

# Kernresonanz an abgebremsten polarisierten Protonen

von  
Martin Medebach

Diplomarbeit in Physik  
angefertigt im  
Institut für Strahlen-und Kernphysik

vorgelegt der  
Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität  
Bonn

im Juni 1998

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie alle Zitate kenntlich gemacht habe.

Referent: Prof. Dr. Karl Maier  
Koreferent: Prof. Dr. Peter Herzog

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung .....	4
1 Motivation des Experimentes: Die $\mu SR$ .....	5
2 Ein Exkurs durch die NMR.....	7
2.2. Der Freie Induktionszerfall.....	11
2.3. Die Relaxation.....	13
3 Der Unterschied zwischen unserer und einer herkömmlichen NMR-Messung.....	18
4 Theoretische Abschätzungen. Was passiert während und nach Einschluß in die in die Probe?.....	19
5 Experimenteller Überblick.....	24
5.2. Die Polarisationsquelle.....	26
5.3. Das Polarimeter.....	29
5.4. NMR-Elektronik.....	31
6 Die erste Strahlzeit.....	38
6.2 Die zweite Strahlzeit.....	43
6.3 Die dritte Strahlzeit.....	46
6.4 Erkenntnisse aus den Strahlzeiten.....	49
6.5 Veränderungsmöglichkeiten und mögliche Alternativen.....	50
7 Zusammenfassung.....	53
8 Literaturverzeichnis.....	55

# Einleitung

Die Kernresonanz NMR ist eine etablierte Meßmethode in vielen naturwissenschaftlichen Bereichen. Damit werden z.B. Diffusionsvorgänge in Festkörpern und Flüssigkeiten untersucht. In der Chemie hat die NMR in der Strukturaufklärung ihren Platz.

Protonen NMR als bildgebendes Verfahren ist heute in der Medizinischen Diagnostik nicht mehr wegzudenken. Aufgrund dieser vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten gibt es sehr hochentwickelte Meßapparaturen.

Ein prinzipielles Problem der NMR ist aber die nur mäßige Empfindlichkeit.

So werden, um die Kernresonanz nachweisen zu können, insgesamt mindestens  $10^{18} - 10^{19}$  Protonen gebraucht. Beachtet man die geringe Polarisation von typischerweise  $10^{-6}$  der Kernspins in einem statischen Magnetfeld, das man stets in der NMR braucht, so bleiben immer noch  $10^{12} - 10^{13}$  ausgerichtete Spins übrig.

Die Idee ist es nun polarisierte Protonen extern in die Probe einzuschließen und mit diesen NMR zu betreiben. Dadurch werden insgesamt wesentlich weniger Protonen gebraucht als in der herkömmlichen NMR, nämlich nur  $10^{12} - 10^{13}$  Protonen, da die Polarisation um bis zu sechs Größenordnungen höher ist.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Durchführbarkeit dieser neuen Meßmethode auszutesten, deren Vorbilder die bereits etablierten Methoden Nuklear Magnetische Resonanz NMR und Myon Spin Rotation  $\mu SR$  sind.

In den ersten drei Strahlzeiten konnten schon einige Erkenntnisse gewonnen werden. Dennoch, wenn diese neue Methode einmal funktionieren sollte, könnte sie eine gute Ergänzung zu bereits vorhandenen Meßmethoden sein.

Man könnte mit ihr zum Beispiel Proben untersuchen, die keine Wasserstoffkerne enthalten und mit denen man deswegen bisher keine Proton-NMR betreiben konnte.

Außerdem könnte man vielleicht Oberflächen- und Dünnschichten-NMR-Messungen durchführen.

Eine artverwandte Meßmethode ist die  $\mu SR$ . Die extrem wenige Teilchen braucht, aber auch nur auf einer kleinen Zeitskala arbeitet und daher kleine Frequenzverschiebungen wie die chemische Verschiebung nicht messen kann.

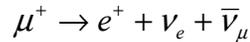
Hier wäre die Beschleuniger-Proton-NMR hilfreich.

## Kapitel 1

### Die Motivation des Experimentes: Die $\mu SR$

Die  $\mu SR$  ist eine Messmethode, die z.B. auch von Chemikern genutzt wird, um die Struktur der Moleküle zu untersuchen.

Eine Möglichkeit  $\mu$ SR zu betreiben ist, das transversal polarisierte Myon in ein homogenes, stationäres Magnetfeld zu schießen, in dem sich auch die zu untersuchende Probe befindet. Der Spin des abgebremsten Myons präzediert um das stationäre Feld  $B_0$ , bis das Myon nach einer mittleren Lebensdauer von  $2,2 \mu\text{s}$  zerfällt:

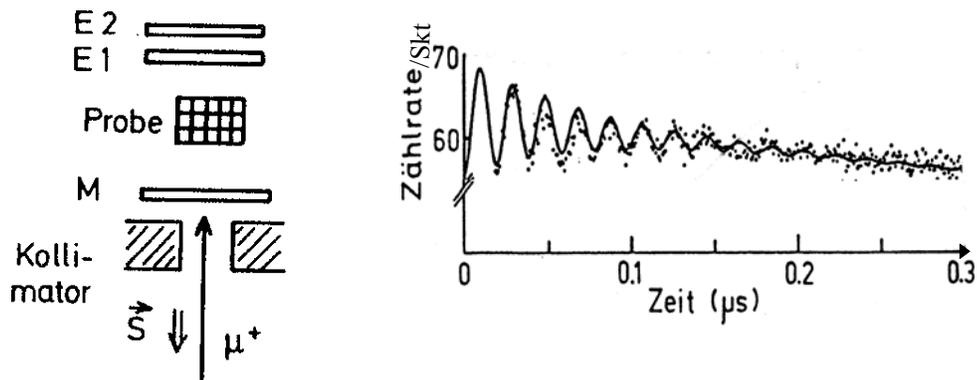


Dieser Zerfall wird durch die schwache Wechselwirkung bestimmt. Durch den asymmetrischen Zerfall des Myons fliegt das Positron mit bevorzugter Richtung parallel zum Myonspin weg. Es kann durch Nachweis des Positrons auf die Spinrichtung des Myons geschlossen werden.

Mit zwei Detektoren, einen am Eingang, um das Myon nachzuweisen, den anderen als Nachweis des Positrons, kann man die Lebensdauer des Myons messen. Die Position des Nachweisdetektors bestimmt dabei die meßbare Stellung des Myonspins.

Durch Wiederholung der Messung erhält man eine Häufigkeitsverteilung der Lebensdauer.

Die resultierende Kurve zeigt sowohl den exponentiellen Abfall der  $e^+$ -Intensität, als auch eine sinusförmige Modulation aufgrund der Spinpräzession:



**Bild 1.** Links ist eine Meßapparatur zu sehen. M ist der Myonzähler und E1 und E2 sind die Nachweisdetektoren des Positrons. Rechts ist ein Transversal-Feld  $\mu$ SR Zeit Histogramm dargestellt. In diesem Fall wurde eine Eisenprobe verwendet. Das Signal wird durch  $Z\ddot{a}hlrate \approx \exp(-t/\tau) \cos(\omega t + \varphi)$  beschrieben, wobei  $\tau$  die Dämpfung und  $\omega$  die Rotationsfrequenz ist.

Im Unterschied zur  $\mu$ SR sind unsere Projektile polarisierte Protonen, die wir ebenfalls in eine im Magneten befindliche Probe schossen und das von uns erhoffte Signal der Spinpräzession wurde versucht mit Hilfe einer NMR-Apparatur nachzuweisen.

Welche Vorteile haben wir von dieser neuen Methode erwartet?

Ein trivialer, aber dennoch entscheidender Vorteil des Protons ist seine Stabilität.

Damit ist die Messzeit nicht mehr auf wenige Mikrosekunden beschränkt, wodurch

man schwach gedämpfte Signale und deren Relaxationszeiten besser untersuchen kann. Die längere Messzeit hat auch ein besseres Auflösungsvermögen zur Folge. Man könnte Linien unterscheiden, deren Frequenzabstand im Sub-kHz-Bereich liegt .

Das Myon und das Myonium ( $\mu^+ \mu^-$ ), das sich in der Probe bilden kann, verhalten sich chemisch sehr ähnlich wie das Proton und der atomare Wasserstoff, was ein Vergleich mit Wasserstoff zeigt:

	Myon	Proton
Masse ( $m_e$ )	206,9	1836,15
Spin	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Gyromagn. Verhältnis $\gamma$ ( $\text{rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$ )	$8,5 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^8 = 2\pi \cdot 42,53 \frac{\text{MHz}}{T}$
Ladung	+1e	+1e
	Myonium	Wasserstoff
reduz.elekt. Masse ( $m_e$ )	0,995	0,999
Grundzu- standsradius ( $\text{\AA}$ )	0,531	0,529
Grundzu- standsenergie (eV)	-13,54	-13,598
Hyperfeinfreq.(GHz)	4,46	1,42

Diese Analogie ist zwar sehr nützlich, bedeutet aber nicht, daß die  $\mu\text{SR}$  durch unsere Methode überflüssig werden würde. Denn die beiden Meßmethoden  $\mu\text{SR}$  und NMR haben grundverschiedene Zielsetzungen. Während die  $\mu\text{SR}$  Radikale in Flüssigkeiten und paramagnetische Defekte in Festkörpern untersucht, wird die NMR genutzt um chemische Verschiebungen zu studieren.

Die chemische Verschiebung der Lamorfrequenz erfolgt immer dann, wenn das Proton in einem Molekül sitzt und die diamagnetische Elektronenhülle das Feld, um das der Protonspin präzediert, abschirmt.

In dieser Hinsicht sind  $\mu SR$  und NMR komplementär. Denn mit der  $\mu SR$  kann man wegen der zu geringen Frequenzauflösung keine chemischen Verschiebungen der Larmorfrequenz des Myons messen, während man mit der herkömmlichen NMR keine chemischen Reaktionen untersuchen kann, die im Sub-Mikrosekundenbereich ablaufen. Und auch mit unserer Methode konnten wir nur das sogenannte diamagnetische Signal, das ist das Signal des ungekoppelten Protons, untersuchen, weil wir diamagnetische Flüssigkeiten verwendet haben. Das sind Flüssigkeiten, die keine Radikale enthalten.

Bei unserer Methode treten im Gegensatz zur  $\mu SR$  folgende Schwierigkeiten auf:

Durch das ungünstige Massenverhältnis entstehen beim Einschuss des Protons in die Probe mehr Strahlungsschäden (insbes. Bildung von Radikalen und freien Elektronen, die von Protonen eingefangen werden).

Ausserdem brauchen wir einen größeren Strahlstrom ( $\approx 10^{12}/s$ ), um die Empfindlichkeitsgrenze der NMR-Apparatur überschreiten zu können, was zusätzlich das Problem der Probenerwärmung aufwirft.

Die  $\mu SR$  kommt dagegen mit nur  $10^6$  Muonen pro Sekunde aus.

## Kapitel 2

### Ein Exkurs durch die NMR

Zuerst soll ein kurzer Überblick gegeben werden:

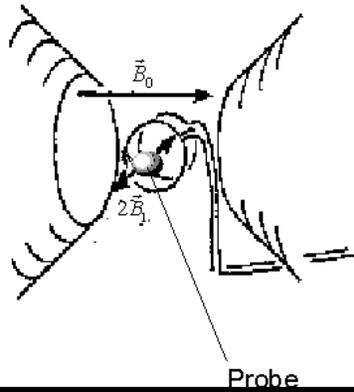
In der NMR werden Resonanzsignale, die von den Kernspins der Atome in der Probe hervorgerufen werden, gemessen. Dazu braucht man stets ein stationäres, homogenes Magnetfeld, entlang dessen sich die Kernspins der Atome ausrichten können.

Die Spins werden nicht alle das energieärmere Energieniveau in Richtung des Feldes bevölkern können. Denn das sogenannte Spinsystem ist nicht unabhängig von anderen thermischen Energiereservoirs wie zum Beispiel Translationen, Rotationen und auch Schwingungen der Atome und Moleküle der Probe. Es ist daher ein Energiefluß zwischen dem Spinsystem und diesen Energiereservoirs möglich, wodurch sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen ihnen einstellt.

In diesem thermischen Gleichgewicht stellt sich ein Besetzungsverhältnis der Spinenergieniveaus ein, das durch den Boltzmannfaktor beschrieben wird.

Bei Zimmertemperatur und einem Feld von  $B_0 = 1T$  liegt dieses Verhältnis sehr nahe bei eins.

Die Messung der durch den Besetzungsunterschied hervorgerufene makroskopische Magnetisierung ist das Ziel der NMR-Methode. Dies gelingt zum Beispiel, indem man um die Probe eine Hochfrequenzspule wickelt und durch Einstrahlung eines HF-Pulses die Magnetisierung vom  $B_0$ -Feld wegdreht.

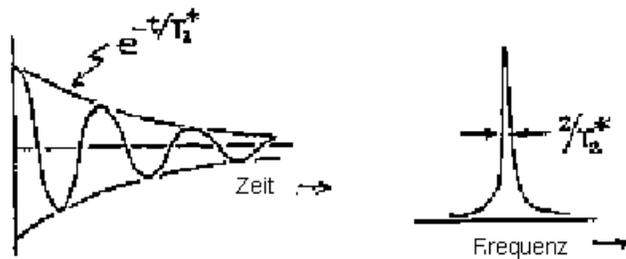


**Bild 2.** Ein typischer NMR-Aufbau. Im homogenen Bereich einer Spule befindet sich die Probe und diese wiederum ist so in ein homogenes, stationäres Feld  $B_0$  plaziert, daß das Feld  $B_1$  der Spule senkrecht auf  $B_0$  steht.

Die in Bild 2 dargestellte Spule wird für beides, Senden und Empfangen von HF-Signalen, eingesetzt. Der gesendete HF-Puls soll die Kernmomente in der Probe aus der Richtung des  $B_0$ -Feldes (die z-Achse) um  $90^\circ$  in die x-y-Ebene drehen.

Dort rotieren sie mit ihrer Larmorfrequenz, wodurch sich der Fluß in der Spule sinusförmig ändert und eine Spannung in der Spule induziert.

Das Signal nimmt aufgrund von Relaxationsprozessen exponentiell ab, die Relaxationszeit heißt  $T_2^*$ . Durch Fouriertransformation gewinnt man das im Induktionszerfall enthaltene Spektrum:



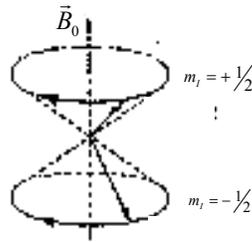
**Bild3.** Ein NMR-Signal und sein durch Fouriertransformation gewonnenes Frequenzspektrum.  $T_2^*$  ist die Relaxationszeit des freien Induktionszerfalls.

Dies soll im folgenden näher erläutert werden.

Die Protonen, die in unserer Probe vorhanden sind, haben das magnetische Moment:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I} \hbar$$

Im homogenen, stationären Feld  $B_0$  besitzen sie die Energie  $E = -\vec{\mu} \vec{B}_0$ , wodurch sich ihre entarteten Spinniveaus gemäß dem Zeeman-Effekt aufspalten.



**Bild4.** Präzession auf Kegelmänteln um  $\vec{B}_0$ . Dadurch kommt es zu einer Energieaufspaltung von  $\Delta E = -2\vec{\mu}\vec{B}_0$

In einer makroskopischen Probe mit z.B.  $10^{23}$  Protonen können nicht alle Spins den energetisch tieferen Zustand in Richtung des Feldes bevölkern. Dies verhindert die thermische Bewegung der Moleküle und Atome. Tatsächlich bestimmt der Boltzmannfaktor

$$\frac{N_{up}}{N_{down}} = \exp\left(-\frac{2\mu B_0}{kT}\right)$$

das Besetzungsverhältnis. Bei z.B. einer Temperatur  $T=300K$  und einem Feld von  $B=1T$  findet man das Besetzungsverhältnis sehr nahe bei eins ist, das entspricht einer Polarisation

$$\frac{N_{up} - N_{down}}{N_{up} + N_{down}} = \frac{\exp\left(-\frac{2\mu B_0}{kT}\right) - 1}{\exp\left(-\frac{2\mu B_0}{kT}\right) + 1} \approx 10^{-6}.$$

In einem äußeren Feld egalieren sich die Momente der einzelnen Protonen nicht mehr, sondern bilden eine makroskopische Magnetisierung  $M$  entlang z-Achse gemäß des thermischen Gleichgewichts.

Nach dem Curie-Gesetz gilt:

$$M = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)B_0}{3kT} \quad (N: \text{Anzahl der Protonen})$$

Die Magnetisierung präzediert mit der Lamorfrequenz  $\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$  um das Feld  $B_0$ .

Dies kann ausgedrückt werden durch:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma\vec{B}_0 \quad (1)$$

Durch das Anlegen eines Wechselfeldes  $B_1$  der Frequenz  $\omega_1 = \gamma B_1$  an die Spule, wird die Magnetisierung in die xy-Ebene gedreht.

Eine anschauliche Erklärung ergibt sich im rotierenden Bezugssystem:

Man denke sich ein Bezugssystem, das mit der Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  um die z-Achse rotiert. Dabei kann der Drehsinn so gewählt werden, daß die Magnetisierung in diesem System langsamer präzediert.

Für die Änderung der Magnetisierung in diesem Bezugssystem folgt:

$$\frac{\delta \vec{M}}{\delta t} = \frac{d\vec{M}}{dt} - \vec{\Omega} \times \vec{M}$$

Daher wirkt, gemäß Gleichung (1), in diesem System ein kleineres effektives Magnetfeld:

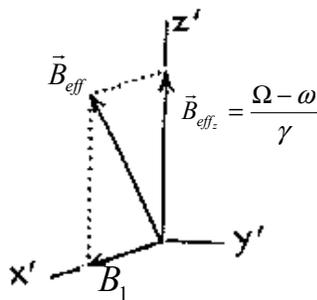
$$\frac{\delta \vec{M}}{\delta t} = \vec{M} \times \gamma \left( \vec{B}_0 + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \right)$$

Das effektives Feld bezeichnet man mit:

$$B_e = B_0 + \frac{\Omega}{\gamma}$$

Das eingestrahlte, linear oszillierende Magnetfeld  $2B_1 \vec{e}_x \cos(\Omega t)$  [ $\vec{e}_x$  ist im übrigen der Einheitsvektor in x-Richtung], dessen Frequenz diesmal in der Nähe der Larmorfrequenz liege, kann in zwei entgegengesetzt rotierende, zirkuläre Komponenten vom Betrag  $B_1$  zerlegt werden, wobei die Komponente, die sich entgegen dem rotierenden Bezugssystem dreht, vernachlässigt werden kann

Die andere Komponente legt man z.B. auf die x-Achse des mitrotierenden Koordinatensystems. Dazu muß die Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  des Bezugssystems gleich derjenigen der Feldkomponente gewählt werden.

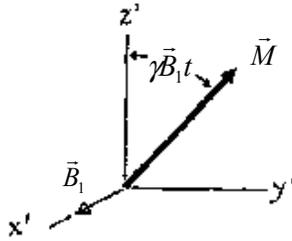


**Bild5.** Mitrotierendes Koordinatensystem. Noch ist  $\Omega \neq \omega_0$ .

Für  $\Omega \neq \omega_0$ , bleibt eine endliche Feldkomponente in z-Richtung übrig, um die die Magnetisierung ebenfalls präzediert.

Durch Variieren von  $B_0$  kann aber die z-Komponente der Winkelgeschwindigkeit der Magnetisierung im rotierenden Bezugssystem aufgehoben werden, wenn gilt:  $\omega_0 = -\gamma B_0 = \Omega$ .

Es bleibt dann keine z-Komponente des effektiven Magnetfeldes mehr übrig und die Magnetisierung muß mit der Larmorfrequenz  $\bar{\omega}_1 = -\gamma\bar{B}_1$  um  $B_1$  präzedieren.



**Bild6.**  $\vec{M}$  präzediert um  $\vec{B}_1$  mit der Larmorfrequenz  $\omega_1 = \gamma B_1$ .  
 $B_{eff_z}$  ist wegen  $\omega_0 = \Omega$  Null.

Da  $B_1$  eine wesentlich kleinere Amplitude als  $B_0$  hat, ist auch die Rotation  $\omega_1$  langsamer.

Um die Magnetisierung um  $90^\circ$  in die x-y-Ebene zu drehen, muß für den HF-Puls  $B_1$

gelten:  $\frac{\pi}{2} = \gamma B_1 \tau$  ;  $\tau$  ist die zeitliche Länge des  $90^\circ$ -Pulses.

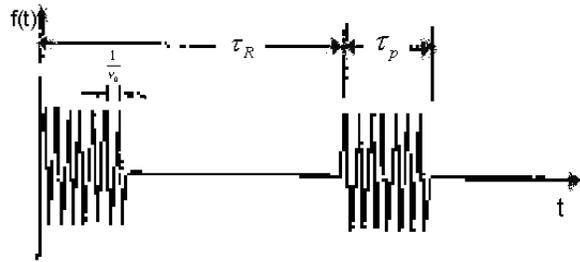
Damit ist die Länge des  $90^\circ$ -Pulses übrigens unabhängig von der Resonanzfrequenz  $\omega_0 = \gamma B_0$  des HF-Signals.

## 2.2 Der Freie Induktionszerfall

Es gibt zwei grundlegende Methoden der NMR.

In der ersten Methode wird ein  $B_1$ -Hochfrequenzfeld kontinuierlich mit einer Frequenz  $\omega$  eingestrahlt, und durch Variation von  $B_0$  oder  $\omega$  die Resonanzbedingung  $\omega_0 = \gamma B_0$  gesucht. Diese kann z.B. durch den Leistungsverbrauch in der Spule nachgewiesen werden. Diese cw-Methode (cw=continuous wave) ist aber sehr zeitaufwendig. Dies gilt insbesondere, wenn mehrere Resonanzlinien in der Probe vorkommen.

Die zweite Methode, genannt FID = fast induction decay, wurde im vorigen Abschnitt bereits grob beschrieben und ist die von uns verwendete Methode. Im Unterschied zur cw-Methode wird jetzt das, an die Spule gelegte, HF-Signal gepulst.



**Bild7.** Darstellung eines Pulses der Dauer  $\tau_p$ , der nach der Repititionszeit  $\tau_R$  wiederholt wird.

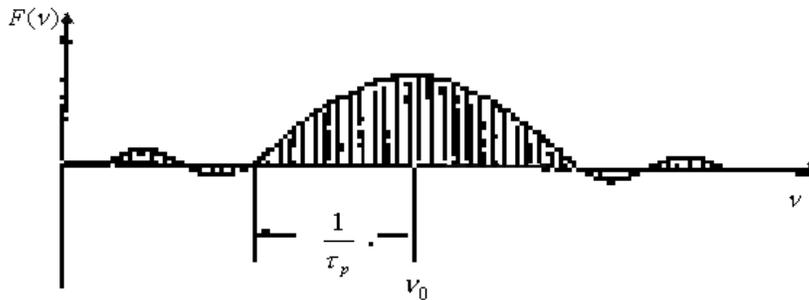
Der Puls enthält eine Trägerfrequenz  $\omega$ , die aber nicht genau der Lamorfrequenz entspricht, sondern etwas daneben liegt, weil sie zugleich die Funktion einer Referenzfrequenz hat, mit der die empfangenen Signale verglichen werden.

Sie bestimmt daher den Frequenznullpunkt.

Die Dauer des Pulses  $\tau$  und die Amplitude  $B_1$  müssen auf den  $90^\circ$ -Puls abgestimmt sein.

Obwohl die Trägerfrequenz die Resonanzbedingung nicht erfüllt, drehen die Spins um  $90^\circ$ , das liegt an dem im Puls enthaltenen Frequenzspektrum.

Die Fouriertransformierte des Pulses ist die sinc-Funktion  $\text{sinc}(\nu\tau) = \frac{\sin(\nu\tau)}{\nu\tau}$ .



**Bild8.** Die Fouriertransformierte eines Pulses.  
Die erste Nullstelle ist bei  $\pm \frac{1}{\tau_p}$ . Die Mittenfrequenz ist  $\nu_0$ .

Ein Puls der Länge  $\tau_p$  enthält also eine Frequenzbreite  $\Delta\nu = \frac{2}{\tau_p}$  um die Trägerfrequenz

$\omega$ .

Sind mehrere Linien vorhanden, so muß die Frequenzbandbreite des Pulses nur größer sein als der maximale Abstand der Linien.

Der aufgenommene FID stellt dann eine Überlagerung aller Linien dar, die alle mit der selben Phase beginnen. Durch Fouriertransformation erhält man die Resonanzfrequenzen der Linien.

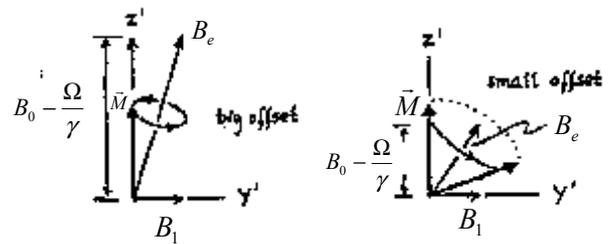
Der Länge des  $90^\circ$ -Pulses sind Grenzen gesetzt.

Bei einem zu langen Puls, wird die Resonanzlinie irgendwann außerhalb der Frequenzbandbreite liegen. Die hier noch vorhandenen Feldanteile sind zu schwach, um die Magnetisierung während der Pulsdauer weit zu drehen.

Statt dies mit Hilfe des Frequenzspektrums zu erklären, kann man genausogut das rotierende Bezugssystem heranziehen, in dem das  $B_1$ -Feld auf der x-Achse ruht. Hier hat das effektive Magnetfeld  $B_{eff}$  eine nicht verschwindende z-Komponente, weil die Trägerfrequenz des HF-Pulses  $\Omega$  ungleich der Larmorfrequenz der Magnetisierung  $\omega_0$  ist.

Ein sehr langer  $90^\circ$ -Puls entspricht einem schwachen Feld  $B_1$ . Ist zudem die z-Komponente des effektiven Magnetfeldes  $B_{eff_z} = \Omega - \omega_0/\gamma$  groß, so liegt  $B_{eff}$  fast in Richtung der z-Achse.

Um dieses  $B_{eff}$  präzediert die Magnetisierung  $M$ , die sich ursprünglich in Richtung der z-Achse befand, und wird daher die xy-Ebene nie erreichen.



**Bild9.** Die Abhängigkeit der Magnetisierung von der  $B_{eff_z}$ -Komponente.

Beim Einstellen der NMR-Apparatur ist folgendes von Bedeutung und weist ausserdem zum nächsten Kapitel Relaxation hin:

Betrachtet man hohe Pulsraten, wobei hoch bedeutet, daß der nächste Puls bereits kommt, bevor die meisten Spins zur z-Achse relaxieren konnten, so hat auch dies Auswirkungen auf die Signalstärke:

Die Spins werden, bevor der nächste Puls kommt, relaxieren, in dem sie in der x-y-Ebene außer Phase laufen und zur z-Richtung zurückfallen.

Der neue Puls klappt die Spins, die in der Ebene zurückgeblieben sind, in neue Richtungen und setzt die wenigen in Richtung  $B_0$  relaxierten auf die y-Achse. Dies hat zur Folge, daß das Signal wesentlich an Amplitude verliert, im Vergleich zu einem, das mit einem Pulsabstand größer als der Relaxationszeit aufgenommen wurde.

## 2.3. Die Relaxation

### Spin-Gitter Relaxation

Die Zielsetzung unseres Versuches war das Finden des Induktionssignals sehr weniger Protonen. Relaxationszeiten interessierten uns nur insofern, daß sie für unsere Proben im Sekundenbereich liegen sollten. Als Nachweis hierfür wurden Erkenntnisse aus der  $\mu$ SR herangezogen.

Die Relaxation an sich hatte bei unseren Versuchen sehr wohl eine Bedeutung. Deswegen wird sie hier diskutiert.

Die für uns relevante Relaxationsart ist die Spin-Gitter-Relaxation, unter der man folgendes versteht:

Wird eine wasserstoffhaltige Substanz in ein homogenes, statisches Magnetfeld gebracht, so stellt sich die makroskopische Magnetisierung der Probe nicht spontan ein. Die benötigte

Zeit nennt man Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ . Diese Relaxation ist also mit dem Umklappen der Spins in die Feldrichtung  $B_0$  verbunden, was eine Energieänderung  $E = 2\mu B_0$  bedeutet.

Diese Energie wird an andere Freiheitsgrade in der Umgebung des Kerns abgegeben. Es sind dies Reservoirs thermischer Energie wie Translationen, Vibrationen oder Rotationen der Moleküle, kurz das Gitter. Dazu muß stets ein Mechanismus vorhanden sein, der die Verbindung zwischen Spinsystem und Gitter herstellt. Von diesem hängt die Dauer der Relaxation ab.

Die Energieabgabe unter spontaner Emission ist sehr unwahrscheinlich im Hochfrequenzbereich, weil sie proportional zu  $\nu^3$  ist.

Die Übergänge müssen daher alle stimuliert sein. Das Prinzip ist dabei dasselbe, das in der NMR angewendet wird, um die Spins zu drehen.

Die für uns interessanten Mechanismen hängen von der Translationsbewegung der Moleküle ab. Dies sind die paramagnetische Relaxation und die Dipol-Dipol-Relaxation. Beide gehören zu den Spin-Gitter-Relaxationsarten.

In beiden Fällen befindet sich der betrachtete Kernspin mit magnetischem Moment  $\vec{m}_1$  im Feld anderer Dipole. Als Beispiel betrachte man das Feld eines Dipols  $\vec{m}_2$

$$\vec{B}_{Dipol} = \frac{3(\vec{m}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{m}_2}{r^3}.$$

Die anisotropische Wechselwirkungsenergie  $E = -\vec{m}_1 \cdot \vec{B}_{Dipol}$  ist durch die zufällige Bewegung der Moleküle in der Flüssigkeit nicht mehr konstant, sondern hängt von der Zeit ab.

Die Feldkomponente mit der Larmorfrequenz  $\omega_0$ , die in der x-y-Ebene senkrecht zum Kernspin liegt, kann den Übergang zur z-Achse bewirken.

Beachtet man aber das Prinzip „Actio=Reactio“, so müßten sich die Spins beider Wechselwirkungs-Partner gegenphasig drehen und es würde keine Energie in das Gitter abgegeben werden.

Um zu verstehen, wie die Wechselwirkungs-Energie das Spinsystem in Richtung Gitter verläßt, betrachte man die Zeitabhängigkeit des Gesamtspins  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$  nur unter dem Einfluß des Hamiltonoperators der Dipol-Dipol-Wechselwirkung  $H_{Dipol}$ :

$$H_{Dipol} = \frac{(\vec{S}_1 \cdot \vec{r})(\vec{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}_1 \vec{S}_2}{r^3} \Rightarrow \frac{d}{dt} \langle \vec{S} \rangle = \frac{i}{\hbar} [H, \vec{S}]$$

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = i\gamma_1\gamma_2\hbar^2 \left[ \frac{(\vec{S}_1 \cdot \vec{r})(\vec{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}_1 \vec{S}_2}{r^3}, \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \right]$$

$$\begin{aligned}
&= i\gamma_1\gamma_2\hbar^2 \left[ \frac{(\vec{S}_1 \cdot \vec{r})(\vec{S}_2 \cdot \vec{r})}{r\bar{S}}, \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \right] \\
&= i\gamma_1\gamma_2\hbar^2 \frac{(\vec{S}_1 \cdot \vec{r})[\vec{S}_2 \cdot \vec{r}, \vec{S}_2] + [\vec{S}_1 \cdot \vec{r}, \vec{S}_1](\vec{S}_2 \cdot \vec{r})}{r\bar{S}} \\
&= i\gamma_1\gamma_2\hbar^2 \frac{(\vec{S}_1 \cdot \vec{r})(\vec{r} \times \vec{S}_2) + (\vec{S}_2 \cdot \vec{r})(\vec{r} \times \vec{S}_1)}{r\bar{S}}
\end{aligned}$$

Dies ist bei entsprechenden örtlichen Anordnungen ungleich Null. Daher verändert sich  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$  zeitlich aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Da der Gesamtdrehimpuls eine Erhaltungsgröße ist, muß ein Drehmoment auf das Gitter wirken, was die Verbindung zwischen Spinsystem und Gitter darstellt.

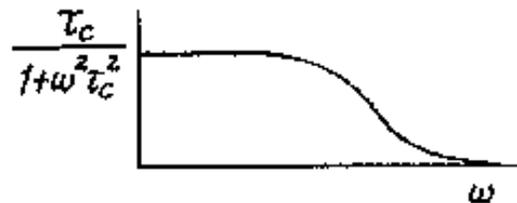
Man definiert nun eine Korrelationszeit  $\tau_c$ , die ein Maß für die Zeit zwischen zwei Feld-Fluktuationen ist.

Sie ist Bestandteil einer Autokorrelationsfunktion, die die Abhängigkeit der Felder  $H(t_0)$  und  $H(t_1)$  untersucht. In dieser Funktion kommt der Term  $\exp(-t/\tau_c)$  vor, der beschreibt, daß die Wahrscheinlichkeit, daß nach der Zeit  $t$  noch keine Fluktuation aufgetreten ist, exponentiell abnimmt.

Die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion beschreibt die Frequenzabhängigkeit der Feldenergie und heißt spektrale Leistungsdichte  $J(\omega)$ .

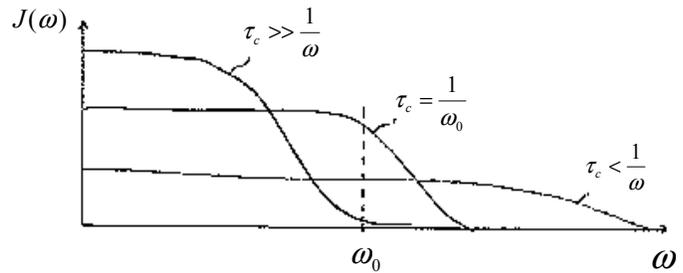
Der Wert der spektralen Leistungsdichte für die Larmorfrequenz des Kernspins ist direkt proportional zur Spin-Gitter-Relaxationsrate  $1/T_1$ .

$J(\omega)$  hat die Form:  $J(\omega) \sim \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$



**Bild10.** Spektrale Leistungsdichte  $J(\omega)$  der Molekülbewegungen.  $\tau_c$  ist die Fluktuationszeit der Moleküle.

$\tau_c$  hängt vom Druck und der Temperatur ab:



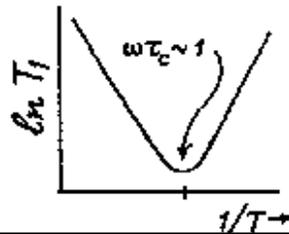
**Bild11.** Ist  $\tau_c \gg 1/\omega$ , dann verschwindet der relaxierende Frequenzbe-

reich des Rauschens.

Ist  $\tau_c < 1/\omega$ , dann ist die Intensität unabhängig von  $\omega$ .

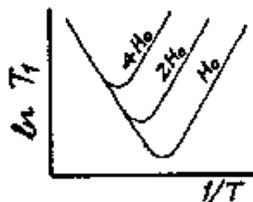
Für  $\tau_c = 1/\omega_0$  erreicht  $J(\omega_0)$  sein Maximum.

Der Flächeninhalt unter den Kurven ist stets gleich. Bei festem  $\omega$  wird  $T_1$  minimal für  $\tau_c = 1/\omega$ :



**Bild12.** Da  $1/T_1 \propto J(\omega_0)$  ist, hat  $T_1$  bei  $\omega_0 \tau_c \approx 1$  ein Minimum. Auf der Abzisse ist die Temperatur T aufgetragen

Wenn also die Fluktuationsrate bei einer bestimmten Temperatur in die Größenordnung der Lamorfrequenz kommt, ist die Relaxationsrate am größten.



**Bild13.** Abhängigkeit von  $T_1$  vom Haltefeld. T ist die Temperatur.

Durch Verstärken des Haltefeldes  $B_0$  kann man die Relaxationszeit, auch im Minimum, erhöhen. Ausserdem verschiebt sich bei wachsendem  $B_0$  das Minimum zu kleineren Temperaturen.

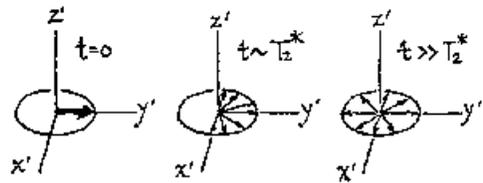
Um diese Magnetfeldabhängigkeit von  $T_1$  nutzen zu können, müßte man allerdings die Probe kühlen, denn ansonsten befindet man sich auf der linken Flanke der Kurve, wo  $T_1$  relativ unabhängig vom Magnetfeld ist.

## Spin-Spin Relaxation

Es gibt noch eine andere Art der Relaxation, die sich von der Spin-Gitter-Relaxation dadurch unterscheidet, daß sie mit dem Gitter keine Energie austauscht.

Sie heißt Spin-Spin-Relaxation  $T_2$  und ist für das Auseinanderlaufen der Spins in der x-y-Ebene verantwortlich.

Die lokalen Felder, in denen die Spins sich befinden, unterscheiden sich leicht. Dasselbe gilt daher auch für die Larmorfrequenzen.



**Bild14.** Das Auseinanderlaufen der Phasen in der x-y Ebene, aufgrund lokaler Feldunterschiede.

In den exponentiellen Abfall des FID gehen nun verschiedene Komponenten ein.

Zum Einen geht Magnetisierung aufgrund von Spin-Gitter-Relaxation  $T_1$  verloren, zum Anderen aufgrund Spin-Spin-Relaxation. Letztendlich gibt es noch die Feldinhomogenität, die ebenfalls für das Ausser-Phase-Laufen der Spins verantwortlich ist.

Für eine Feldinhomogenität  $\Delta B$  innerhalb der Probe, gibt es eine Spannweite  $\gamma\Delta B$  vorkommender Larmorfrequenzen.

Der exponentielle Abfall  $\exp(-t/T_2^*)$  des FID setzt sich zusammen aus:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2} + \gamma\Delta B$$

In Flüssigkeiten sorgt die molekulare Bewegung dafür, daß sich ein Spin nicht sehr lange an einem Ort aufhalten kann.  $\tau_c$  ist in Flüssigkeiten sehr klein.

Die lokalen Feldunterschiede werden also herausgemittelt, so daß nach [1] in Flüssigkeiten  $T_2 = T_1$  gilt.

In Festkörpern gilt dagegen  $T_2 < T_1$ , weil die Fluktuationszeit  $\tau_c$  größer ist.

Insgesamt sind sowohl  $T_1$  als auch  $T_2$  in Flüssigkeiten größer als in Festkörpern, weil man in Flüssigkeiten im Gegensatz zu Festkörpern weit vom Minimum der Relaxationszeit  $T_1 \omega\tau_c \approx 1$  entfernt ist.

Daher sind in Flüssigkeiten die Linien im Frequenzspektrum schmaler und die FID länger, was ein Grund für uns war, flüssige Proben zu verwenden.

Wenn allerdings die Feldinhomogenität über das Probenvolumen zu groß ist, überdeckt sie alle anderen Relaxationen; z.B. sind  $T_1 = T_2 = 1\text{s}$ , so gilt:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{3}{2} \text{ Hz} + 2\pi \cdot 42,53 \frac{\text{MHz}}{\text{T}} \cdot \Delta H_0$$

Daraus folgt, daß  $\Delta B_0 < 10^{-7} \text{ T}$  sein muss, damit  $T_2^*$  nicht wesentlich kleiner als  $T_1$  ist.

## Kapitel 3

### Der Unterschied zwischen unserer und einer herkömmlichen NMR-Messung

Der wesentliche Unterschied ist die um ca. 5 Größenordnungen höhere Polarisation und die kleinere Protonenzahl.

Man kann den Unterschied aber auch über den Begriff der Spintemperatur festmachen. Befindet sich das Spinsystem im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter, so wird die Besetzung der Energieniveaus durch den Boltzmannfaktor  $\exp(-\Delta E/kT)$  beschrieben.

Die hier eingesetzte Temperatur ist sowohl die des Gitters, als auch des Spinsystems. Stört man dieses Gleichgewicht, z.B. durch einen  $90^\circ$ -Puls, so kann der Boltzmannfaktor zur Beschreibung der Besetzungsverhältnisse eingesetzt werden, wenn man eine neue Spintemperatur einführt, die eingesetzt in den Boltzmannfaktor, das richtige Besetzungsverhältnis wiedergibt. Der Boltzmannfaktor beschreibt dann aber keinen Gleichgewichtszustand mehr. Und die Temperatur des Spinsystems weicht von der herkömmlichen Temperatur ab, weil sie negative Werte annehmen kann. Außerdem berücksichtigt sie nach [1] nicht, daß nach dem  $90^\circ$ -Puls die Spins noch in Phase sind.

Nach [1] befindet sich das Spinsystem nach einem  $90^\circ$ -Puls in Sättigung, d.h., beide Energieniveaus sind gleichbesetzt. Das Spinsystem hat Energie aufgenommen, die Spintemperatur ist gestiegen, sie ist jetzt unendlich  $T_s = \infty$ .

Im Gegensatz zu einem üblichen NMR-Experiment wollen wir mit wünschenswerterweise 100% polarisierten Spins arbeiten, d.h., es ist nur ein Energieniveau bevölkert. Die Spins stehen entweder alle in Richtung oder entgegengesetzt zum Feld. Der Unterschied zwischen beiden Möglichkeiten ist nur die  $180^\circ$ -Phasendifferenz, mit der die Magnetisierung nach dem  $90^\circ$ -Puls in der x-y-Ebene rotieren wird.

Damit haben wir ein ultrakaltes Spinsystem, das bei Ausrichtung der magnetischen Momente, in Richtung des Magnetfeldes eine Temperatur  $T_s = 0$  hat, bzw eine negative Temperatur  $T_s = -0$  bei entgegengesetzter Ausrichtung.

Dieses sind natürlich keine Gleichgewichtszustände.

In beiden Fällen erwärmt sich das System und nähert sich mit einer Relaxationszeit  $T_1$  dem Gleichgewichtszustand an.

Daraus ergibt sich, daß die Zeit zum Sammeln der Protonen begrenzt ist, und daß Proben mit langen Relaxationszeiten  $T_1$  benötigt werden.

Dazu mehr im nächsten Kapitel.

## Kapitel 4

### Theoretische Abschätzungen

#### Was passiert während und nach Einschuß in die Probe?

Der polarisierte Protonenstrahl des Bonner Zyklotrons, der bei optimalen Bedingungen 1 $\mu$ A Strom und 70-80% Polarisation erreicht, wird bei unseren Experimenten in einer Flüssigkeit gestoppt, die sich in einem homogenen Magneten befindet.

Warum relaxiert der Spin beim Abbremsvorgang nicht?

Die Protonen werden innerhalb einiger Pikosekunden abgebremst.

Um den Spin merklich zu drehen, bräuchte man fluktuierende Felder der passenden Frequenz mit einer Amplitude, die unrealistisch ist.

Für einen  $\pi/4$ -Puls bräuchte man z.B. ein  $B=20$ kT starkes Feld.

Nach dem Thermalisieren wird der Protonenspin durch das stationäre Feld  $B_0$  in z-Richtung gehalten, bis genug Protonen gesammelt worden sind.

Die aufgesammelte Magnetisierung muß zumindestens die Empfindlichkeitsgrenze der NMR-Apparatur überschreiten.

Wir haben unsere NMR-Apparatur mit Wasserstandards getestet und konnten bei der Probe mit  $10^{13}$  ausgerichteten Spins den FID sehen.

Für einen Strom von 1 $\mu$ A bedeutet dies eine Sammelzeit von mindestens 1s für  $6,3 \cdot 10^{12}$  Protonen.

Ein Unsicherheitsfaktor im Experiment ist die unbekannt Relaxationzeit  $T_1$ .

Die Spinpolarisation kann aber auch aus anderen Gründen verloren gehen.

Aus der  $\mu$ SR weiß man, daß die Myonen nach dem Einschuß in die Probe Elektronen einfangen können. Dasselbe gilt daher für Protonen.

Im Paschen Back Bereich präzedieren die Spins von Proton und Elektron unabhängig voneinander um  $B_0$ , dabei rotiert der Elektronenspin wesentlich schneller als der Protonenspin. Dieser spürt somit im zeitlichen Mittel nur die z-Komponente des Elektronenspins.

In z-Richtung sind Elektron- und Protonspin gekoppelt. Dies führt zu einer Aufspaltung der Resonanzfrequenzen von Elektron- und Protonspin, wodurch diese Protonen nicht mehr mit NMR beobachtet werden können.

Aus dem selben Grund sind die Protonen für die Messung verloren, die sich an ein Radikal binden.

Durch den Einschuß in die Probe können Radikale entstehen, da das Proton eine Ionenspur erzeugt, die einige  $10^5$  Ionen enthält. Diese Ionenspur wird andere Protonen wahrscheinlich nicht beeinflussen können, weil dafür die Konzentration der Spuren, die durch die Bestrahlung entstanden sind, nicht ausreicht.

Ein Beispiel, das die Wirkung von Molekülen mit ungepaarten Elektronen zeigt, ist: Wenn Wasser ein paramagnetisches Salz zugemischt wird, so verkürzt sich die Relaxationszeit je nach Konzentration von 3s auf wenige Millisekunden. Das ungepaarte

Elektron stellt also wegen seines 1000-fach stärkeren Dipolmomentes eine nicht zu vernachlässigende Quelle der Relaxation dar.

Binden sich die Protonen an ein diamagnetisches Molekül, so kommt es zu einer chemischen Verschiebung der Resonanzlinie.

Die chemischen Verschiebung der Resonanzfrequenz wurde bereits ansatzweise auf Seite 2 erläutert.

Sie ist eine Folge der lokalen Veränderung des  $B_0$ -Feldes im Molekül und ist damit strukturabhängig.

Da diese Verschiebung in der Größenordnung 10ppm liegt, gehen die Protonen für die Messung nicht verloren.

Und letztendlich erhitzt der Protonenstrahl die Flüssigkeit, wodurch sich die Relaxationszeit ebenfalls ändert.

Wir haben mit Energien von 14,5MeV gearbeitet. Bei einem Strom von 1 $\mu$ A entspricht dies einer Leistung von 14,5 Watt, die ohne Absorber in die Probe gelangen würde.

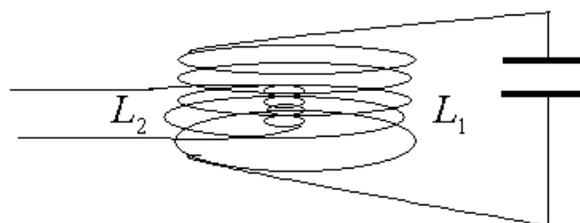
Eine Wasserprobe der Masse 0,038g, dies entspricht einem relevanten Probenvolumen, würde dadurch pro Sekunde um 89,8°C erwärmt werden.

Es besteht also auch die Gefahr, das die Flüssigkeit verdampft.

Um dies zu verhindern, muß für Kühlung gesorgt werden, und ausserdem auf die Länge der Sammelzeit, die Wiederholungsrate, sowie die Strahlstromstärke geachtet werden.

Für die gegebene Zahl polarisierter Protonen, kann man die Größe des Signals abschätzen.

Dazu betrachte man einen Lufttransformator. Die eine Spule stellt die Spule des NMR-Schwingkreises, der sowohl mit Sender als auch Empfänger verbunden ist, die andere Spule, die später durch das magnetische Moment der Protonen ersetzt wird, stelle man sich im Inneren der ersten Spule liegend vor.



**Bild16.** Theoretischer Ansatz, um die Größe des Signals abzuschätzen. Die Probe wurde durch die Spule  $L_2$  ersetzt.

Die Transformatorgleichungen lauten:

$$U_1 = i\omega L_1 I_1 + i\omega M I_2$$

$$U_2 = i\omega M I_1 + i\omega L_2 I_2$$

L: Induktivität

M: Gegeninduktivität

Fließt nun ein Strom  $I_1$  in  $L_1$ , so erhält man aus

$$U_2 = i\omega M I_1$$

und  $U_2 = in_2 \dot{\Phi} = i\omega \cdot n_2 A_2 B_1$

$\Phi$ : magnetischer Fluß

für die Gegeninduktivität M:

n: Windungszahl der Spule

$$M = n_2 A_2 \frac{B_1}{I_1} = n_2 A_2 b_1$$

$$b_1 = \frac{B_1}{I_1}$$

Mit der so bestimmten Gegeninduktivität läßt sich nun umgekehrt die Induktionsspannung in  $L_1$  berechnen, die von einem Strom  $I_2$  in  $L_2$  hervorgerufen wird:

$$U_1 = i\omega M I_2 \\ = i\omega n_2 A_2 I_2 b_1$$

Jetzt ersetzt man die zweite Spule durch das magnetische Moment:

$$m_2 = n_2 A_2 I_2$$

Man erhält:

$$U_1 = i\omega m_2 b_1$$

Damit ist die im NMR-Schwingkreis induzierte Spannung durch das oszillierende magnetische Moment und den Faktor  $b_1$  ausgedrückt, der nur von der Geometrie von  $L_1$  abhängt. Für eine lange Zylinderspule ist  $b_1 = \mu_0 n/l$ .

Ist  $R_{Loss}$  der Verlustwiderstand im Schwingkreis, so beträgt die maximal verfügbare Empfangsleistung:

$$P_{Rx} = \frac{U_1^2}{2 \cdot 2 \cdot 2 R_{Loss}}$$

Der erste Faktor 2 im Nenner ist notwendig, um aus der Amplitude U einen Effektivwert zu machen.

Der zweite ist notwendig, da der Schwingkreis an das weitere Netzwerk angepaßt ist, und daher der Lastwiderstand gleich  $R_{Loss}$  ist. Die Leistung fällt über beide Widerstände ab, also:  $R = 2 R_{Loss}$ .

Der dritte Faktor 2 ist notwendig, weil nur die Leistung, die über den Lastwiderstand abfällt, dem Schwingkreis entnommen werden kann.

$$P_{Rx} = \omega^2 m_2^2 b_1^2 \frac{1}{8 R_{Loss}} = \omega^2 m_2^2 b_1^2 \frac{Q_0}{8 X}$$

Dabei wurde die Definition der Schwingkreis-Güte verwendet:

$$Q = \frac{X}{R_{Loss}}; X = \omega L = \frac{1}{\omega C} \text{ im Resonanzfall des Schwingkreises}$$

Dazu ein Beispiel:

Für eine zylindrische Spule mit den Abmessungen Windungszahl  $n=8$ , Länge=9mm gilt:

$$N_p = 5,15 \cdot 10^{21}$$

Anzahl der Protonen insgesamt

$$n_p = 1,55 \cdot 10^{16} \quad \text{polarisierte Protonen}$$

$$m_2 = \mu_p n_p = 2,18 \cdot 10^{-10} \text{ Am}^2 \quad \text{magnetisches Moment der Probe}$$

$n_p$  wird wie folgt bestimmt:

$$n_p = \frac{N_p (N_{up} - N_{down})}{N_{up} + N_{down}} = N_p \frac{1 - \exp(-\frac{\Delta E}{kT})}{1 + \exp(-\frac{\Delta E}{kT})} \approx \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega}{kT} N_p$$

Mit den Spulenmassen,

$$b_1 = \mu_0 \frac{n}{l} = 1,0 \cdot 10^{-3} \frac{Vs}{Am^2}$$

$$X = \frac{1}{\omega C}$$

$$C = 94 \text{ pF}; \omega_0 = 2\pi 38 \text{ MHz} \rightarrow X = 44,6 \Omega$$

$$Q = 200$$

errechnet sich die Ausgangsleistung zu:  $P_{Rx} = 1,53 \cdot 10^{-9} \text{ W} \hat{=} 0,78 \text{ mV}_{ss} @ 50 \Omega$

Die Notation  $X \text{ mV}_{ss} @ 50 \Omega$  bedeutet, daß einer Leistung P diese Spitzen-Spitzen-Spannung, angelegt an  $50 \Omega$ , entspricht.

Bei einer so großen Probe kann allerdings die Rückwirkung des induzierten Schwingkreisstromes auf die Protonen nicht vernachlässigt werden.

Betrachtet man das Verhältnis :

$$\frac{W_{Zeeman}}{P_{Rx}} = \frac{n_p \hbar \omega}{1,53 \cdot 10^{-9} \text{ W}} = \frac{1,95 \cdot 10^{-10} \text{ J}}{1,53 \cdot 10^{-9} \text{ W}} = 128 \text{ ms}$$

so ist zu erkennen, daß bei konstantem  $P_{Rx}$  nach 128ms die in den Protonen gespeicherte Zeemanenergie  $W_{Zeeman}$  verbraucht wäre, d.h., daß das Signal nicht länger dauern kann, auch wenn Relaxationszeiten dieses erlauben würden.

Dieses Phänomen heißt Strahlungsdämpfung.

Ein Rechenbeispiel für unsere Verhältnisse:

Strahlstrom: 200 nA

Sammelzeit: 3sec

Polarisation: 50%

$$n_p = 1,87 \cdot 10^{12}$$

$$P_{out} = 0,095 \mu \text{V}_{ss} @ 50 \Omega$$

Das kann man mit der Rauschleistung vergleichen. Für die verfügbare Rauschleistung eines Widerstandes gilt nach Nyquist:

$$P = \Delta f kT \quad P: \text{Rauschleistung} \\ \Delta f: \text{Frequenzbandbreite}$$

Mit  $T=290\text{ K}$  und  $\Delta f=1\text{ kHz}$  erhält man :

$$P_{\text{Rausch}} = 4 \cdot 10^{-18} \text{ W} = 0,04 \mu\text{V}_{\text{ss}} @ 50\Omega$$

Die Bandbreite von 1kHz wurde hier willkürlich angenommen.

Mit einer Computerauswertung ist es möglich, das Rauschen um das Signal zu filtern.

Ein Vergleich mit  $P_{\text{out}}=0,095 \mu\text{V}_{\text{ss}} @ 50\Omega$  zeigt, daß das Signal schon sichtbar sein müßte, wenn  $1/T_2^* \approx \Delta f \leq 1\text{ kHz}$ , bzw.  $T_2^* > 1\text{ ms}$  ist.

Eine Möglichkeit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern ist, die Messung mehrmals zu wiederholen und die einzelnen FID's phasenrichtig zu summieren.

Während sich die Signalamplitude S nach n Messungen um den Faktor n vergrößert hat, hat dies die Rauschamplitude N nur um den Faktor  $\sqrt{n}$ .

Daraus folgt für das neue Signal-zu-Rauschverhältnis:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{neu}} = \left(\frac{S}{N}\right)_{\text{einfach}} \cdot \sqrt{n}$$

Bei unseren Messungen betrug die Rauschbandbreite des Signals, das auf das zur Meßdatenaufnahme verwendete Speicheroszilloskop gegeben wurde, etwa 100 kHz.

Dem entspricht:

$$P_{\text{Rausch}} = 4 \cdot 10^{-16} \text{ W} = 0,4 \mu\text{V}_{\text{ss}} @ 50\Omega$$

Für das Amplituden-S/N-Verhältnis gilt:  $S/N=0,24$

Das Signal geht ohne Filterung im Rauschen unter.

Nach Mittelung von z.B. 150 FID's ergibt sich aber in diesem Beispiel für  $\Delta f = 100\text{ kHz}$  ein S/N-Amplitudenverhältnis von:

$$\frac{S}{N} = 2,9$$

Man könnte nun vielleicht denken, daß n Messungen dasselbe Signal liefern wie eine Lange, die n mal so lang dauert, dem ist aber nicht so. Denn dem Gewinn an polarisierten Protonen durch die Sammelzeitverlängerung wirkt die Relaxation entgegen, so daß sich die Magnetisierung einem Sättigungswert nähert:

$$\frac{dM}{dt} = P - \frac{M(T)}{T_1}$$

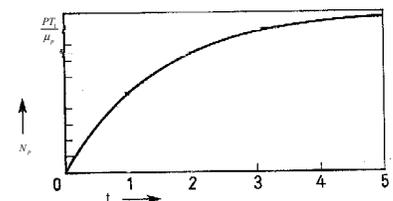
Nimmt man 100% Strahlpolarisation an, so gilt für die konstante Strahlstromstärke P:

$$P = \mu_p \cdot \frac{6,3 \cdot 10^{12}}{s}$$

Für die Anzahl der polarisierten Protonen  $N_p = M/\mu_p$  gilt dann:

$$N_p(t) = \frac{P}{\mu_p} T_1 (1 - \exp(-\frac{t}{T_1}))$$

Damit ist  $\frac{P}{\mu_p} T_1$  der Sättigungswert. Für  $T_1=1\text{ s}$  bedeutet



**Bild15.** Sättigungskurve der polarisierten Protonen.

dies:  $\frac{P}{\mu_p} T_1 = 6,3 \cdot 10^{12}$ .

## Kapitel 5 Experimenteller Überblick

Nachdem in den letzten Kapiteln die Problematik des Experimentes untersucht wurde, ist das Thema der folgenden Kapiteln die experimentelle Umsetzung.

Wie ist das Experiment aufgebaut?

Es ist grob gesehen aus zwei verschiedenen Komponenten zusammengesetzt.

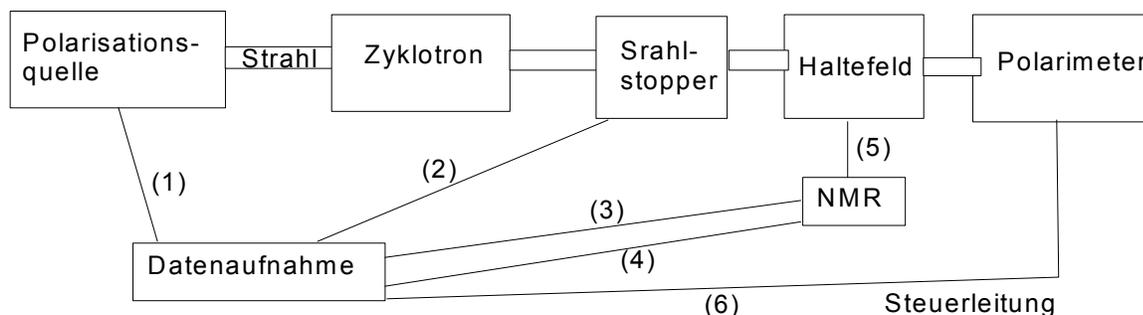
Auf der einen Seite die Erzeugung des polarisierten Protonenstrahls, auf der anderen die NMR-Apparatur, wobei wir uns auf den zweiten Teil konzentrieren.

Das genaue Aussehen des Experimentes änderte sich von Strahlzeit zu Strahlzeit.

So wurden in der ersten Strahlzeit noch einige Abläufe von Hand gesteuert, während in der letzten alles über Rechner gesteuert wurde.

Hier soll daher nur ein Überblick gegeben werden.

Der Verlauf des Protonenstrahls ist in der folgenden Skizze dargestellt, sowie die Steuerung des Experimentes durch ein Rechner in der Datenaufnahme.



**Bild17.** Der schematische Aufbau und die Steuerung des Experimentes. Die einfachen Linien stellen Steuerverbindungen dar. Die Doppellinien symbolisieren das Strahlrohr.

Die Steuerung des Experimentes vom Rechner aus :

(1) Vom Datenaufnahmeraum ist es möglich, die Spinrichtung der Protonen umzukehren, indem ein Dauersignal (0V=  $\uparrow$ , 5V=  $\downarrow$ ) an die Polarisationsquelle geschickt wird. Dies ist sowohl für die Polarisationsmessung als auch für die NMR-Messung wichtig.

(2) Der Strahl kann in einem Stahlstopper unterbrochen werden. Dieser Vorgang ist mit der NMR-Apparatur synchronisiert.

- (3) Es existiert eine Verbindung zum Pulsgeber der NMR-Apparatur, um den 90°-Puls auslösen zu können.
- (4) Eine zweite Leitung zur NMR-Apparatur, die am Strahlort steht, transferiert die gemessenen FID's in ein Oszilloskop, das im Datenaufnahmeraum steht, wo sie entweder abgespeichert bzw zu einem Rechner weitergeleitet werden können.
- (5) Die Probe befindet sich im Haltemagneten in einem nach außen offenen Gehäuse.
- (6) Das Polarimeter dient zum Nachweis der Polarisation, aber auch zur Optimierung der Polarisationsquelle.  
Die Datenaufnahme des Polarimeters geschah via Camac-System.

Wie lief ein Experiment ab?

Nachdem die Polarisationsquelle justiert und die Polarisation gemessen war, wurde der Strahl auf die Probe, die hinter einem 30µm dicken Alu-Fenster im Probengehäuse saß, fokussiert und für eine vorgegebene Zeit 1s, 2,... auf die Probe freigegeben.

Nach unterbrechen des Strahles wurde jeweils der 90°-Puls ausgelöst. Dieser Vorgang wurde mehrere hundert mal wiederholt.

Dann wurde die Polarisationsrichtung um 180° gedreht oder die Polarisation ausgeschaltet und in beiden Fällen das Experiment wiederholt.

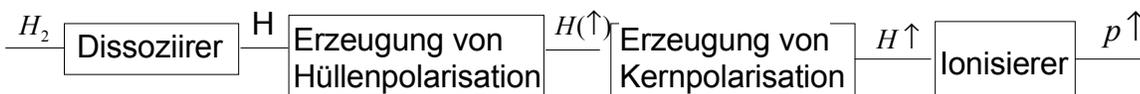
Die Nullmessung und auch die Messung mit umgekehrter Polarisation sollten dem Nachweis dienen, daß ein mögliches Signal tatsächlich von den eingeschossenen Protonen stammt.

Im ersteren Fall sollte das Signal natürlich verschwinden, im zweiten Fall sollte es sein Vorzeichen umkehren. Stand die Magnetisierung zuerst in Richtung der z-Achse, so steht sie nach der Richtungsänderung ihr entgegen. Der Drehsinn um das  $B_1$ -Feld hat sich aber nicht geändert, so daß nach dem 90°-Puls, die beiden Magnetisierungen immer noch antiparallel stehen werden, wodurch sich das Signal ebenfalls um 180° phasenverschoben wird.

Nun sollen die einzelnen Komponenten des Versuchsaufbaus kurz beschrieben werden.

## 5.2. Die Polarisationsquelle

Die Polarisationsquelle besteht aus folgenden Komponenten:



**Bild18.** Blockdiagramm zum Aufbau einer Polarisationsquelle für Protonen.

## (1) Dissoziierer

Der Dissoziierer, im Grunde ein Entladungsgefäß aus hitzebeständigem Glas, wird von Wasserstoff durchströmt.

Durch Hochfrequenzeinkopplung wird eine Gasentladung erzeugt.

Den Dissoziierer soll ein möglichst intensiver und nach vorne gerichteter Atomstrahl verlassen.

Das Glasgefäß hat daher eine kleine runde Öffnung.

Damit der Atomstrahl nach verlassen des Dissoziierers nicht sofort an den Restmolekülen aufstreut, muß der Druck hinter dem Gefäß besser als  $10^{-4}$  Torr sein. Daher darf der Druck im Gefäß nicht zu hoch sein (1-10 Torr), denn es treten stets Wasserstoffmoleküle durch die Öffnung aus. Ausserdem ist die Rekombinationsrate im Dissoziierer sonst zu hoch.

Die Wegstrecke der Atome nach dem Entladungsgefäß darf wegen des relativ schlechten Vakuums nicht zu lang sein. Um das Vakuum auf kurzem Wege schnell zu verbessern, ist differentielles Pumpen notwendig.

## (2) Erzeugung der Hüllenpolarisation

Als nächstes durchläuft der Atomstrahl ein inhomogenes Magnetfeld.

Dies ist ein zylindersymmetrisches Sechspolfeld mit  $B = B_0 \left( \frac{r}{r_0} \right)^2$ .

In ihm wirkt auf ein Teilchen mit magnetischen Moment die Kraft

$$F = -\frac{\partial W}{\partial r} = -\frac{\partial W}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial r} = \mu_{\text{eff}} \frac{\partial B}{\partial r} = 2\mu_{\text{eff}} B_0 \frac{r}{r_0^2}.$$

Im starken Sechspolfeld hängt die Kraft nur noch von der Einstellung der Elektronenspins zum Feld ab.

$$F = m \frac{d^2 r}{dt^2}; t = \frac{z}{v}$$

$$F = mv^2 \frac{d^2 r}{dz^2} = 2\mu_{\text{eff}} B_0 \frac{r}{r_0^2}$$

$$m = \pm \frac{1}{2}; \mu_{\text{eff}} = \pm \mu_B$$

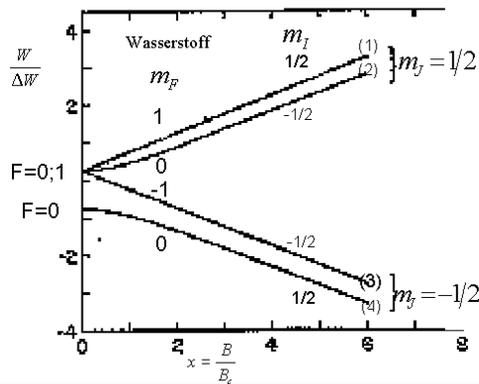
Die Atome mit  $m=1/2$  befinden sich auf einer sinusförmigen Bahn, die mit  $m=-1/2$  auf einer hyperbolischen.

Die Abtrennung der hyperbolischen Komponente geschieht mit einer Blende, während die sinusförmige auf die Strahlachse fokussiert wird. Der Fokus ist aber wegen der Geschwindigkeitsverteilung nicht scharf.

Im schwachen Streufeld des Sechspolmagneten wird die Hüllenpolarisation teilweise auf die Kerne übertragen. Die Kernpolarisation beträgt dann 50%.

Der Grund der Übertragung ist die Hyperfeinkopplung im schwachen Feld.

Man versteht dies besser mit Hilfe des Breit-Rabi-Diagramms:



**Bild19.** Energieniveaus des Wasserstoffatoms im äußeren Magnetfeld.  $B_c$  ist das kritische Feld.

Im schwachen Feld kann man den Zustand  $|m_f\rangle$  nach Produkten von  $|m_I\rangle, |m_J\rangle$  entwickeln.

$$(1) |F=1, m_f=1\rangle = |m_I = \frac{1}{2}\rangle |m_J = \frac{1}{2}\rangle$$

$$(2) |F=1, m_f=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|m_I = \frac{1}{2}\rangle |m_J = -\frac{1}{2}\rangle + |m_I = -\frac{1}{2}\rangle |m_J = \frac{1}{2}\rangle)$$

$$(3) |F=1, m_f=-1\rangle = |m_I = -\frac{1}{2}\rangle |m_J = \frac{1}{2}\rangle$$

$$(4) |F=0, m_f=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|m_I = \frac{1}{2}\rangle |m_J = -\frac{1}{2}\rangle - |m_I = -\frac{1}{2}\rangle |m_J = \frac{1}{2}\rangle)$$

Die beiden ersten mit den Nummern (1) und (2) werden im schwachen Sechspol-Feld je zur Hälfte bevölkert, denn sie entsprechen im starken Feld den vom polarisierten Hüllenspin besetzten Zuständen mit  $m_J = 1/2$ .

Die Wahrscheinlichkeit  $p_+$ , mit der man das Proton mit  $m_I = 1/2$  in einem Atomstrahl mit der Komponente 1 und 2 findet, ist dann durch die Summe der Quadrate der Amplituden, in denen Komponenten 1 und 2 Protonen im Zustand  $m_I = 1/2$  zu finden sind, gegeben.

$$p_+ = \frac{1}{2} (1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{3}{4}$$

$$p_- = \frac{1}{2} (0)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

Dies ergibt eine Polarisation von:

$$p = p_+ - p_- = 0,5$$

Die Elektronenpolarisation sinkt im schwachen Feld auf 50%.

### (3) Erzeugung der Kernpolarisation

Schaut man wieder auf das Breit-Rabi-Diagramm, so erkennt man eine die Möglichkeit, den Polarisationsgrad der Protonen zu erhöhen.

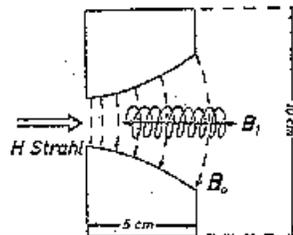
Wenn es gelingt, die Atome von Zustand (1) in Zustand (3) zu transferieren, so hat man im Paschen-Back-Bereich 100% Protonenpolarisation, denn nur die Zustände (2) und (3) sind besetzt, die beide im starken Feld  $m_I = -1/2$  haben.

Allerdings ist dies ein Übergang mit  $\Delta m_F = 2$  und nach der Auswahlregel  $\Delta m_I = 0, \pm 1$  für magnetische Dipolstrahlung verboten. Trotzdem gibt es für diesen Mehrquantenübergang eine Möglichkeit.

Im Zeeman -Bereich des Breit-Rabi-Diagramms sind die Niveaus 1,2,3 äquidistant, d.h.,  $\omega_{12} = \gamma_F B_0 = \omega_{23}$ .

Der Trick besteht darin, den Spinzustand  $|F=1, m_F=1\rangle$  adiabatisch in den Zustand  $|F=1, m_F=-1\rangle$  zu drehen.

Dazu schickt man den Atomstrahl durch ein schwaches Gradientenfeld, das sich linear von  $B_0 + \delta$  nach  $B_0 - \delta$  ändert. Ausserdem wird senkrecht zum  $B_0$ -Feld ein Hochfrequenzfeld  $B_1$  der Frequenz  $\Omega = \omega_0 = \gamma_F B_0$  angelegt.



**Bild20.** Querschnitt durch eine Anordnung für einen Hochfrequenzübergang.

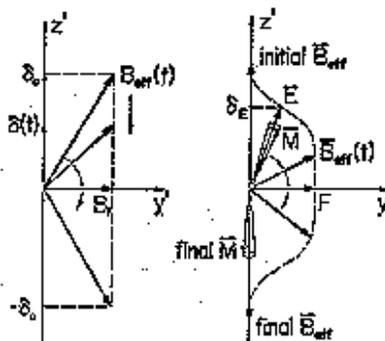
Den adiabatischen Übergang betrachtet man am besten anhand des effektiven Magnetfeldes im rotierenden Bezugssystem:

Dessen z-Komponente

$\omega = \gamma_F (B_0 + \Delta B)$  folgt :

beträgt  $B_{eff_z} = (\Omega - \omega) / \gamma$ . Da

$B_{eff_z} = \Delta B$



**Bild21.** Abragam-Winter-Hochfrequenzübergang. Die linke Seite ist der Idealfall, in dem das HF-Feld plötzlich ein- und ausgeschaltet wird. Das rechte Bild gibt die realistische Situation wieder, in der das HF-Feld langsam ansteigt und abfällt.

Zusätzlich steht  $\vec{B}_1$  im rotierenden Bezugssystem fest in x-Richtung. Im Ein- und Ausgangsbereich der HF-Kammer ist  $\vec{B}_1$  klein.

Im Laufe des Fluges durch das Gradientenfeld wird  $\Delta B$  kleiner, während  $\vec{B}_1$  zu- und wieder abnimmt.  $B_{\text{eff}}$  wandert von  $-\vec{\partial}_z$  über  $B_1\vec{e}_x$  nach  $\vec{\partial}_z$ .

Diese Änderung von  $B_{\text{eff}}$  geschieht sehr langsam im Vergleich zur Larmorfrequenz des Spin  $F$   $\omega = -\gamma B_{\text{eff}}$ , so daß  $F$  dem Feld folgen kann.

#### (4) Ionisierer

Jetzt muß der Wasserstoff noch ionisiert werden. Dies geschieht mit einem ECR-Ionisierer.

Der Atomstrahl wird durch ein starkes Magnetfeld geschickt, dessen Feldrichtung parallel zur Flugrichtung ist. Zur Ionisierung werden Elektronen eingesetzt, die durch das Magnetfeld auf Zyklotronbahnen gehalten werden. Genauso wie beim Zyklotron werden die Elektronen durch ein elektrisches Wechselfeld, das senkrecht zum Magnetfeld steht, beschleunigt. Dies geschieht durch Einstrahlung von Mikrowellen, die eine elektrische Feldkomponente haben, die der Zyklotronfrequenz der Elektronen entspricht. Der Vorteil dieses Ionisierers ist, das er bei einem Vakuum von  $10^{-6}$  mbar arbeitet.

## 5.4. Das Polarimeter

Die Physik des Polarimeters wird hier nicht beschrieben, weil dies den Rahmen sprengen würde.

Man kann es in [8] nachlesen.

Für unser Experiment hatte das Polarimeter eine wichtige Aufgabe.

Es diente zur Optimierung und Messung der Polarisation.

Da es in einem demontierten Zustand war, mußte es erst wieder instand gesetzt und die Software zur Datenaufnahme geschrieben werden.

Es ist folgendermaßen aufgebaut.

Gestreut wurde der polarisierte Strahl an einer Kohlenstoff-Folie. Hinter dieser sind vier Detektoren angeordnet, um Rechts-Links- oder Oben-Unten-Asymmetrien zu messen. Wir haben jedoch nur zwei Detektoren genutzt.

Ausserdem befindet sich hinter den Detektoren ein von uns gebauter Faraday-Cup, der den augenblicklichen Strom mißt.

Das Polarimeter besitzt ein eigenes Vakuumsystem, in dem zwischen Vorpumpe und Turbopumpe eine Zeolithpumpe eingebaut wurde, um die empfindlichen Detektoren vor den Kohlenwasserstoffpartikeln aus der Vorpumpe zu schützen.

Die vorverstärkten Spannungspulse aus den Detektoren wurden in der Datenaufnahme noch einmal verstärkt, mit einem Einkanaldiskriminator SCA der elastische Streupeak

ausgewählt und auf einen Zähler gegeben, der im Camac-Crate sitzt. Die Zählrate wurde einem Rechner übergeben.

Der Strom aus dem Cup wurde ebenfalls vorverstärkt und dann in der Datenaufnahme durch einen Spannungs-zu-Frequenzwandler digitalisiert.

Mit den drei Zählraten kann der Rechner on-line den Polarisationsgrad berechnen. Dies hat gerade bei den sich häufig wiederholenden Messungen bei der Optimierung der Quelle gegenüber der manuellen Methode einen großen Vorteil.

Mit Hilfe des Cup-Stromes normiert man die Zählraten:

$$L^{\pm} = \frac{N_L}{N_0} \quad N_L^{\pm}: \text{Zählrate linker Detektor bei Spin up/down}$$

$N_0$ : Cup-Strom

$L^{\pm}$ : linke normierte Zählrate bei Spin up/down

Damit wird die Messung unabhängig von Stromschwankungen.

Ausserdem wird die ganze Messung einmal mit Spin-up und dann mit Spin-down durchgeführt, wodurch jeder Detektor einmal eine große und eine kleine Zählrate mißt.

Indem man  $L = \frac{L^+}{L^-}$  und  $R = \frac{R^+}{R^-}$  einführt, fallen Detektorunterschiede und -Fehler aus der Messung heraus.

Mit diesen Größen kann die Polarisation berechnet werden:

$$\Delta P = \frac{2(L-1)(R-1)}{A_y(L-R)}$$

wobei  $A_y$  die Analysierstärke ist.

Sie stammt aus dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma(v) = \sigma_0(1 - A_y P_y)$  und beschreibt die Empfindlichkeit der Streuung auf Polarisation des einlaufenden Protons und liegt zwischen -1 und 1.

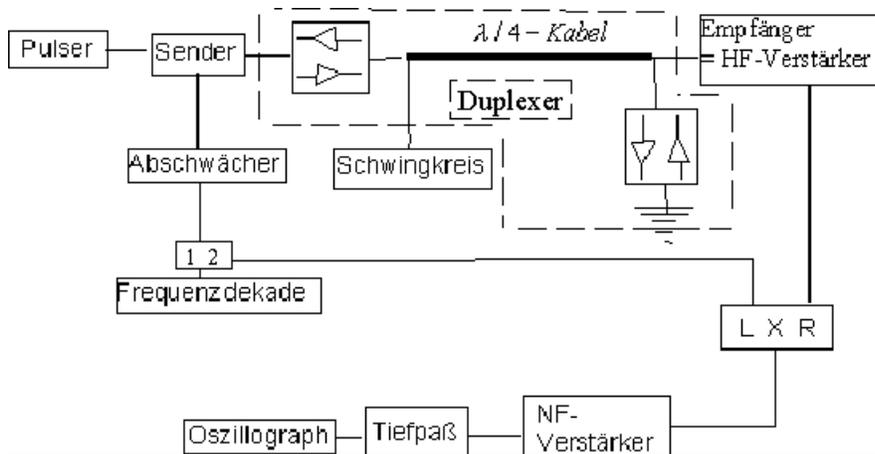
Die Analysierstärke und damit auch die gemessene Asymmetrie  $\Delta P$  sind sowohl vom Streuwinkel als auch von der Strahlenergie abhängig. Einen hohen Wert für die Asymmetrie  $A_y = -0.69$  erhält man bei einer Strahlenergie von 14,5 MeV, weswegen wir diese Energie gewählt haben.

## 5.4. NMR-Elektronik

Die NMR-Elektronik ist der kritische Teil im Experiment, insbesondere die Optimierung des Schwingkreises.

Die Hardware wurde uns freundlicherweise vom MPI für Metallforschung in Stuttgart zur Verfügung gestellt. Ausserdem erhielten wir während den Strahlzeiten Unterstützung aus Stuttgart.

Der „fliegende NMR-Aufbau“ sah schematisch wie folgt aus:



**Bild22.** Schematischer NMR-Aufbau. Die gekreuzten Diodenpaare sind durch ihre Symbole dargestellt. (L X R) ist der Mischer. [1 2] ist der Powersplitter.

Aus der Frequenzdekade gelangt die bereits erwähnte Trägerfrequenz in den Powersplitter, von wo aus sie zwei verschiedene Wege einschlägt. Zum einen über den Abschwächer in den Sender, zum anderen in den Mischer. Die Aufgabe des Abschwächers ist es, die Eingangsleistung in den Verstärker „Sender“, festzulegen, damit er nicht übersteuert, aber auch um die gewünschte Ausgangsleistung einstellen zu können, die für den  $90^\circ$ -Puls gebraucht wird.

Der Sender besitzt einen Austast-Eingang, über den der Pulser angeschlossen wird. Dieser bestimmt die Länge des  $90^\circ$ -Pulses, wobei eine typische Pulslänge  $20\mu s$  ist, und die Taktrate von z.B. 2s. Der Pulser hat aber auch einen Triggerport, mit dessen Hilfe extern getaktet werden kann. Dem Sender folgt der Duplexer, so nennt man das Netzwerk, das den Empfänger vom Sender entkoppelt. Der Schwingkreis mit der Probe in der Spule ist in diesem Netzwerk so positioniert, das die Probe sowohl den Sender als auch den Empfänger sieht, der Empfänger aber nicht den Sender.

Das Signal aus der Probe gelangt vom Empfangsverstärker, das ist ein HF-Verstärker, in den Mischer.

Der Mischer bildet die Summe  $v_L + v_R$  und die Differenz  $v_L - v_R$  aus der Trägerfrequenz und den Signalfrequenzen. Die Differenz liegt im kHz-Bereich, während die Summe im 100 MHz-Bereich liegt. Durch den Tiefpass, aber auch schon durch den NF-Verstärker, wird die Summe weggefiltert. Das heruntergemischte Signal wird auf das Oszilloskop gegeben.

Wie stabilisiert der „fliegende Aufbau“ die Phase des Probensignals?

Der Pulser bestimmt die Phase der Trägerfrequenz im HF-Puls.

Da er aber mit der Frequenzdekade nicht synchronisiert ist, variiert die Phase ständig.

Die Folge ist, daß das Hochfrequenzfeld  $B_1$  auch stets mit einer anderen Phase in die Probe eingekoppelt wird. Im rotierenden Bezugssystem bedeutet dies, das die  $B_1$ -Komponente, die auf die x-Achse gelegt wird, stets eine andere Lage im Raum einnimmt. Damit wird die Magnetisierung ebenfalls phasenverschoben und somit das Induktionssignal.

Der entscheidende Punkt ist aber, daß es eine feste Phasenbeziehung zwischen der Trägerfrequenz, die an den Mischer geht, und dem Signal gibt. Da der Mischer nicht nur die Frequenzen subtrahiert, sondern auch die Phasen, ist nach dem Mischen die Phasenlage bei allen Signalen wieder gleich. Eine weitere Phasenstabilisierung ist daher nicht notwendig.

Mit Hilfe des rotierenden Bezugssystems, in dem die  $B_1$ -Komponente auf der x-Achse ruht, kann eine weitere Eigenschaft der NMR-Apparatur beschrieben werden. Hat man mehrere Resonanzlinien, so kann man die Trägerfrequenz  $\Omega$  so wählen, daß sie innerhalb des Spektrums liegt. Im rotierenden Bezugssystem bedeutet dies, daß je nach dem, ob die betrachtete Larmorfrequenz größer oder kleiner als die Trägerfrequenz ist, der Drehsinn dieser Magnetisierungskomponente ein anderer ist. Da aber die Trägerfrequenz gleichzeitig Referenzfrequenz ist, werden die Resonanzfrequenzen von der Trägerfrequenz im Mischer subtrahiert, bevor sie auf das Oszilloskop gegeben werden. Damit erhält man je nach Drehsinn negative oder positive Frequenzen. Man kann aber bei unserer Apparatur das Vorzeichen der jeweiligen Frequenz nicht eindeutig einer Drehrichtung zu ordnen, weswegen im einfachsten Fall die Trägerfrequenz auf einer Seite des Spektrums liegen sollte.

## Der Duplexer

Unser Duplexer setzt sich aus zwei gekreuzten Diodenpaaren und einem  $\lambda_{1/4}$ -Kabel zusammen. Die gekreuzten Dioden wirken wie Schalter, sie lassen große Signale durch, während sie bei kleine Signalen sperren. Das  $\lambda_{1/4}$ -Kabel ist ein Impedanztransformator, mit der Eigenschaft  $Z_i Z_o = |Z|^2$ , wobei  $Z_i$  die Eingangsimpedanz und  $Z_o$  Ausgangsimpedanz ist.  $Z$  ist die charakteristische Impedanz des Kabels, also  $50\Omega$ .

Wegen des Dielektrikums im Koaxialkabel wird beim Abmessen des  $\lambda_{1/4}$ -Kabel mit der Wellenlänge  $\lambda = 1,8 \cdot 10^8 \frac{m}{s} / \nu$  gerechnet.

Das Signal aus dem Sender wird vom ersten Diodenpaar durchgelassen. Das zweite Diodenpaar stellt beim Senden einen Kurzschluß dar, der den Empfangsverstärker schützt.

Das  $\lambda_{1/4}$ -Kabel transformiert diesen Kurzschluß in eine hohe Impedanz, so daß an der Abzweigung (T-Stück) kein Nebenanschluß des Sendersignals entsteht.

## Der Schwingkreis

Der Schwingkreis mußte dahingehend optimiert werden, daß er auch noch die kleinsten Feldänderungen in der Probe nachweisen kann.

Es wurden dabei sowohl Parallel- als auch Serienschwingkreise eingesetzt.

In beiden Fällen wird die Resonanzfrequenz  $\nu_0 = 1/2\pi\sqrt{LC}$  auf die Träger- und somit auf die Larmorfrequenz abgestimmt. Die Güte  $Q = \omega_0/\Delta\omega = \omega_0 L/R$  bestimmt sowohl die Frequenzbandbreite, für die der Schwingkreis empfindlich ist, als auch die Empfindlichkeit, d.h. die Resonanzüberhöhung.

Eine hohe Güte scheint also optimal zu sein.

Sie bedeutet aber auch, daß der Schwingkreis nur schwach gedämpft ist, die Zeitkonstante der Dämpfung ist  $\tau = Q/\omega_0$ , und daher zum Nachschwingen neigt, wodurch der Anfang des FID überdeckt werden könnte. Wir haben Güten von 200 erreicht, das bedeutet bei  $\omega_0 = 2\pi \cdot 40 \text{ MHz}$  ein Amplitudendämpfung von  $\tau = 0,8 \mu\text{s}$ . Da das am Oszillographen festgestellte Nachschwingen um die  $50 \mu\text{s}$  lang war, überwiegt das Nachschwingen des HF-Verstärkers.

Die Frage ist nun, wie man den Schwingkreis baut, damit er viel Feldenergie aus der Probe einkoppelt, ohne große Verluste zu erleiden.

Benutzt man den Schwingkreis zum Empfangen des Signals, so wurde die maximal verfügbare Empfangsleistung aus der Probe bereits bestimmt:

$$P_{Rx} = \frac{\omega^2 m_2^2 b_1^2}{8 R_{Loss}}$$

Benutzt man ihn stattdessen als einen mit der Frequenz  $\omega_0$  sendenden Schwingkreis, so gilt folgendes:

Die Feldenergie des Schwingkreises nimmt exponentiell ab:

$$E(t) = E(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Für E(t) gilt außerdem:

$$E(t) = \frac{1}{2\mu_0} V \cdot B_1^2$$

Damit errechnet sich die Leistung im Sendefall  $P_{Tx}$  zu:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = P_{Tx} &= \frac{E}{\tau} = \frac{E \cdot \omega_0}{Q} \Rightarrow P_{Tx} = \frac{1}{2\mu_0} \cdot \frac{\omega_0 \cdot B_1^2 \cdot V}{Q} \\ &\Rightarrow \frac{P_{Tx}}{B_1^2} = \frac{1}{2\mu_0} \frac{\omega_0 \cdot V}{Q} \quad (1) \end{aligned}$$

Die maximal mögliche Sendeleistung kann auch mit Hilfe des Verlustwiderstands  $R_{Loss}$  des Schwingkreises bestimmt werden:

$$P_{Tx} = \frac{1}{2} R_{Loss} I_1^2 = \frac{1}{2} R_{Loss} \left( \frac{B_1}{b_1} \right)^2 \Rightarrow \frac{B_1^2}{P_{Tx}} = \frac{2b_1^2}{R_{Loss}} \quad (2)$$

Das für den Leistung empfangenden Schwingkreis zu maximierende Verhältnis  $P_{Rx}/m_2^2$  kann nun durch das zu optimierende Verhältnis im Sendefall  $B_1^2/P_{Tx}$  ausgedrückt werden:

$$\frac{P_{Rx}}{m_2^2} = \frac{\omega_0^2 b_1^2}{8 R_{Loss}} = \frac{\omega_0^2}{16} \frac{B_1^2}{P_{Tx}} \quad (3)$$

Diese Möglichkeit der Umkehrbarkeit zwischen Senden und Empfangen beschreibt das Reziprozitätstheorem.

Setzt man nun Gleichung (1) in Gleichung (3) ein, so erhält man für  $P_{Rx}/m_2^2$  einen Zusammenhang, der nur noch von den Eigenschaften des Schwingkreises abhängt:

$$\frac{P_{Rx}}{m_2^2} = \mu_0 \frac{\omega Q}{8V}$$

Es spielt also nicht nur die Maximierung der Güte  $Q$  eine wichtige Rolle, sondern gleichzeitig eine Minimierung des Spulenvolumens.

Man benutzt hier den Begriff des Füllfaktors, der beschreibt, wie gut die Probe das Spulenvolumen ausfüllt. Für eine optimal angepaßte Spulengeometrie muß der Füllfaktor hoch und damit das Spulenvolumen minimal sein.

Die Frequenzabhängigkeit unseres Optimierungsverhältnisses gibt Aufschluß über den zu bevorzugenden Feldstärkebereich des Haltemagneten.

$$\text{Es gilt: } R_{Loss} \propto \sqrt{\omega} \Rightarrow Q = \frac{\omega L}{R_{Loss}} \propto \omega^{\frac{3}{2}} \Rightarrow \frac{P_{Rx}}{m_2^2} = \mu_0 \frac{\omega Q}{8V} \propto \omega^{\frac{3}{2}}.$$

Daher ist es vorteilhaft mit starken Haltefeldern zu arbeiten.

Was die Güte und die Feldhomogenität in der Spule anbelangt, ist der Solenoid optimal. Die äußeren Randbedingungen, wie z.B. der Strahleinschuss in die Probe, machen aber auch andere Geometrien interessant. Hierzu findet man im folgenden Kapitel genügend Beispiele.

Als Optimierungskriterium unserer Schwingkreise haben wir Gleichung (2) verwendet:

$$\text{Mit } b_1 = \mu_0 \frac{nI}{l} ; R_{Loss} = \frac{X}{Q} \text{ gilt } \frac{B_1^2}{P_{Tx}} = \frac{Q}{X} \cdot \left(\frac{n}{l}\right)^2.$$

Bei sehr kurzen Spulen stimmt die Formel nicht mehr. Denn die Feldinhomogenität nimmt in diesem Fall zu und damit der ohmsche Widerstand. Dadurch sinkt wiederum die Güte.

Die Feldinhomogenität der Spule hat aber auch noch den Nachteil, daß die Kernspins während des 90°-Pulses nicht alle um den gleichen Winkel gedreht werden können.

Es ist zu beachten, daß wegen des Skin-Effektes der Strom nicht im Innern des Drahtes fließen kann. In einer Spule kann er nur auf den Innenflächen der Windungen fließen. Denn das Feld ist außerhalb der Spule idealerweise Null und in den Windungen ebenfalls.

Gemäß  $\oint \vec{B} d\vec{s} = \mu_0 nI$  kann man einen Integrationsweg  $\vec{s}$  finden, der nur die Innenflächen der Spulenwindungen einschließt, und dennoch den ganzen Strom durch die Spule beschreibt.

Da das Feld des Solenoiden im Idealfall homogen ist, nimmt das Integral, das im Durchflutungsgesetz steht, einen Maximalwert an und damit auch der Strom.

Daher ist im Solenoiden der ohmsche Widerstand am geringsten und die erreichbare Güte am höchsten.

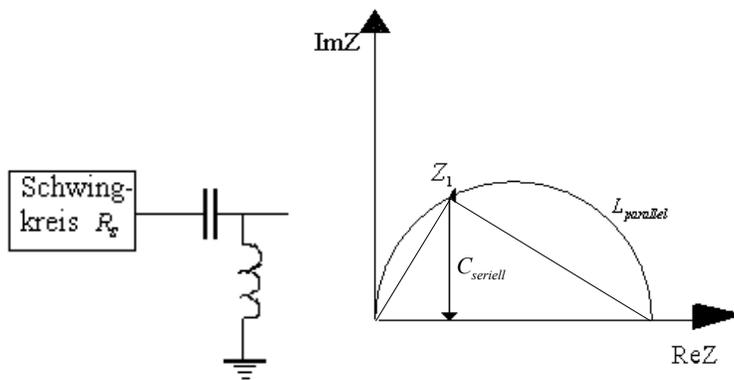
Es wurden auch doppelagige Spulen getestet. Diese haben allerdings keinen besseren Kriteriumswert erreicht, weil das effektive Spulenvolumen größer ist, als das einer einlagigen Spule.

Um die ohmschen Verluste in der Spule zu verkleinern wurde versilberter Kupferdraht genommen. Als Schwingkreiskondensator wurden wegen der besseren Güte Glimmerkondensatoren eingesetzt.

Der Schwingkreis muß jetzt noch an  $50\Omega$  angepasst werden, um Reflexionen zu vermeiden. Dabei wird die Abstimmung direkt am Schwingkreis vorgenommen, um die ohmschen Verluste gering zu halten.

Theoretisch wird folgendermaßen vorgegangen:

Im Resonanzfall ist die Impedanz eines Schwingkreises reell. Betrachtet man einen Parallelschwingkreis, der einen hohen reellen Widerstand  $R_s$  darstellt, so ist als abstimmendes Netzwerk eine zum Schwingkreis parallele Spule und ein serieller Kondensator möglich.



**Bild23.** Anpassnetzwerk an den Schwingkreis, um ihn auf  $50\Omega$  abzustimmen. Rechts wird das Prinzip im Impedanzdiagramm veranschaulicht. Die Rolle von  $L_{parallel}$  wird dabei  $L_{Schwingkreis}$  übernommen.

Im Impedanzdiagramm schlägt man einen Kreis mit dem Radius  $R_s/2$ , der die imaginäre Z-Achse im Ursprung berührt. Auf diesem Kreis liegt die Impedanz  $Z_1$  nach Parallelschalten der Spule; bei geeigneter Wahl von  $L_{parallel}$  ist  $\text{Re} Z_1 = 50\Omega$ . Durch Serienschaltung von  $C_{seriell}$  gelangt man schließlich auf die reelle Achse bei  $Z = 50\Omega + 0i$ . Die Länge dieses Lots von  $Z_1$  auf die reelle Achse ist der Betrag der Impedanz  $X_C$  des seriellen Kondensators  $C_{seriell}$ , den man mit Hilfe des Höhensatzes  $X_C = \sqrt{50\Omega \cdot (R_s - 50\Omega)}$  gewinnt.

Es lohnt sich im allgemeinen nicht, die parallele Spule einzubauen, weil die Resonanzspule diese Aufgabe mit übernehmen kann. Dadurch verstimmt sich der Schwingkreis etwas.

Die Resonanzbedingung lautet näherungsweise:

$$\omega^2 L(C + C') \approx 1.$$

Da im Parallelschwingkreis die Impedanz größer als  $50\Omega$  ist, ist es hier sinnvoll mit seriellen Kondensatoren zu arbeiten. In seriellen Schwingkreisen mit  $R_s \approx 0$ , arbeitet man besser im Leitwert-Diagramm mit parallelen Kondensatoren und seriellen Spulen.

In der Praxis benötigt man einen Wobbelgenerator zum Abstimmen.

Ein Wobbelgenerator ist ein Frequenzgenerator, der um eine einstellbare Mittenfrequenz swept.

Das Generatorsignal gelangt über ein sogenanntes Magic-T, das hier als Brücke fungiert, in den Schwingkreis. Das Magic-T ist ein T-Stück, das die am Anschluß 1 eingespeiste HF in zwei Signale gleicher Amplitude splittet und an den Anschlüssen 2 und 3 ausgibt.

Zwischen 2 und 3 besteht eine hohe Isolation.

Verbindet man den Eingang 1 des Magic-T mit dem Schwingkreis und legt das Wobbelsignal an Eingang 2, so wird das bei Fehlanpassung reflektierte Signal zur Hälfte an den Ausgang 3 übertragen. Wegen der Isolation zwischen 2 und 3 geht das Signal nur über den Umweg der Reflexion nach 3.

Bei der Anpassung des Schwingkreises an  $50\Omega$  ist die Signalamplitude an 3 Null. Auf dem Oszillographenbild erscheint bei der der Resonanz entsprechenden Position eine Einschnürung.

Der Wobbler wird zuerst einmal benötigt, um die Resonanzfrequenz des resonanten Schwingkreises zu messen, um dann die Anpassung an  $50\Omega$  durchzuführen.

Beim Bau des Schwingkreises wurde die Induktivität  $L = \mu_0 \cdot n^2 A/l$  der gewickelten Spule abgeschätzt und ein der Resonanzfrequenz entsprechender Kondensator  $C = 1/\omega_0^2 L$  gewählt.

Als Anpaßkondensator  $C_{\text{seriell}}$  wurde ein Trimmer eingesetzt.

In einer anderen Methode wird als Abstimmkondensator ein  $50\Omega$ -Kabel genommen, das ungefähr eine Kapazität von  $1\text{pF/cm}$  hat. Mit diesem kann durch Kürzen des Kabels die Abstimmung erreicht werden, was mit dem Wobbler überprüft wird.

## Der NF-Verstärker

Bei den starken Signalen großer Wasserproben (einige  $10\text{mm}^3$ ) braucht man keinen NF-Verstärker hinter dem Mischer. Hier kann er sogar übersteuern.

Die schwachen Signale bzw das Rauschen nehmen dagegen in der feinsten Einstellung des Oszillographen ( $2\mu\text{V}$  pro Kästchen) gerade mal ein, zwei Kästchen ein. Durch die Verstärkung wird der Meßbereich des digitalen Oszillographen besser ausgenutzt.

Ausserdem muß das Signal den langen weg vom Strahlplatz in den Datenaufnahmeraum zurücklegen. Dadurch können, z.B. durch Masseschleifen, Störsignale eingekoppelt werden.

Wird das Signal am Strahlplatz noch einmal verstärkt, so tragen die Störsignale kaum noch zum allgemeinen Rauschen bei. Das bereits vorhandene Signal-zu-Rausch Verhältnis kann natürlich nicht mehr verbessert werden.

## Wie sieht das Rauschverhalten unseres Aufbaus aus?

Ein Grund, warum wir kein Signal sahen, hätte darin bestehen können, daß ein Element der NMR-Apparatur ein ungünstig hohes Rauschverhalten hat.

Daher wurde die Empfangsseite einem Test unterzogen.

Auch wenn man den Ausgang des Senders offen läßt, ist am Oszillographen eine Rauschamplitude festzustellen, die größtenteils vom thermischen Rauschen der Probe mit dem Schwingkreis und vom Eingangsruschen des HF-Verstärkers verursacht werden sollte, weil diese Rauschamplituden im Gegensatz zu allen nachfolgenden am meisten verstärkt werden.

Mit Hilfe eines Rauschgenerators kann die Rauschtemperatur am Eingang des Empfängers bestimmt werden. Es wurde zu diesem Zweck eine Hochvakuumdiode verwendet, deren Schrotrauschleistung proportional zu ihrem Sättigungsstrom  $I_0$  ist:

$$i^2 = 2eI_0 \cdot \Delta\nu.$$

$2eI_0$  ist die spektrale Leistungsdichte des Schrotrauschens und  $\Delta\nu$  die Bandbreite. Der Strom wird durch einen  $50\Omega$ -Widerstand geleitet, an dem die Ausgangsspannung des Generators abgegriffen wird. Über diesen fällt nun zusätzlich zu seinen eigenen thermischen Rauschen die Rauschspannung ab, der eine Temperatur zugeordnet werden kann:

$$U^2 = R^2 i^2 = 4kTR \cdot \Delta\nu$$

$$R^2 \cdot 2eI_0 \cdot \Delta\nu = 4kTR \cdot \Delta\nu \quad \Rightarrow T_{Rausch} = \frac{eI_0 R}{2k} \approx 290 \frac{K}{mA} I_0 \text{ für } R = 50\Omega.$$

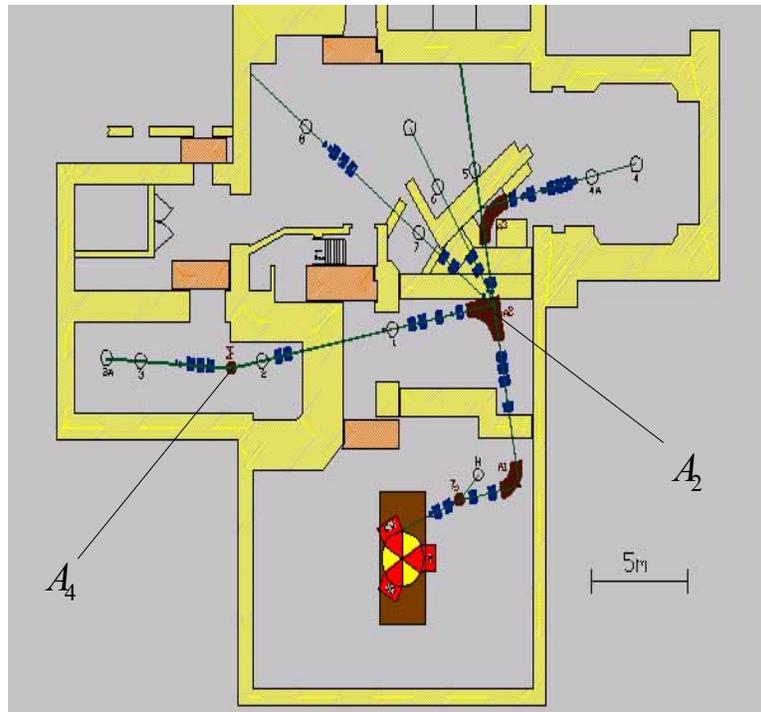
Das mit dem Digitalvoltmeter gemessene Spannungsquadrat  $U_{out}^2$  am Ausgang des NF-Verstärkers kann linear mit  $I_0$  variiert werden. Die erhaltene Gerade schneidet im

$U_{out}^2$ - $I_0$  Diagramm die  $I_0$ -Achse bei einem negativen Wert, dessen Betrag dem Grundrauschen des Empfängersystems entspricht. Die Lage des Achsenabschnitts auf der  $I_0$ -Achse ist dabei unabhängig von der effektiven Bandbreite  $\Delta\nu$  des Meßgerätes zur Bestimmung von  $U_{out}^2$ . Für den Achsenabschnitt  $I_0$  ergaben sich Werte von 1,1 bis 1,3 mA, entsprechend der Rauschtemperatur von 320 bis 380K.

## Kapitel 6

### Die erste Strahlzeit

Mit der ersten Strahlzeit waren viele Unsicherheiten verbunden, z.B. ob die Feldhomogenität des Haltemagneten ausreicht, ob Störfrequenzen z.B. vom Zyklotron eine NMR-Messung unmöglich machen oder wie lange es der reparaturbedürftige Umlenkmagnet A2 noch tut.

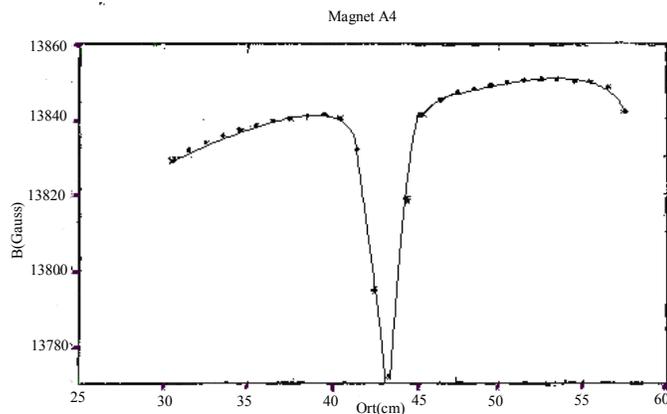


**Bild24.** Ein Überblick auf das Bonner Zyklotron. Der Strahlplatz war am Magneten  $A_4$ . Der  $A_2$  war der reparaturbedürftige Umlenkmagnet.

Unser Strahlplatz war direkt im Umlenkmagneten  $A_4$ . Daher waren wir auf den  $A_2$  angewiesen.

Wie sich herausstellte, schwankte der Strahl wegen des  $A_2$ 's und der Strom war mit 150nA auch nicht sehr hoch. Die Polarisation lag im übrigen bei nur 50%.

Die Feldinhomogenität des  $A_4$  war ein Problem, weil der „fliegende NMR-Aufbau“ zuvor nur in Stuttgart getestet wurde. Das Feld unseres Haltemagneten  $A_4$  konnte man bis dahin nur durch eine



Magnetausmessung mit einer NMR-Sonde, die nach der cw-Methode arbeitet, untersuchen. Das Feld wurde einmal quer durchgemessen:

Dabei ist ein Feldeinbruch in der Mitte des Magneten festgestellt worden, der von einer Bohrung im unteren Polschuh des Magneten stammt. Ausserdem scheinen die Polschuhe nicht ganz parallel zu stehen.

Es wurde daher bei der Suche nach einem Bestrahlungsort eine Position außerhalb der Mitte des A4 gewählt, wo die Feldhomogenität ungefähr  $\approx 10^{-5} T/0,5cm$  betrug.

Durch die NMR-Messung mit reinem Wasser konnte die Feldinhomogenität am Probenort bei einem Magnetfeld von  $B_0 = 1T$  genauer zu  $\Delta B = 1/\gamma T_2^* = 1,3 \cdot 10^{-5} T$  also  $T_2^* = 2ms$  bestimmt werden.

Um den Bestrahlungsort festlegen zu können, muß die Bahnkurve des Strahls bekannt sein.

Da das Feld in z-Richtung senkrecht zur Strahlrichtung steht, ist die Bahnkurve kreisförmig mit dem Radius  $r = p/eB$ .

Die Strahlenergie betrug  $14,5MeV$  und da die Ruhemasse des Protons  $m_p = 938,27 MeV/c^2$  ist, entspricht dies gemäß

$$p = \sqrt{(E_{Strahl} + m_p c^2)^2 - m_p^2 c^4} / c$$

einem Impuls von  $p = 165,6 MeV/c$ .

Eingesetzt in  $r = p/eB$ , bedeutet dies für  $B = 1,7T$  ein Bahnradius von  $r = 32,5cm$ .

Für diese Feldstärke und damit für diesen Radius wurde das Probengehäuse konzipiert.

An der in Bild 26 gezeigten Stelle saß die Probe in einem Probengehäuse aus Aluminium hinter einem Aluminiumfenster.

Das Probengehäuse hat zwei Aufgaben zu erfüllen, zum Einen soll es den Schwingkreis vor

Störsignalen schützen, zum Anderen soll es die Vakuumkammer, in der sich die Polschuhe befinden, vakuumdicht abschließen, das bedeutet während des Strahlbetriebes ein Vakuum von  $\approx 5 \cdot 10^{-5} Torr$ .

Das Aluminium beeinflusst das statische Feld des A4 nicht und hat bei 40MHz, in deren Bereich meistens gearbeitet wurde, eine Skintiefe von

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu_0 \mu_{Al} \nu}} = 13,1 \mu m .$$

spez. Widerst.:  $\rho_{Al} = 2,7 \cdot 10^{-8} \Omega m$   
magn. Feldkonst.:  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H/m$   
Permeabilität:  $\mu_{Al} \approx 1$

Daher schirmt auch das Alu-Fenster mit  $30 \mu m$  Dicke Störfelder stark ab.

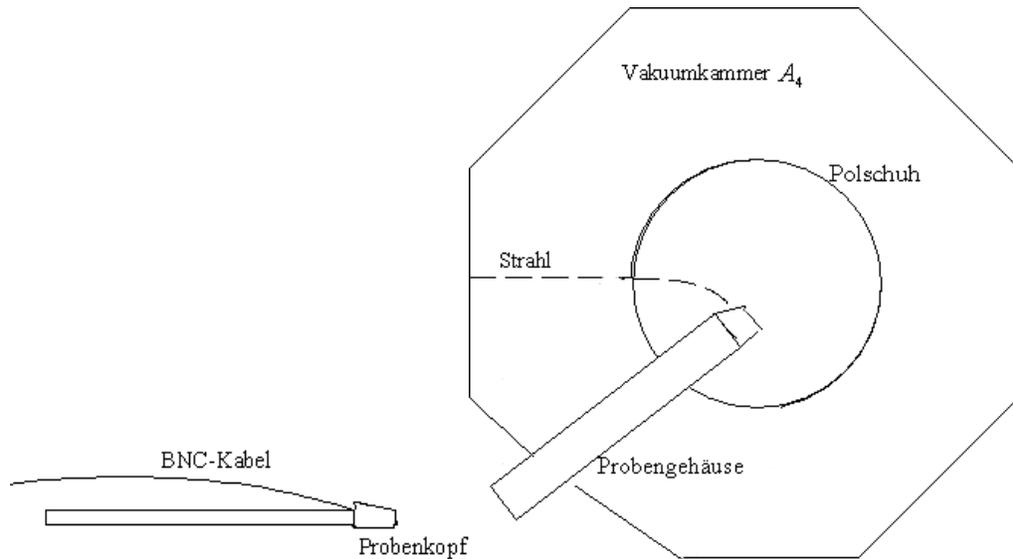
Lokale Störfrequenzen, in diesem für den Schwingkreis empfindlichen Frequenzbereich, werden daher durch die Kammerwand vollständig abgeschirmt.

Unter den Störfrequenzen ist insbesondere die Zyklotronfrequenz von 28MHz und ihre Oberwellen zu nennen. Das Zyklotron befindet sich allerdings mindestens 20m entfernt in einem anderen Raum.

Bei der Wahl der Resonanzfrequenzen wurde trotzdem darauf geachtet, daß man sowohl nicht in den Bereich der Zyklotronfrequenz als auch der Radiofrequenzen kommt. Es wurden auch niemals glatte Werte wie z.B. 40 MHz gewählt.

Das Innere des Gehäuses liegt an Luft, damit der Schwingkreis und die Probe einfach und schnell gewechselt werden können, dazu ist der Probenkopf auf einem Probenträger befestigt. Der Probenträger ist eine Aluminiumstange, mit der man den Probenkopf aus dem Gehäuse ziehen kann.

Der Probenkopf, bestehend aus Schwingkreis und Probe, wurde nur in protonfreien, nicht metallischen Materialien wie Teflon eingebettet, damit der Schwingkreis durch seine Umgebung nicht gedämpft wird und kein störender Untergrund durch Proton-NMR-Signale entsteht.

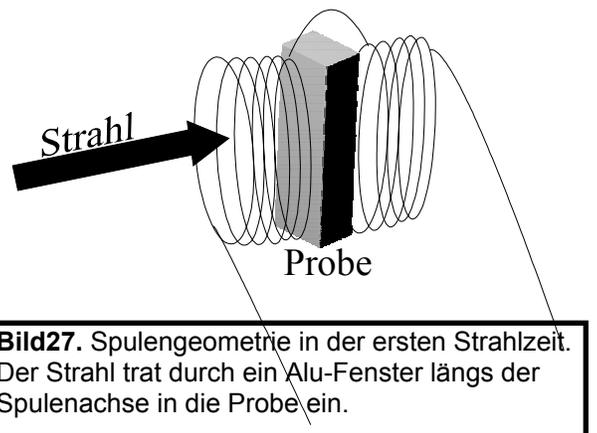


**Bild26.** Position des Probengehäuses im  $A_4$ . Der Schwingkreis sitzt in der Teflonummantelung des Probenkopfes, die hier angedeutet ist.

Die Dämpfung kann natürlich auch durch die Aluminiumwände, besonders durch das Fenster, verursacht werden. Die Spule liegt sehr nahe an diesem, weil der Strahl durch das Fenster und die Luft aufstreut, um etwa  $8^\circ$ .

Die Spulenachse, der während der ersten Strahlzeit benutzten Helmholtzspule, lag außerdem in Strahlrichtung.

Dadurch hätten sehr leicht Ringströme im Aluminiumfenster erzeugt werden können, wodurch dem Schwingkreis Leistung entzogen worden wäre. Tatsächlich änderte sich aber die Güte kaum, nur die Resonanzfrequenz verstimmte sich im Probengehäuse etwas.



**Bild27.** Spulengeometrie in der ersten Strahlzeit. Der Strahl trat durch ein Alu-Fenster längs der Spulenachse in die Probe ein.

Wie auf Seite 39 bei der Bahnradiusberechnung erwähnt, war es geplant gewesen, bei 1,7T

dies entspricht 70MHz, zu messen. Dies änderte sich kurz vor der Strahlzeit, weil ein HF-Verstärker, der eingesetzt werden sollte, nur bis 40MHz arbeitete.

Damit verschob sich die Bahn des Strahls mehr in die Mitte des Magneten, was nicht nur wegen der Bohrung ungünstig war, denn das Probengehäuse konnte nicht soweit hineingeschoben werden.

Mit Steuermagneten war es dennoch möglich den Strahl auf das Aluminiumfenster im Gehäuse zu positionieren. Der Strahleintritt war jetzt aber nicht mehr senkrecht wie geplant, und da das Gehäuse nicht schwenkbar war, sondern nur radial verschoben werden konnte, konnte dies auch nicht mehr korrigiert werden. Daher mußte die Lage der Probe im Gehäuse und damit auch der Probenkopf verändert werden.

Die vorhandenen Probenflüssigkeiten waren Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen, die keine Protonen enthielten:

(1) Hexafluorbenzol: Siedebeginn bei 36°

Siedetemperatur bei 80,5°C

Hochentzündlich und gesundheitsschädlich

Für uns nicht so gut geeignet, weil es sich leicht verflüchtigt

(2) Perfluor-decahydronaphthalin: Siedetemperatur bei 141-143°C

Keine Gefahrenhinweise

Diese Flüssigkeit wurde bei dieser Strahlzeit verwendet

(3) Perfluorheptan: Siedetemperatur 82-84°C; wurde nicht verwendet

Diese befanden sich in einem flachgedrückten Hartglasgefäß der Wandstärke  $\approx 1\text{mm}$ , dadurch sollte der Weg durch das Glas für alle Protonen gleich sein. Das für die NMR-Messung aktive Volumen lag zwischen  $\approx 50\text{mm}^3$  und  $500\text{mm}^3$ . Der innere Wandabstand betrug je nach Gefäß zwischen 1mm und 4mm. Die Öffnung des Gefäßes wurde durch ein Teflonband abgedichtet.

Damit die Protonen in der Flüssigkeit wirklich stoppen wurde die Reichweite der Protonen theoretisch mit Hilfe der Bethe-Bloch Formel bestimmt:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{DZ_{med}\rho_{med}}{A_{med}} \left( \frac{Z_{inc}}{\beta} \right)^2 \left[ \ln \left( \frac{2m_e \gamma^2 \beta^2 c^2}{I} \right) - \beta^2 \right],$$

wo  $D = 4\pi N_A r_e^2 m_e c^2 = 0,307 \text{ MeV cm}^2/\text{g}$  und  $I \approx 16(Z_{med})^{0,9} \text{ eV}$  ist.

In chemischen Gemischen wie Glas oder der Probenflüssigkeit schätzt man den Energieverlust pro Weglänge durch Aufsummieren der einzelnen Komponenten ab:

$$\frac{dE}{dx} \approx \sum_{n=1}^N \left[ \frac{dE}{dx} \right]_n,$$

wobei die Dichte  $\rho_{med}^n$  des n-ten chemischen Konstituenten durch die Partialdichte ersetzt wird.

Die Reichweite x erhält man durch numerische Integration von

$$dx = 1 / \frac{dE}{dx} \cdot dE.$$

Dies ist notwendig, weil das  $dE/dx$  mit abfallender Energie zunimmt.

Bei einer unteren Energiegrenze ist die Formel nicht mehr gültig und nimmt negative Werte an.

Nach dieser Formel ist ein Absorber vor der Probe nicht notwendig:

Nach dem  $30\mu\text{m}$  dicken Alu-Fenster bleiben von den 14,5MeV noch 14,29MeV übrig.

Nach dem Glas der Dicke 1mm bleiben noch 3,6MeV übrig.

Diese Energie gelangt in die Probe.

In einer Wasserprobe kämen die Protonen noch 0,2mm weit.

Trotzdem haben wir auch Gefäße mit innerem Wandabstand von 4mm benutzt, um sicher zu gehen, das die Protonen in der Probe stoppen.

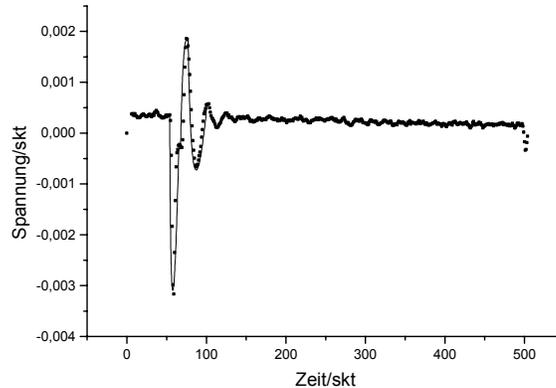
In der Versuchsdurchführung war noch nicht alles automatisiert.

Der Stahlunterbrecher war ein Stopper des Zyklotrons, der über die Warte per Schalter gesteuert wurde. Es mußte daher vom Datenaufnahmeraum telefonisch der Warte mitgeteilt werden, wann der Stopper wieder betätigt werden soll. Die Synchronisation von Stopper und NMR-Messung geschah über ein Relais. Für die NMR hatte das Relais den Nachteil, daß es prellte und daher manchmal zwei Pulse auslöste.

Die Daten wurden auf Diskette im Digital-Oszillographen abgespeichert.

Da unsere Signale nur im kHz-Bereich lagen, wurde die Rate des scope auf 250kHz eingestellt, die maximal mögliche Samplingrate beträgt 2GHz.

Als Ergebnis der festzuhalten, daß Nachschwingen Verstärkers kein Ausserdem ist die Teflonbandes beim aus dem entwichen.



Strahlzeit ist bis auf das des HF-Signal zu sehen war. Flüssigkeit trotz des Beschuß mehrmals Probenbehälter

**Bild 29.** Ein Nachschwinger des HF-Verstärkers aufgenommen während der Hauptmessung.

## 6.2. Die Zweite Strahlzeit

Sie brachte einige Veränderungen. Als Haltemagnet konnte diesmal ein supraleitender Magnet, dessen Feldhomogenität durch außen angeklebte Eisenschrauben auf  $10^{-6} T$  abgestimmt wurde, was einer Signallänge von  $25ms$  entspricht, eingesetzt werden.

Obwohl der Magnet Feldstärken bis zu 5T liefern kann, wurde er nur bei 1T betrieben, aufgrund des verwendeten HF-Verstärkers, der nur bis 40MHz arbeitet.

Der Strom war nicht so stabil wie bei einem supraleitenden Magneten gedacht.

Durch das daraus folgende zeitliche Abnehmen des Magnetfeldes ist das Aufsummieren nur in einer begrenzten Zeit sinnvoll, weil es in der Folgezeit den aufsummierten FID moduliert.

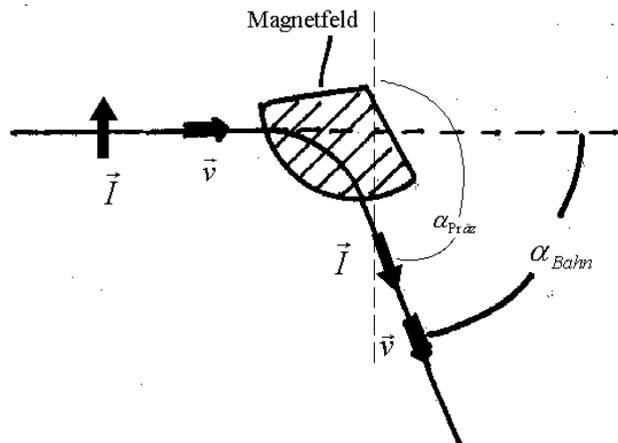
Da das Feld des Magneten horizontal liegt und der einzige Zugang der längs der Spulenachse ist, mußte der Spin des Protons in Flugrichtung gedreht werden. Dazu benötigte man einen Solenoiden und einen Umlenkmagneten.

Da am Zyklotron bereits mit longitudinal polarisierten Protonen gearbeitet worden ist, brauchte dieser Aufbau nur noch wieder instandgesetzt zu werden.

Der Solenoid, der bereits im Strahlgang saß, dreht den Spin um  $90^\circ$  von der y-Achse auf die x-Achse, wenn die z-Achse in Flugrichtung liegt. Im jetzt als Umlenkmagneten genutzten A4, dessen Feld in y-Richtung liegt, wurde der Spin gemäß

$$\alpha_{Pr\ddot{a}z} = \pm g_p / 2 \cdot \alpha_{Bahn} = 131,1^\circ,$$

$g_p = 5,58$ ;  $\alpha_{Bahn} = 47^\circ$ , gedreht.



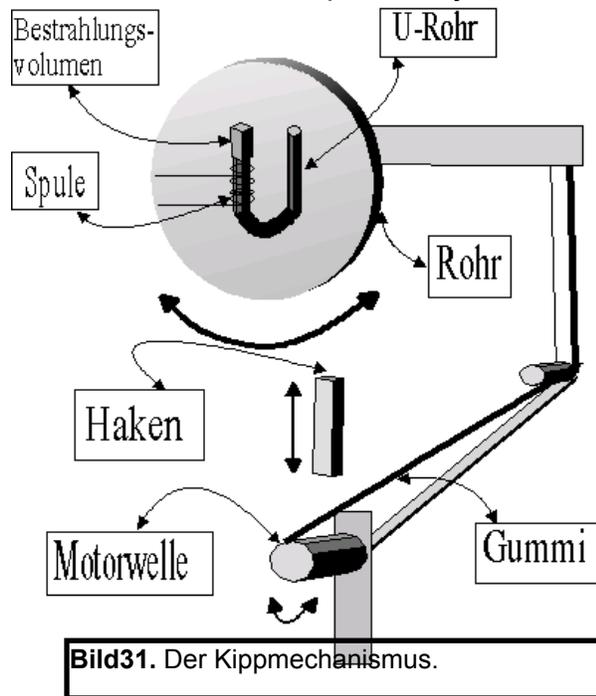
**Bild30.** Ablenkung eines Strahls und gleichzeitig Spinpräzession im Magnetfeld.

Der Winkel  $\alpha_{Bahn}$  sowie das benötigte Feld B brauchten nicht mehr neu ausgerechnet zu werden, weil der A4 Teil des oben erwähnten Aufbaus war und es so z.B. an der Vakuumkammer einen für diese Bahnkurve bestimmten Flansch gab, um den Strahl zu extrahieren. An diesen wurde das Rohr, das in den supraleitenden Magnet führte, angeflanscht.

Das Polarimeter wurde in Geradeausrichtung hinter den A4 gestellt. Damit war es möglich, bei abgeschaltetem A4 mit dem Polarimeter die transversale Polarisation sowohl in x-Richtung, mit eingeschaltetem Solenoiden, als auch ohne Solenoid in y-Richtung zu messen.

Es wurde ebenfalls ein neuer Probenkopf gebaut.

Der Bestrahlungsort und der Ort der NMR-Messung wurden räumlich getrennt, in dem die Probenflüssigkeit, die sich in einem U-Rohr befand, über einen Kippmechanismus vom flachgedrückten Glasrohr, in dem die Flüssigkeit bestrahlt, in das Spulenvolumen befördert wurde. Die Spule war jetzt ein Solenoid.



Das U-Rohr lag dabei exentrisch zur Drehachse, so daß die bestrahlte Flüssigkeit im selben homogenen Bereich des Magneten blieb.

Beschreibung des Kippmechanismus:

Am einem Rohr war die Probe befestigt. Das Rohr konnte mit Hilfe einer Pleuelstange gedreht werden. Die Pleuelstange war auf einer Welle befestigt, die wiederum von einem Motor gedreht wurde. In der einen Richtung hatte die Welle einen Anschlagpunkt, in der anderen rastete sie an einem Haken ein, der über einen Schalter zurückgenommen werden konnte.

Da im eingerasteten Zustand die Pleuelstange über ein Gummi gespannt war, drehte die Welle im Augenblick des Schaltens an den

anderen Anschlag und damit auch das U-Rohr. Der Vorteil dieses Mechanismus ist, das er rein mechanisch arbeitet und daher keine Streufelder unmittelbar vor und während der Messung erzeugt werden.

Diese neue Methode hatte gegenüber der ersten folgende Vorteile:

(1) Der Solenoid hat ein homogeneres Feld als die Helmholtzspule und eine höhere Güte

(2) Während bei der Helmholtzspule der Spulenquerschnitt vom

Strahldurchmesser  $\varnothing_{Strahl} = 7\text{mm}$  bestimmt wurde, konnte jetzt das Spulenvolumen dem

Volumen der bestrahlten Flüssigkeit angepaßt werden.

(3) Die Helmholtzspule aus Kupfer wurde stets durch den Strahl aktiviert. Dabei entstand

$^{63}\text{Zn}$  mit einer Halbwertszeit von 38,7m. Dies hatte zur Folge, das man vor jedem Probenwechsel eine gewisse Abklingzeit abwarten mußte.

Die Aktivierung der bestrahlten Flächen trat stets als Wartezeit in Erscheinung.

Dabei hatten die Elemente mit kurzer Halbwertszeit keine große Bedeutung, weil sich bei den kleinen Strahlströmen, mit denen wir gearbeitet haben, kein hoher Sättigungswert einstellen konnte, diese Aktivierung war schnell abgebaut.

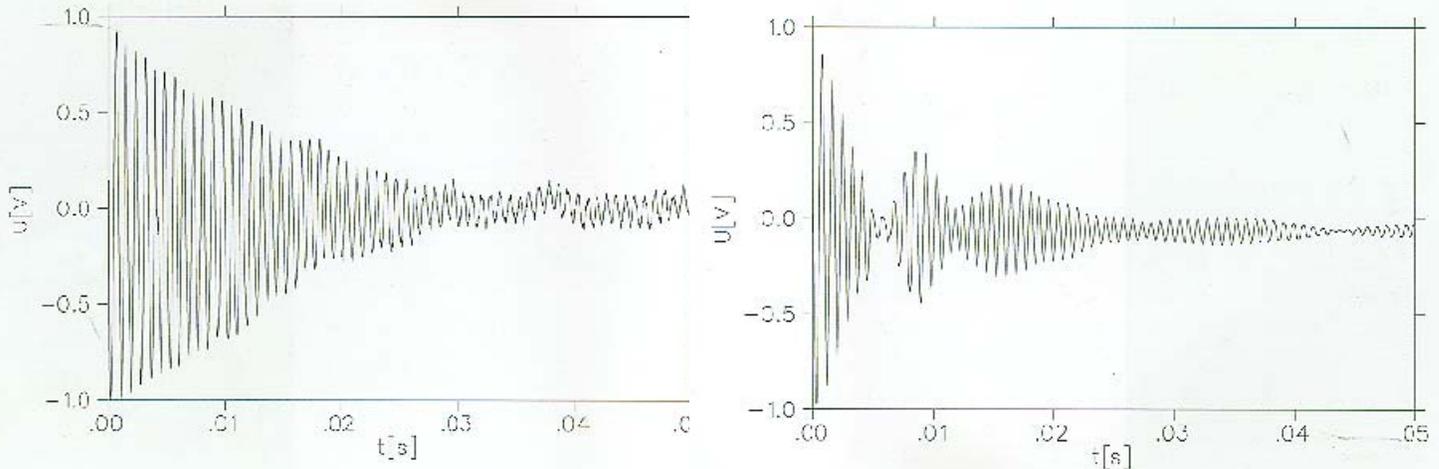
Genauso wenig spielten Elemente mit langen Halbwertszeiten eine Rolle, weil die Bestrahlungsdauer zu kurz war. Bei Elementen wie  $^{63}\text{Zn}$  mit Halbwertszeiten im Minutenbereich lag die Aktivität recht hoch.

Voraussetzung dafür, daß ein radioaktives Element hoher Aktivität erzeugt werden kann, ist, daß die Kernreaktion eine geringe Schwellenenergie und einen hohen

Wirkungsquerschnitt hat. Im Fall der Kernreaktion  $^{63}\text{Cu}(p,n)^{63}\text{Zn}$  liegt die Schwelle bei 4,2MeV und der maximale Wirkungsquerschnitt bei  $\sigma_{\text{max}} = 560\text{mb}$ .

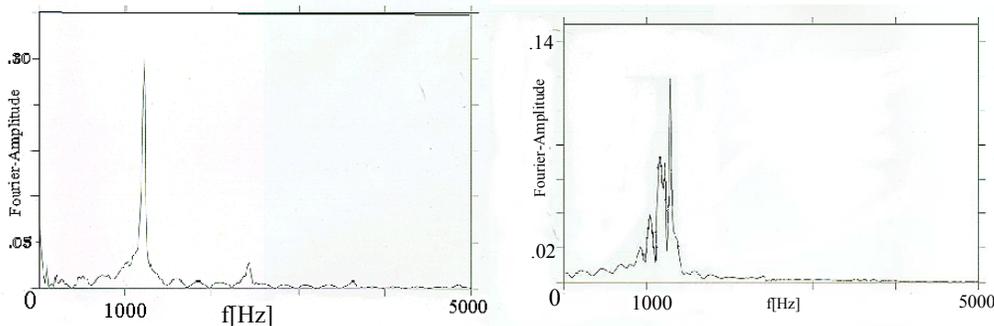
Ein Nachteil des Kippmechanismus war die Reproduzierbarkeit der beiden Anschläge, wodurch sich das lokale Feld, in dem sich die Spule befand, nach jedem Kippen etwas änderte, was wiederum die Resonanzfrequenz des Signals verändern kann.

Dies führte zu Problemen beim Aufsummieren der Spektren.



**Bild32.** Der linke FID ist der einer Einfachmessung, während der rechte einen über 150 Einfachmessungen gemittelten FID zeigt. Die Modulation im gemittelten FID rührt von Frequenzsprüngen her, die dadurch verursacht werden können, daß die Lage der Probe nach dem jeweiligen Hin- und Herkippen nicht mehr dieselbe war. Damit änderte sich stets das die Probe durchsetzende Feld und damit die Lamorfrequenz.

Im Fourierspektrum sind im gemittelten Fall die Frequenzsprünge zu erkennen:



**Bild 33.** Das linke Spektrum zeigt die Einfachmessung. Die Resonanzfrequenz liegt ungefähr bei 1,1kHz. Bei 100Hz und 2,2kHz sind Oberwellen zu erkennen. Das liegt daran, daß das Wassersignal so stark war, das es in den Nicht-Linearen-Bereich des HF-Verstärkers gelang. Im gemittelten Spektrum sind die Frequenzsprünge zu erkennen.

Eine andere Erklärung der Frequenzsprünge ist, daß das Feld des supraleitenden Magneten sehr leicht von außen beeinflusst werden konnte, so z.B. durch außen angebrachte Schrauben, um die Feldhomogenität zu verbessern.

Auf die Orientierung der Spins dagegen konnte die Flüssigkeitsbewegung keinen Einfluß haben.

Eine Gefahr bestand höchstens darin, daß durch Diffusion aufgrund des Konzentrationsgefälles die Protonen verloren gehen.

Die Reichweite versuchte man diesmal auch praktisch zu bestimmen, in dem man einen Stapel von 20µm dicken Kupferplättchen durchstrahlte, die sich im Probengefaß befanden, und anhand der  $\gamma$ -Übergänge des  $^{63}\text{Zn}$  mit Hilfe eines Germaniumdetektors die Stoptiefe suchte.

Theoretisch hätte dies nach ca. 0,4mm der Fall sein müssen, tatsächlich lag sie noch außerhalb des Stapels der Dicke. Als Absorber wurden daher noch 3 und 4 Lagen Teflonband hinzugefügt.

Das Experiment wurde inzwischen komplett über Rechner gesteuert.

Die NMR-Daten wurden aus dem Oszillographen via GPIB-System in den Rechner übertragen und dort ausgewertet. Der Kippmechanismus wurde ebenfalls über den Rechner ferngesteuert.

Die Strahlunterbrechung steuerte man jetzt über das Fokussieren und Defokussieren eines Quadrupols.

Auch wenn durch eine schnellere Regelsteuerung der Strahl nun stabiler war, lag die Stromstärke mit 200nA immer noch nicht hoch. Die Polarisation betrug ca 35% .

### 6.3. Die Dritte Strahlzeit

In der dritten Strahlzeit war man wieder auf den A4 als Haltemagnet angewiesen.

Um seine Homogenität zu verbessern wurde die Bohrung mit einem Eisenstift geschlossen.

Dadurch verbesserte sie sich am Probenort auf ca  $4 \cdot 10^{-6} T$ . Dies entspricht einem  $T_2^* = 6ms$  .

Es wurden diesmal zwei Probenköpfe vorbereitet.

Der erste bestand aus einer 20µm dicken, kupfernen Flachbandspule, die um eine komplett abgeschmolzene Glasküvette gewickelt wurde, in der sich die Probenflüssigkeit befand.

Es wurde deswegen eine Flachbandspule genommen, weil der Strahl durch die Spule geschossen werden sollte.

Das für die Einstellung der NMR-Apparatur nötige Wasser wurde bei Bedarf in eine feine Glaskapillare, die sich innerhalb der Spule befand, gepumpt.

Die Spulenform war der quaderförmigen Küvette angepaßt.

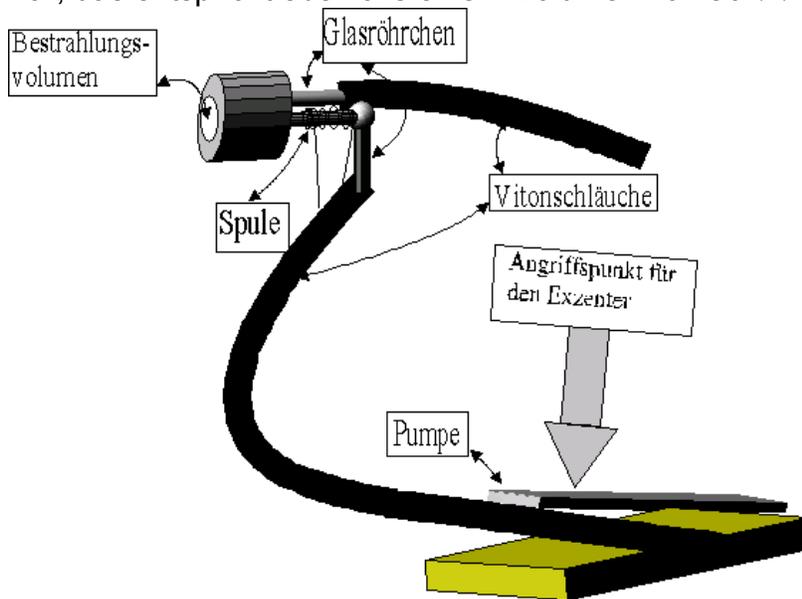
Damit ist die bestrahlte Fläche eben.

Die Güte war mit  $Q = 50$  nicht sehr hoch.

Der zweite Probenkopf stellte eine verbesserte Methode des Umpumpens zwischen Bestrahlungsort und Messort dar.

Die Probenflüssigkeit befand sich in einem aus drei Teilen zusammengesetzten Gehäuse.

Die Protonen gelangten durch ein planes; 1,6mm dickes Glasfenster in das  $38\text{mm}^3$  große Flüssigkeitsvolumen, das in Teflon eingefräst worden war. Von dort konnte die bestrahlte Flüssigkeit in ein Glasröhrchen mit dem Durchmesser  $\varnothing = 2\text{mm}$  gepumpt werden, um das eine 12mm lange Flachbandspule gewickelt worden war, das entspricht ebenfalls einem Volumen von  $38\text{mm}^3$ .



**Bild35.** Zweiter Probenkopf diesr Strahlzeit und Pumpsystem.

Über das Röhrchen mit der Spule wurde ein Vitonschlauch, der nicht von den Flüssigkeiten angegriffen wird, gestüpt. Dieser wird in einer Pumpkonstruktion um ein definiertes Volumen zusammengedrückt. Dadurch kann die Flüssigkeit zwischen Spule und Bestrahlungsvolumen hin und her bewegt werden. Im Glasröhrchen befindet sich ein Verdrängerkolben, der zwischen zwei Anschlagpunkte

laufen kann. Dies ist zum einen das Bestrahlungsfenster und zum anderen ein Knick im

Röhrchen, der hinter der Spule sitzt. Durch die Position des Kolbens erkennt man, wann das Spulenvolumen freigegeben worden ist.

In der Pumpkonstruktion liegt der Schlauch zwischen einem Hebel und dem Boden eingezwängt. Auf den Hebel drückt ein Exzenter, der über eine Welle von einem Motor gedreht wird.

Im Fall der Minimierung des Spulenvolumens, das hier angestrebt wurde, ist man auf eine Grenze gestoßen.

Dieses fiel auf, weil zu dem Zeitpunkt der Wobbelgenerator in Stuttgart war und die Güte daher über einen anderen Weg bestimmt werden mußte.

Der kleinen Spule wurde dazu ein Kondensator parallel geschaltet und dann zwischen zwei Spulenwindungen gelegt. Die eine war mit einer Frequenzdekade verbunden, während die andere das empfangene Signal auf einen Oszillographen gab.

Wurde mit der Resonanzfrequenz eingestrahlt, so koppelte das Signal in den Schwingkreis und dieser sandte es an die Empfängerspulenwindung wieder aus.

Die Güte wurde dann aus der Resonanzfrequenz und der Halbwertsbreite der Resonanzkurve bestimmt.

Im Fall der kleinen Spule koppelte das Signal kaum über den Spulenquerschnitt in den Schwingkreis ein, sondern mehr über die Zuleitungen. Der Felddurchsatz durch den von Kondensator, Spule und den Leitungen zwischen beiden gebildeten Kreis war größer als der durch die Spule, weil die Fläche A des Kreises größer war, und daher war dies auch

die induzierte Spannung  $U_{ind} = -nA \dot{B}$ .

Bei der Bestimmung der Güte des Schwingkreises geht daher auch die Induktivität dieses Kreises ein. In der Formel  $P_{Rx}/m_2^2 = \omega Q/2V$  ist daher mit einer wesentlich größeren Volumen zu rechnen als dem Zylindervolumen der Spule. Es wurde daher der Spulenquerschnitt auf  $\varnothing = 2mm$  vergrößert und die Länge der Zuleitungen minimiert.

Auch wurde es, als Variante dieses Probenkopfes, versucht die Spule in die Flüssigkeit zu stellen. Dabei stellte sich heraus, daß das Wasser ein zu guter Leiter ist. Es konnte kein Signal in den Schwingkreis eingekoppelt werden, weil das Wasser Kurzschlüsse zwischen den Windungen erzeugte. Da man aber auf das Wassersignal zur Einstellung der NMR-Apparatur nicht verzichten kann, wurde diese Variante verworfen.

Die Vorteile dieses Probenkopfes sind, daß für ihn die Reichweiteberechnung wegen der genau messbaren Wandstärke des Glasfensters einfacher ist, daß der Füllfaktor optimiert wird und daß eine solenoidförmige Spule benutzt werden kann. Ein Nachteil ist stets das Umpumpen und das nicht einfache Probenwechseln.

Es wurde in dieser Strahlzeit eine weitere Flüssigkeit, Tetrachlorkohlenstoff, eingesetzt, weil aus der  $\mu SR$  bekannt war, daß man in ihm nur das diamagnetische Signal sieht und keine Relaxation feststellbar ist.

Tetrachlorkohlenstoff ist ein Lösungsmittel, das nur in bestimmten Behältnissen gehalten werden kann. Deswegen wurden auch Vitonschläuche beim zweiten Probenkopf verwendet.

Es hat einen Siedepunkt von  $77^\circ C$  und ist sehr giftig und umweltgefährlich.

Da man einen anderen HF-Verstärker einsetzen konnte, der auch bei 70MHz noch arbeitet, wollte man den A4 in Sättigung fahren, um dadurch ein stabileres Feld zu gewinnen. Aus bisher nicht bekannten Gründen war das Feld bei diesen hohen Feldstärken wesentlich inhomogener, so daß man kein NMR-Signal finden konnte.

Es wurde daher wieder bei 40MHz gemessen.

Allerdings waren Feldschwankungen des Magneten durch die Frequenzsprünge des NMR-Signals von Wasser feststellbar. Beim Aufsummieren wurde das Signal dadurch moduliert.

Auch das Problem von Masseschleifen trat wieder auf. Durch die unterschiedlichen Massen liegt auf dem Außenleiter des Koax-Kabels eine zusätzliche Rauschspannung an. Dies trat insbesondere zwischen Srahplatz und Datenaufnahmeraum auf, weswegen ein NF-Verstärker gebaut wurde, der die Eingangsmasse von der Ausgangsmasse trennen sollte. Leider wurde der Eingangswiderstand des Verstärkers zu klein gewählt, weswegen die Trennung nicht gelang.

Es gab auch ein Problem mit der Reichweite.

Man konnte feststellen, daß durch den Beschuß die Flüssigkeit instantan anfängt Blasen zu bilden. Dies nutzte man aus, um die Reichweite experimentell zu ermitteln.

Es wurden verschieden dicke Absorber aus Glas vor die Probe gestellt und überprüft, wann die Blasen verschwinden. Dies war bei 2mm Dicke der Fall, während es dies theoretisch schon bei 1,3mm sein sollte.

Der Fehler lag wohl daran, daß die nach [14] für schwere Projektile zu verwendende Bethe-Bloch Formel für Protonen zu ungenaue Werte liefert, oder aber es lag an der unbekanntem chemischen Zusammensetzung des verwendeten Glases.

Das Problem, das durch das Blasenbilden entsteht, ist, daß die Protonen selbst in voluminöseren Gefäßen nicht mehr in der Flüssigkeit gestoppt werden können.

Ob die Ursache der Blasen eine Erwärmung oder eine chemische Reaktion ist, wurde nicht festgestellt. Die Tatsache, daß sie instantan mit dem Strahl auftreten spricht für letzteres.

Außerdem wurde bei Tetrachlorkohlenstoff eine Grünfärbung, die wahrscheinlich von freiem Chlor stammt, festgestellt.

Etwas erfreuliches hatte die Strahlzeit dennoch. Nachdem man dem nicht mehr einwandfrei funktionierenden A2 ein paar defekte Spulen entfernte, war der Strahl ausreichend stabil. Auch die Quelle wurde noch einmal optimiert und lieferte einen  $1\mu A$  starken Strahl.

Die Reparatur des A2-Magneten, mit der nach dieser Strahlzeit begonnen wurde, wird leider eine dreimonatige Betriebspause des Zyklotrons bedeuten.

## 6.4. Erkenntnisse aus den Strahlzeiten

Es ist als positives Ergebnis festzuhalten, daß es technisch möglich war den Versuch durchzuführen. Obwohl anfangs es noch keineswegs gesichert war, daß man im Zyklotronbereich sinnvoll NMR-Messungen durchführen kann. Und obwohl sich anfangs sowohl die Polarisationsquelle als auch das Polarimeter in einem demontierten Zustand befanden und deshalb schon lange nicht mehr benutzt worden waren.

Es stellte sich allerdings heraus, daß der von uns erwartete Strahlstrom von  $1\mu A$  erst bei der dritten Strahlzeit erreicht werden konnte. Der Polarisationsgrad lag meistens zwischen 50-60% und ist noch verbesserbar.

Die als Haltefeld eingesetzten Magneten, dies waren der A4 und der aus der Angewandten Physik ausgeliehene supraleitende Magnet, waren für weniger anspruchsvolle NMR-Messungen gut genug.

Aber sie stellen noch keine zufriedenstellende Lösung für dieses Experiment dar, weil ihre Felder zu instabil und zu inhomogen sind.

Denn da man sowieso nur ein schwaches Signal erwarten kann, ist es nicht sinnvoll dieses auch noch durch inhomogene und instabile Felder zu verkürzen. Außerdem hat man Meßempfindlichkeit verschenkt, weil nur bei 1T gearbeitet werden konnte.

Die Reichweiteberechnung muß noch einmal überprüft werden. Notfalls kann man sie aber stets experimentell bestimmen.

Das Hauptproblem ist allerdings die Probenwahl. Die Flüssigkeiten haben sich als ungeeignet herausgestellt, weil sie entweder verdampft oder durch chemische Reaktionen entwichen sind. Hier muß nach Proben gesucht werden, die durch den

Strahleinschuß nicht in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften verändert werden. Dies könnten vielleicht Festkörper sein. Hierzu mehr im nächsten Kapitel.

## 6.5. Veränderungsmöglichkeiten und mögliche Alternativen

Ist man auch weiterhin auf die bereits benutzten Haltemagneten angewiesen, so gibt es Möglichkeiten die Homogenität über dem Probenvolumen zu verbessern.

Eine, die hier kurz beschrieben wird, heißt Spinning.

Die Homogenität des Haltemagneten, insbesondere des A4, kann verbessert werden, in dem man die Probe um eine ihrer Achsen rotieren läßt. Dadurch werden die Inhomogenitäten des Feldes senkrecht zur Rotationsachse herausgemittelt.

Damit dieser Effekt eintreten kann, muß die Rotationsfrequenz des Spinners höher sein als die „Frequenz“  $\gamma\Delta B_0$ , mit der die Magnetisierung aus der Phase läuft.

Für den A4 mit einer Inhomogenität von  $2 \cdot 10^{-5} T$  bedeutet dies eine Rotationsfrequenz von ca 1kHz. Die Pläne für eine Umsetzung, es wurde daran gedacht eine Luftturbine zu bauen und die Probe durch einen Luftstrom in der Schwebe zu halten, wurden dennoch nicht umgesetzt, weil zum einen der A4 nur einen Polschuhabstand von 4cm hat und damit nur wenig Platz und zum anderen die benötigte Rotationsfrequenz sehr hoch für eine einfache technische Realisierung ist.

Die Homogenität des supraleitenden Magneten dagegen ist schon recht gut, um diese Methode anzuwenden. Man würde hier Frequenzen im 100Hz-Bereich benötigen.

Außerdem ist hier mehr Platz vorhanden, denn der Durchmesser des Magneten beträgt 7cm.

Der Sinn dieser Methode ist, die zeitliche Länge des Signals zu optimieren. Dadurch vergrößert man natürlich nicht die Anfangsamplitude des FID.

Im Frequenzspektrum aber wird man eine schmalere und höhere Linie erhalten, wodurch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert wird.

Mit dieser Methode wird allerdings die Inhomogenität in Richtung der Rotationsachse nicht verbessert.

Ein anderes Problem, das sich ebenfalls mit der Länge und der Anfangsamplitude des FID zu tun hat, ist das Nachschwingen des HF-Verstärkers, die sogenannte Totzeit.

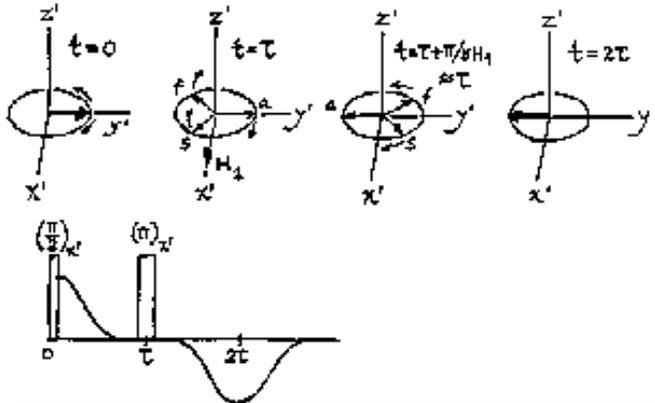
In dieser Zeit kann kein Signal empfangen werden, so daß der Anfang des FID mit der größten Amplitude nicht komplett erfaßt wird.

Ist das Signal so kurz, das es innerhalb der Totzeit schon verschwindet, so kann man an der FID-Methode nichts wesentliches mehr verbessern, wenn wie in unserem Fall die Feldhomogenität noch ausreicht, um ein Wassersignal sehen zu können, und man außerdem Probenflüssigkeiten verwendet hat, bei denen bereits  $T_1 = T_2$  gilt.

Bei Verwendung von Festkörpern bleibt als mögliche Lösung, um das Signal dennoch sehen zu können, die Spin-Echo-Methode, denn hier ist  $T_2 < T_1$ . Diese Methode kann allerdings auch nur dann weiterhelfen, wenn das Signal aufgrund des  $T_2$  so schnell verschwindet.

Für die Spin-Echo Methode benötigt man eine Pulsfolge  $\pi/2 - \tau - \pi$ . Nach dem  $\pi/2$ -Puls läßt man die Spins relaxieren. Nach der Zeit  $\tau$ , die größer als die Relaxationszeit  $T_2^*$  ist, legt man einen  $\pi$ -Puls an, durch den alle Spins um  $180^\circ$  um das  $B_1$ -Feld gedreht werden.

Dadurch laufen die Spins, die sich noch in der x-y-Ebene befinden und nur durch das inhomogene Magnetfeld und  $T_2$  Außer-Phase gelaufen sind, wieder zusammen. Und nach einer weiteren Zeit  $\tau$  ist ein relativ zum ursprünglichen FID invertiertes Spin-Echo zu sehen. Damit liegt das Signal jetzt außerhalb der Totzeit.



**Bild35.**Das obere Bild stellt die Spin-Echo Methode graphisch im rotierenden Bezugssystem dar. Im unteren Bild erkennt man, daß  $\tau > T_2^*$  ist und, daß das Echo invertiert ist.

Eine anschauliches Beispiel für das Spin-Echo ist ein Laufwettbewerb in einer Sportarena.

Nach einer gewissen Zeit nach dem Startschuß werden die Läufer auseinandergelaufen sein.

Drehen die Läufer nach einem weiteren Schuß um, so werden sie wieder alle gleichzeitig am Startpunkt ankommen.

Die Amplitude des Spin-Echo hängt exponentiell von  $\tau$  ab, wobei die Dämpfungskonstante nur das  $T_1$  ist. Damit ist das Spin-Echo unabhängig von Feldinhomogenitäten und  $T_2$ .

Ist die Linie so breit, daß auch die Spin-Echo Methode nicht weiterhilft, so ist die cw-Methode vielleicht die Möglichkeit.

Die cw-Methode, die bereits kurz vorgestellt wurde, arbeitet mit sehr schwachen HF-Amplituden, um das thermische Gleichgewicht im Spinsystem nur wenig zu stören.

Wenn man in unserem Fall die cw-Methode anwenden wollte, so wäre zu beachten, daß unser Spinsystem sich nicht im thermischen Gleichgewicht befindet, d.h. der Strahl müßte ebenfalls kontinuierlich eingestrahlt werden, um die Magnetisierung zu erhalten.

Eine zeitlang wurde auch diskutiert statt nach der NMR-Methode mit einem SQUID zu arbeiten. Die Funktionsweise des SQUID, bestehend aus einem supraleitenden Ring und einem oder zwei Josephson-Kontakten, beruht auf der Flußquantisierung. In [15]

findet man eine ausführliche Darstellung. Nach einer theoretischen Berechnung bräuchte man nur  $10^{10}$  polarisierte Protonen, um den Fluß nachweisen zu können. Das sind zwei Größenordnungen weniger als bei der NMR. Beim SQUID tritt aber das Problem auf, wie man ihn gegen Streufelder schützt. Im Gegensatz zur NMR spricht er auf das gesamte Frequenzspektrum an.

Das dürfte im Zyklotronbereich ein nicht zu vernachlässigendes Problem sein.

Letztendlich wurde überlegt, das Zyklotron zu umgehen, d.h. mit den langsamen Protonen aus der Quelle oder mit dem polarisierten Wasserstoffatomen zu arbeiten.

In beiden Fällen würden die Teilchen auf der Oberfläche des Festkörpers stoppen.

Ein ähnliches Experiment wurde bereits in mit Xenon durchgeführt.

In unserem Fall wäre der Ausbau der Polarisationsquelle, die sich unter dem Zyklotron befindet, zu aufwendig und die Erfolgsaussichten in den 3 Monaten, die zur Verfügung gestanden hätten, zu gering gewesen.

## Kapitel 7

### Zusammenfassung

Es wurde ein erster Schritt hin zu einer neuen Meßmethode unternommen. Dabei stellte sich vieles als machbar heraus, was zuerst bezweifelt wurde, wie zum Beispiel die Einsetzbarkeit der NMR im Zyklotronbereich oder allgemeiner die prinzipielle Durchführung der Meßmethode.

Es traten aber auch Schwierigkeiten auf, die innerhalb der ersten drei Strahlzeiten nicht gelöst werden konnten. Die schwerwiegendste ist dabei die richtige Auswahl der Proben.

Flüssigkeiten scheinen trotz längerer Relaxationszeiten nicht die beste Wahl zu sein.

Außer man findet eine sehr reaktionsträge Flüssigkeit mit hoher Siedetemperatur.

Es ist daher zu überlegen Festkörper zu verwenden. Da hier die Relaxationszeiten allgemein

kürzer sind, sollte auch überlegt werden anspruchsvollere Techniken wie Spin-Echo und Quadratur Detektion zu verwenden, um die Relaxationszeiten und das Signal-zu-Rauschverhältnis zu maximieren.

Ansonsten hat man noch die Möglichkeit andere Nachweismethoden als den FID einzusetzen. Dabei ist die cw-Methode nicht zu verachten. Auch wenn sie bei derselben Meßzeit ein wesentlich schlechteres Signal-zu-Rauschverhältnis liefert.

Dies sind alles Möglichkeiten, wie es weitergehen kann. Solange aber der Einfluß der verschiedenen Relaxationsarten, dazu gehören auch die Bildung von Wasserstoff und die Wechselwirkung mit Radikalen, nicht eindeutig geklärt ist, kann man nicht sagen, ob diese zum Erfolg führen werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] E.Fukushima, S.B.W. Roeder: Experimental Pulse NMR, komplettes Buch; Addison-Wesley Publishing Company, 1981
- [2] Göpel/Ziegler: Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie, Kapitel 3.6 Magnetische Struktur; B.G. Teubner Stuttgart, 1994
- [3] Schatz-Weidinger Nukleare Festkörperphysik; Kapitel NMR; Teubner Studienbücher Physik, 1985
- [4] Meinke/Gundlach: Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, Kapitel Rauschen Seite 1234 ff; Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York, 1968
- [5] H.H.Meinke: Einführung in die Elektrotechnik höherer Frequenzen; Spulen, Kondensatoren, Schwingkreise Kapitel 2 und 3; Springer-Verlag Berlin /Heidelberg /New York, 1965
- [6] E.Philippow: Taschenbuch 2 der Elektrotechnik; Rauschen Kapitel 4; Karl Hanser Verlag München Wien, 1977
- [7] Tietze-Schenk: Halbleiter-Schaltungstechnik; Springer-Verlag, 1993
- [8] D.Fick Einführung in die Kernphysik mit polarisierten Teilchen; Polarisationsquelle Kapitel 2, Streutheorie Kapitel 1 und 3; Bibliographisches Institut Mannheim /Wien /Zürich Hochschultaschenbuchverlag , 1971
- [9] Hinterberger: Physik der Teilchenbeschleuniger; Ionisierer Seite 96; Springer-Verlag, 1997
- [10] H.Hoinkes, 1966; Bild 20
- [11] W.Haeberli, 1967; Bild 21
- [12] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik Gruppe 1, Band 5; Springer-Verlag Berlin, 1973
- [13] Ziegler: Handbook of Range Distributions For Energetic Ions in all Elements Vol.6; Pergamon Press, 1980
- [14] M.Aguilar-Benitez et al: Particle Properties Data Booklet; Reichweiteberechnung Seite 92ff; Gedruckt bei Lawrence Berkeley Laboratory, erhältlich über Berkeley und CERN
- [15] W.Buckel: Supraleitung; SQUID Seite 282ff; Physik-Verlag Weinheim, 1984

- [16] H.W. Schmitt: Messung der Paritätsverletzung in der Proton-Proton Streuung bei 13.6MeV; Dissertation; Universität Bonn, 1991
- [17] H.G. Mathews: Aufbau einer Atomstrahlquelle polarisierter Protonen und Deuteronen für das Bonner Zyklotron unter Verwendung eines Kompressor-Sechspolmagnetsystems; Dissertation; Universität Bonn, 1979
- [18] Chemiekalien-Katalog 1997/98 der Firma Fluka Chemie AG

# Danksagungen

Ich danke

Meinen beiden Professoren Karl Maier und Peter Herzog, die stets bemüht waren aus mir einen anständigen Physiker zu machen.

Ganz besonders Karl Maier, der mir mit Rat und Tat zur Seite stand, und außerdem immer eine gute Idee hervorzaubern konnte.

„Meinem“ Assistenten Dr. Joachim Schüth, der sich stets Zeit für mich nahm, um meine Fragen zu beantworten. Leider stieß er erst im Laufe der Diplomarbeitszeit zu uns, sonst hätte ich noch mehr von ihm profitieren können.

PD Dr. Dieter Eversheim unserem Fachmann für alle Fragen das Zyklotron, die Polarisationsquelle, das Polarimeter betreffend. Ohne ihn wäre nichts möglich gewesen.

Dr. Peter Meier, der die Polarisationsquelle wieder instanzsetzte und während der Strahlzeiten justierte.

Dem MPI für Metallforschung in Stuttgart, ganz besonders Dr. Adolf Feinauer und Dr. Günter Meier, die den „fliegenden NMR-Aufbau“ zusammenstellten, mich in die NMR-Meßmethode einwiesen, die Apparatur persönlich nach Bonn brachten und uns während den Strahlzeiten unterstützten.

Dem Team des Zyklotrons, die sich sicherlich gewundert haben, was man alles unter einer Strahlzeit verstehen kann. Sie haben aber nicht nur Verständnis dafür gehabt, daß bei den ersten Strahlzeiten noch nicht alles rund laufen kann, sondern haben uns gerne beim Aufbau des Experimentes geholfen.

Den Mitgliedern der feinmechanischen Werkstatt, die ihre Arbeit nicht einfach nur ausführten, sondern mitdachten und Verbesserungsvorschläge parat hatten.

Dem Elektroniklabor für ihre Hilfsbereitschaft und dafür, daß ich ihr Lager benutzen durfte.

Dem Glasbläser Herrn Kath, der unsere Probengefäße nach dem Motto: „ Das geht nicht, aber ich kann es ja mal probieren,“ in höchster Perfektion herstellte.

Dem Schreiner Herrn Lenz für den Bau zweier Holztische, einmal für das Polarimeter und zum Anderen für den supraleitenden Magneten.

Meiner Arbeitsgruppe: Moritz Beckmann, Karsten Bennewitz, Carsten Bühner, Matthias Haaks, Ulrich Grünwald, Christoph Hugenschmitt, Hella Heußer, Ulrike Männig, Joachim Reske, Stephan Roth, Tobias Wider, Christiane Zamponie für das tolle Arbeitsklima und den Spaß den ich mit ihnen und sie vielleicht auch mit mir hatten.

Zuguterletzt allen, die mich in diesem Lebensabschnitt begleitet haben, und die ich an dieser Stelle vergessen habe zu erwähnen. Zu diesen Vergessenen gehören aber nicht die Bewohner meiner WG, mein Tischtennisverein, die Ovehöde-Jungs, meine Freunde, Verwandten und alle die mich kennen, insbesondere meine Eltern, die mich immer unterstützt haben.