor Pressure Equations for <sup>4</sup>He and <sup>3</sup>He. In: Journal of Low Temperature Physics 58 (1985), Nr. 1/2, S. 203–205
- [Sch06] SCHIEMANN, Martin: Polarisationsmessungen an mit Trityl-Radikalen dotiertem D-Butanol, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2006
- [Sch10] SCHRAUF, Sebastian: Aufbau eines cw-NMR-Moduls für die Polarisationsmesssung in Festkörpertargets, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 2010
- [Sli90] SLICHTER, Charles P.: *Principles of Magnetic Resonance*. Bd. 1. 3. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990
- [Str11] STRAUSS, Frieder: Grundkurs Hochfrequenztechnik Eine Einführung. Vieweg+Teubner Verlag, 2011
- [SW92] SCHATZ, Günter ; WEIDINGER, Alois: Nukleare Festkörperphysik. 2. Teubner Studienbücher, 1992
- [T<sup>+</sup>90] TRENTALANGE, S. u. a.: Comparison of Polarized Target Materials in Different Magnetic Field. In: High Energy Spin Physics – Volume 2: Workshops, Proceedings of the 9th International Symposium, 1990
- [TN90] TAKALA, S. ; NIINIKOSKI, T.O.: Measurement of Glass Properties and Density of Hydrocarbon Mixtures of Interest in Polarized Targets. In: Proceedings of the 9th International Symposium: High Energy Spin Physics Bd. 2: Workshops, 1990
- [Von13] VONDRACEK, Hendrik: Entwicklung einer HF-Messschaltung zur Polarisationsdetektion, Ruhr-Universität Bochum, Masterarbeit, 2013
- [Wan11] WANG, L.: DNP with trityl radicals in deuterated polyethylene. In: CIULLO, G. (Hrsg.); CONTALBRIGO, M. (Hrsg.); LENISA, P. (Hrsg.): Polarized Sources, Targets and Polarimetry – Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Workshop, World Scientific Publishing Co, Pte. Ltd., 2011 (178-182)
- [Zaw98] ZAWODNY, Thomas: Polarisationsmessungen an TEMPO-dotiertem Butanol bei 1 K, Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit, 1998

# Danksagung

An dieser Stelle sei all jenen gedankt, die mich in den letzten Jahren auf unterschiedlichste Weise unterstützt haben und so zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr. Werner Meyer dafür, dass er es mir ermöglicht hat diese Arbeit anzufertigen, für seine Unterstützung sowie die zahlreichen interessanten Gespräche rund um das Thema »Polarisiertes Target«. Auch danke ich PD Dr. Fritz-Herbert Heinsius dafür, dass er sich dazu bereit erklärt hat, das Korreferat dieser Arbeit zu übernehmen.

Ein großer Dank gilt zudem den Mitarbeitern des Lehrstuhls Experimentalphysik I und hier im speziellen natürlich denen der Arbeitsgruppe »Polarisiertes Target«. So danke ich Dr. Gerhard Reicherz für die vielen fachlichen und außerfachlichen Gespräche sowie die Unterstützung bei zahlreichen Messungen ebenso wie meinem Mitdoktoranden Alexander Berlin.

Zudem bedanke ich mich bei den technischen Mitarbeitern der gesamten Fakultät für die prompte Hilfe bei den unterschiedlichsten Problemen. Besonders hervorheben möchte ich hier Mario Fink, der mich bei Gestaltung der Platine des neuen cw-NMR-Moduls stets mit Rat und Tat zur Seite stand sowie bei Petra Meyer, die mir ihre Unterstützung bei der Erstellung der verschiedenen technischen Zeichnungen hat zukommen lassen.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie, die immer für mich da ist und mich stets unterstützt, sowie meinen Freunden, ohne die das Leben nur halb so schön wäre.

## Lebenslauf

Persönliche Daten Name: Geburtsdatum:	Jonas Herick 22. September 1984
Geburtsort:	Münster
Staatsangehörigkeit:	deutsch
eMail-Adresse:	jonas.herick@rub.de
<b>Promotionsstudium</b> ○ 08/2010	<b>Beginn der Dissertation</b> am Institut für Experimentalphysik I Physik der Hadronen und Kerne Fakultät für Physik und Astronomie Ruhr-Universität Bochum
	Unter der Betreuung von Prof. Dr. Werner Meyer
Studium ○ 06/2010 ○ 10/2007 - 06/2010	Abschluss Master of Science-Studiengang Master-Studiengang, Physik Thema: "Kalibrierung eines gepulsten NMR-Systems zur Polarisa- tionsbestimmung von Festkörpertargets"
	Institut für Experimentalphysik I Physik der Hadronen und Kerne Fakultät für Physik und Astronomie Ruhr-Universität Bochum
$\circ 10/2007$ $\circ 10/2004 - 10/2007$	Abschluss Bachelor of Science-Studiengang Bachelor-Studiengang, Physik Thema: "Aufbau eines F-Praktukum-Versuchs: Lock-In-Verstärker mit computergestützter Signalverarbeitung in LabVIEW"
	Institut für Experimentalphysik I Physik der Hadronen und Kerne Fakultät für Physik und Astronomie Ruhr-Universität Bochum
$\circ \ 10/2004 - 06/2010$	Studium der Physik an der Ruhr-Universität Bochum
$\begin{array}{l} {\bf Schulausbildung} \\ \circ \ 06/2004 \\ \circ \ 08/1995 - \ 06/2004 \\ \circ \ 08/1991 - \ 06/1995 \end{array}$	<b>Allgemeine Hochschulreife</b> Gymnasium Georgianum, Vreden StNorbert-Schule, Vreden
<b>Berufstätigkeit</b> ○ 08/2010 – 07/2015	<b>Wissenschaftlicher Mitarbeiter</b> am Institut für Experimentalphysik I Physik der Hadronen und Kerne Fakultät für Physik und Astronomie Ruhr-Universität Bochum