

# Weiterentwicklung eines NMR-Experimentes mit polarisierten Protonen

---

Diplomarbeit in Physik  
angefertigt im Institut für Strahlen- und Kernphysik

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

Dezember 2000

Thomas Schieder  
aus Köln am Rhein



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

Referent: Prof. Dr. K. Maier

Korreferent: Prof. Dr. P. Herzog



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Grundlagen zur NMR . . . . .	4
2.1.1	Niveau-Aufspaltung . . . . .	4
2.1.2	Die zeitliche Entwicklung der Kernmagnetisierung . . . . .	5
2.1.3	Chemische Verschiebung . . . . .	7
2.1.4	Knight-Shift in Metallen . . . . .	7
2.1.5	Korringa-Relation . . . . .	8
2.1.6	CIDNP . . . . .	8
2.2	Quadratur-Verfahren . . . . .	9
2.3	Die Spins der Protonen im Strahlengang . . . . .	11
2.4	Abbremsung der Protonen durch Ionisation . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Versuchsaufbau</b>	<b>14</b>
3.1	NMR-Elektronik . . . . .	15
3.1.1	Der Schwingkreis . . . . .	16
3.1.2	Schaltungsaufbau . . . . .	16
3.2	Das Magnetfeld $B_0$ . . . . .	20
3.2.1	Der supraleitende Magnet . . . . .	20
3.2.2	Die Shimpulen . . . . .	20
3.3	Aufbau für Experimente bei 14 MeV . . . . .	21
3.3.1	Der Aufbau am „Hochenergie“-Strahlplatz . . . . .	23
3.4	Aufbau für Experimente mit 5 bis 10 keV . . . . .	24
3.4.1	Strahlführung beim „Niedrigenergie“-Experiment . . . . .	25
3.4.2	Der Aufbau am „Niedrigenergie“-Strahlplatz . . . . .	27
3.5	Die Quelle für polarisierte Protonen . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Auswerteverfahren</b>	<b>30</b>
4.1	Datenaufnahme . . . . .	30
4.2	Fouriertransformation . . . . .	31

4.2.1	Addition der Fourierspektren . . . . .	31
4.3	Quadratur-Auswertung . . . . .	34
4.4	Shim-Verfahren . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Hochenergie-Experiment</b>	<b>41</b>
5.1	Die Implantation der Protonen . . . . .	41
5.2	Untersuchung von D <sub>2</sub> O . . . . .	42
5.2.1	D <sub>2</sub> O ohne implantierte Protonen . . . . .	42
5.2.2	D <sub>2</sub> O mit polarisiert implantierten Protonen . . . . .	44
5.3	Untersuchungen an gelöstem Kaliumformiat . . . . .	48
5.3.1	Reaktionswege des Formiat-Ions . . . . .	48
5.3.2	Gelöstes Natrium-Formiat als Vergleichsprobe . . . . .	49
5.3.3	DCOOK ohne implantierte Protonen . . . . .	50
5.3.4	DCOOK mit polarisiertem Protonenstrahl . . . . .	52
<b>6</b>	<b>Niedrigenergie-Experiment</b>	<b>59</b>
6.1	Erste Inbetriebnahme . . . . .	59
6.1.1	Meßversuch an Silber . . . . .	61
<b>7</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>62</b>
<b>A</b>	<b>Spinbewegung in elektromagnetischen Feldern</b>	<b>64</b>
<b>B</b>	<b>Protonenreichweite in Silber</b>	<b>66</b>
<b>C</b>	<b>EinBlick</b>	<b>67</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Seit ihrer Entdeckung im Jahre 1945 durch die Gruppen um F.Bloch [2] und E.M.Purcel [19] hat die Magnetische Kernspinresonanz (NMR<sup>1</sup>) in vielen Bereichen der Physik, Chemie, Biologie und Medizin als unverzichtbare Untersuchungsmethode Einzug erhalten. Sie kommt beispielsweise bei der Strukturanalyse von Molekülen, zur Bestimmung von Festkörpereigenschaften oder zur bildlichen Darstellung von Körpergewebe zum Einsatz.

Ein großes Problem der herkömmlichen NMR ist jedoch die niedrige Empfindlichkeit. Um ein Induktionssignal (FID<sup>2</sup>) empfangen zu können, sind etwa  $10^{18}$  Kerne notwendig. Grund dafür ist u.a., daß herkömmliche NMR auf dem Bevölkerungsunterschied der Spinzustände beruht, die unter Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes im thermischen Gleichgewicht entsprechend der Boltzmann-Verteilung besetzt werden. Die dadurch resultierende Kernspinpolarisation  $\frac{\langle I_z \rangle}{\hbar I}$  liegt jedoch bei Raumtemperatur für ein  $B$ -Feld von einem Tesla in der Größenordnung von  $10^{-6}$ .

Es gibt mehrere Möglichkeiten, das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, welches u.a. abhängig ist von der Anzahl der Kerne pro Einheitsvolumen  $N_M$ , vom äußeren Magnetfeld  $B_0$ , der Anzahl der aufgenommenen FID's  $n$ , sowie der absoluten Temperatur  $T$  und der Länge des FID-Signals  $T_2^*$  [23]:

$$\frac{S}{N} \propto N_M B_0^{3/2} \sqrt{n} \frac{\sqrt{T_2^*}}{T^{3/2}} \quad (1.1)$$

Das Signal-Rausch-Verhältnis läßt sich zum einen dadurch verbessern, daß man zu höheren  $B_0$ -Feldern geht. Mittlerweile können Feldstärken von über 20 Tesla im Labor erzeugt werden. Einen anderen Weg geht man z.B. bei der NMR an orientierten Kernen (NMR/ON) [24], wo durch Absenken der Temperatur in den Millikelvin-Bereich eine starke Polarisation erreicht und au-

---

<sup>1</sup>Nuclear Magnetic Resonance

<sup>2</sup>Free Induction Decay

Berdem durch die Messung radioaktiver Zerfallsstrahlung die Empfindlichkeit gesteigert wird. Die  $T_2^*$ -Zeit bei Flüssigkeiten läßt sich durch Verbesserung der Homogenität des Magnetfeldes vergrößern. Eine weitere Möglichkeit, die Empfindlichkeit der NMR zu steigern, besteht darin, die normalerweise von der Boltzmann-Verteilung bestimmte Population der Spinzustände zu verändern. Bei Halbleitern kann dies durch optisches Pumpen mit polarisiertem Licht erreicht werden [13]. Auch an  $^3\text{He}$  und  $^{129}\text{Xe}$  gibt es Techniken, mit Lasern sog. Hyperpolarisation zu erzeugen [12].

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung einer neuen experimentellen Methode, bei der die Empfindlichkeit der NMR vergrößert wird, indem polarisierte Protonen in die zu untersuchenden Materialien bei verschiedenen Energien implantiert werden. Sie ist Teil eines Forschungsprojektes, das sich u.a. der Frage widmet, ob durch diese Methode neue Erkenntnisse über den Einfluß von Wasserstoff in Metallen und Halbleitern oder über die bei Bestrahlung ablaufenden Prozesse gewonnen werden können.

Der Polarisationsgrad des implantierten Protonenstrahls von 80% liegt um 5 Größenordnungen über dem von der Boltzmannverteilung herrührenden, so daß  $10^{13}$  Kerne zum Nachweis bei NMR-Experimenten ausreichen. Bei einem Strahlstrom von  $1 \mu\text{A}$  können diese innerhalb weniger Sekunden akkumuliert und anschließend per NMR detektiert werden. Die mittlere Eindringtiefe hängt von der Energie des Protonenstrahls und von der verwendeten Probe ab<sup>3</sup>; der Großteil der Protonen wird im sogenannten Bragg-Peak abgebremst, so daß Untersuchungen in einem eng begrenzten Tiefenbereich der Probe realisierbar werden.

In Metallen dringt hochfrequente Strahlung wegen der Abschirmung durch den Skin-Effekt nur bis zur sogenannten Skintiefe<sup>4</sup> ein. Die Protonen innerhalb der Skintiefe reichen normalerweise nicht aus, um ein NMR-Signal zu empfangen. Durch die Implantation polarisierter Protonen mit niedrigen Energien (einige keV) in den oberflächennahen Bereich könnten NMR-Untersuchungen in Metallen möglich werden. Weitere Anwendungen dieser Methode böten sich beispielsweise bei der Untersuchung des Einflusses von freiem Wasserstoff auf die Eigenschaften von Halbleitern, deren extrem niedrige Aufnahmekapazität für Wasserstoff Untersuchungen mit herkömmlichen Methoden erschwert, mit 'gewöhnlicher' NMR gar verhindert. In beiden

---

<sup>3</sup>Die Eindringtiefe kann mittels der Bethe-Bloch-Gleichung oder anhand experimentell bestimmter Daten abgeschätzt werden

<sup>4</sup>Die Skintiefe  $\delta$  ist die Eindringtiefe der Hochfrequenzstrahlung, bei der die Stromdichte auf  $\frac{1}{e}$  des Maximalwertes an der Leiterperipherie abgefallen ist. Bei 50 MHz ist die Skintiefe beispielsweise für Kupfer etwa  $10 \mu\text{m}$ .



Fällen hat Wasserstoff großen Einfluß auf die makroskopischen Eigenschaften der Materialien (Wasserstoffversprödung, Passivierung der Dotierungen usw.), so daß eine genaue Kenntnis der Ursachen dieses Einflusses von großer Bedeutung ist.

Im Rahmen dieser Arbeit sind zunächst Verbesserungen am Aufbau des NMR-Spektrometers hinsichtlich des Auflösungsvermögens und des Signal-Rausch-Verhältnisses durchgeführt worden. Mit Hilfe von sogenannten Shim-Spulen kann nun die Homogenität des statischen NMR-Magnetfeldes verbessert und damit die Linienbreite der Spektren verringert werden (siehe Abschnitt 3.2.2 und 4.4). Durch den Einbau eines weiteren NF-Verstärkers erfolgt die Aufnahme des FID nach dem Quadratur-Verfahren (Abschnitt 2.2 und 4.3).

Außerdem ermöglicht eine Modifikation des Aufbaus Experimente bei einer Energie des Protonenstrahls von wenigen keV (Abschnitt 3.4 und 6). Im Gegensatz zum Experimentaufbau für höhere Energien, bei dem die Protonen durch das Zyklotron beschleunigt werden, erfolgt die Implantation bei niedrigen Energien direkt aus der polarisierten Quelle. Während des ersten Tests konnte am Ort der Probe bei eingeschaltetem NMR-Magnetfeld ein polarisierter Teilchenstrahl von  $2,3 \mu\text{A}$  bei 5 keV gemessen werden. Eine Strahlzeit zur Detektion dieser polarisierten Protonen mittels NMR ist in Vorbereitung.

Bei 14,5 MeV durchgeführte Experimente an deuteriertem, in  $\text{D}_2\text{O}$  gelöstem Kaliumformiat (Abschnitt 5.3) zeigen einige bislang noch nicht vollständig verstandene Effekte, die jedoch nicht auf die Polarisierung der Protonen zurückzuführen sind. Ein Einbau der polarisierten Protonen in unterschiedlichen Molekülen konnte anhand der chemischen Verschiebung des NMR-Signals bislang nicht nachgewiesen werden.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Grundlagen zur NMR

Magnetische Dipolmomente  $\mu = \gamma\hbar I$  von Kernen mit Kernspin  $I$  werden durch ein äußeres Magnetfeld  $B_0$  beeinflusst. Die durch das Magnetfeld aufgespaltenen Zeeman-Niveaus werden nach der Boltzmannverteilung unterschiedlich besetzt. Das führt zu einer makroskopischen Kernmagnetisierung, die sich aufgrund von Relaxationsprozessen parallel zum Magnetfeld ausrichtet. Durch kurzzeitige Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes mit der Larmorfrequenz  $\omega_L = -\gamma B_0$  kann die resultierende Magnetisierung in die Ebene senkrecht zum Feld gelenkt und das Induktionssignal der anschließend präzedierenden Spins detektiert werden. Wegen der diamagnetischen Schwächung bzw. paramagnetischen Verstärkung des äußeren Magnetfeldes durch benachbarte Elektronen und Atome wirken auf die Kerne abhängig von ihrer Umgebung unterschiedliche Magnetfelder, so daß über die Frequenzen der empfangenen Signale Rückschlüsse auf die magnetische Umgebung möglich werden.

Die folgenden Abschnitte erläutern einige Grundlagen der Puls-NMR.

#### 2.1.1 Niveau-Aufspaltung

In einem äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  spalten die Energie-Niveaus eines Korns mit Kernspin  $I$  in  $(2I + 1)$  äquidistante Unterniveaus auf. Dies wird als Kern-Zeeman-Effekt bezeichnet. Die vorher energetisch entarteten  $M$ -Zustände werden um die Energie

$$E_m = -\mu B_0 = -\gamma\hbar B_0 M \quad (2.1)$$

verschoben, wobei  $\gamma = g\frac{\mu_N}{\hbar}$  das gyromagnetische Verhältnis und  $\mu$  das magnetische Moment des Korns ist. Das Kernmagneton besitzt den Wert

$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_{p,c}} = 5,0509 \cdot 10^{-27} \frac{\text{J}}{\text{T}}$ , und der g-Faktor für Protonen beträgt  $g_{\text{Proton}} = 5,59$ . Im thermischen Gleichgewicht bei absoluter Temperatur  $T$  sind die Zeeman-Niveaus nach der Boltzmannverteilung

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E_m}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

besetzt. Für den Erwartungswert der Kernspinpolarisation ergibt sich in erster Näherung [20]

$$\langle I_z \rangle = \frac{\gamma \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0 \quad (2.3)$$

Für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen resultiert somit in einem  $B_0$ -Feld von einem Tesla bei Raumtemperatur

$$\frac{\langle I_z \rangle}{\hbar I} \approx 3,5 \cdot 10^{-6},$$

ein sehr kleiner Wert, wie bereits in der Einleitung bemerkt. Verknüpft mit der Kernspinpolarisation ist die Kernmagnetisierung  $\mathbf{M}$ . Ihr Erwartungswert in Richtung des äußeren Magnetfeldes ist bei einer Kernspindichte  $N$  im Volumen  $V$

$$M_z = \sum_i \frac{\mu_{i,z}}{V} = N\gamma \langle I_z \rangle \quad (2.4)$$

### 2.1.2 Die zeitliche Entwicklung der Kernmagnetisierung

Obwohl die Orientierungen der Kernspins im statischen Magnetfeld gequantelt sind, kann die resultierende Kernmagnetisierung jede beliebige Richtung einnehmen, da sie aus der Summe von sehr vielen ( $\approx 10^{23}$ ) Kernmomenten gebildet wird. Das durch dieses Kernspinensemble gebildete magnetische Moment  $\mathbf{M}$  erfährt im äußeren Feld  $\mathbf{B}_0$  ein Drehmoment der Größe  $\mathbf{M} \times \mathbf{B}$ , das zu seiner Änderung führt:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}) \quad (2.5)$$

Resultierend präzediert die Kernmagnetisierung um das Magnetfeld mit der Larmorfrequenz  $\omega_L = -\gamma B$ .

Durch Einstrahlung eines Hochfrequenz-Feldes  $B_1$  senkrecht zum statischen Magnetfeld mit Frequenz  $\omega$  in der Nähe von  $\omega_L$ , kann diese Magnetisierung beeinflusst werden. Dies wird anschaulich klar, wenn man vom Laborsystem in das mit der Frequenz  $\omega$  rotierende Koordinatensystem mit Hilfe folgender, allgemein für eine Größe  $\mathbf{F}$  geltende Transformation übergeht:

$$\left(\frac{d\mathbf{F}}{dt}\right)_{rot} = \left(\frac{d\mathbf{F}}{dt}\right)_{lab} - (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{F}) \quad (2.6)$$

Dann wird aus Gleichung 2.5:

$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_{rot} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_{eff}) \quad (2.7)$$

wobei

$$\mathbf{B}_{eff} = (B_0 - B_\omega)\mathbf{e}_{z'} + B_1\mathbf{e}_{x'} \quad \text{beträgt mit} \quad B_\omega = -\frac{\omega}{\gamma} \quad (2.8)$$

$\mathbf{e}_{z'}$  und  $\mathbf{e}_{x'}$  sind hier die Einheitsvektoren des rotierenden Koordinatensystems.

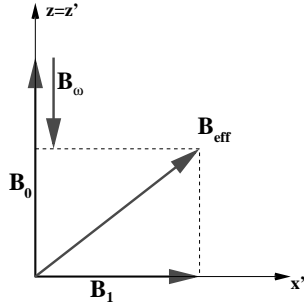


Abbildung 2.1: Darstellung von  $\mathbf{B}_{eff}$  im rotierenden Koordinatensystem.

Die Lösung dieser Bewegungsgleichung, die die gleiche Form besitzt wie (2.5), ist eine Präzession der Magnetisierung um  $\mathbf{B}_{eff}$ . Wenn  $\omega = \omega_L = -\gamma B_0$ , ist  $\mathbf{B}_{eff}$  mit  $B_1$  identisch, und die Magnetisierung präzediert um die  $x'$ -Achse (siehe Abbildung 2.1).

Wird das Hochfrequenzfeld bei  $\omega = \omega_L$  nur für den Zeitraum angelegt, den die Magnetisierung benötigt, eine Viertel-Umdrehung um die  $x'$ -Achse zu vollziehen ( $\tau_{90^\circ} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\gamma B_1}$ ), ist die z-Komponente vollständig gelöscht und die Magnetisierung in die  $y'$ -Achse gedreht; man

spricht von einem  $90^\circ$ -Puls.

Da der Drehimpuls z.B. an das Gitter abgegeben werden kann, kommt es zu einer Relaxation der Präzession, und die Magnetisierung stellt sich allmählich wieder parallel zum äußeren Feld ein. Um diesen Relaxationsprozess zu beschreiben, wird die Gleichung (2.5) abgeändert:

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Dabei ist  $T_1$  die *Spin-Gitter-Relaxationszeit*, eine charakteristische Zeit, in der Energie aus dem Kernspinsystem ins Gittersystem übertragen wird.  $T_2$  ist die *Spin-Spin-Relaxationszeit*. Sie gibt die Zeit an, mit der die Momente, die zu  $M_x$  und  $M_y$  beitragen, außer Phase geraten.

### 2.1.3 Chemische Verschiebung

Unter chemischer Verschiebung wird der Anteil beschrieben, um den das magnetische Feld am Kernort  $B_{Kern}$  gegenüber dem Wert des äußeren Magnetfeldes  $B_0$  verschoben ist. Somit läßt die Bestimmung der chemischen Verschiebung mit Hilfe der NMR Rückschlüsse auf die Umgebung des Kerns zu. Die chemische Verschiebung wird über die Fouriertransformierte des FID-Signales bestimmt und bezogen auf ein Referenzsignal angegeben (siehe auch Seite 33). Es gilt:

$$B_{Kern} = (1 - \sigma_D + \sigma_P)B_0 \quad (2.10)$$

wobei  $\sigma_D$  die diamagnetische,  $\sigma_P$  die paramagnetische chemische Verschiebung ist. Die diamagnetische Verschiebung stammt vom indirekten Einfluß der durch das äußere Feld veränderten Elektronenhülle auf das Feld am Kernort und kann störungstheoretisch abgeschätzt werden [20]. Mit dem zusätzlichen Dipol-Feld-Vektorpotential  $\vec{A}_\mu = \frac{\mu_0}{4\pi r^3}(\vec{\mu} \times \vec{r})$  erhält man für s-Elektronen in 1. Ordnung für das  $B_0$ -Feld effektiv eine Abschwächung um den Betrag  $\sigma_D(s) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4m_e \mu_B^2}{3\hbar^2} < \frac{1}{r} >$ . Für Wasserstoff liegt  $\sigma_D$  bei  $3 \cdot 10^{-5}$ .

Ein Beispiel für einen paramagnetischen Effekt liefert die in Metallen auftretende Knight-Shift.

### 2.1.4 Knight-Shift in Metallen

Ähnlich wie die Pauli-Spinsuszeptibilität hat die Knight-Shift ihre Ursache in der Polarisierung der Leitungselektronen durch das Anheben bzw. Absenken der Energiebänder für die Spinzustände im äußeren Magnetfeld. Das Band mit dem magnetischen Moment parallel zu  $B_0$  wird um den Betrag  $\mu_B B_0$  abgesenkt, das andere angehoben. Da beide Bänder bis zur Fermi-Kante aufgefüllt werden, resultiert ein Überschuß an Elektronen mit  $\vec{\mu}_S$  parallel zu  $\vec{B}_0$  und eine Magnetisierung der Probe um  $M = \frac{3N\mu_B^2}{2k_B T_F} B_0$ , mit der Fermi-Temperatur  $T_F = E_F/k_B$  und  $N$  der Elektronendichte. Für s-Elektronen wird der Einfluß dieses Magnetfeldes durch den sog. Fermi-Kontakt-Term beschrieben, der eine Verschiebung des Magnetfeldes um den Faktor

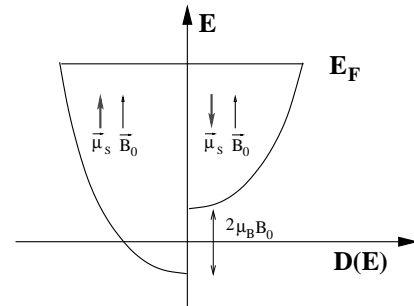


Abbildung 2.2: Einfluß des  $B_0$ -Feldes auf die Energiebänder unterschiedlicher Spinzustände

$$K = \frac{\Delta B}{B_0} = \frac{2}{3} \frac{\mu_0 M}{B_0} \frac{|\psi(0)|^2}{N} \quad (2.11)$$

bewirkt [20].  $|\psi(0)|^2$  ist die Dichte der Elektronen am Kernort. Die Größe  $K$  bezeichnet man als Knight-Shift. Sie liegt in der Größenordnung von Promille bis zu einigen Prozent.

### 2.1.5 Korringa-Relation

Die Korringa-Relation verknüpft die Knight-Shift aus Gleichung (2.11) mit der Spin-Gitter-Relaxation-Konstante  $T_1$  und der absoluten Temperatur  $T$ :

$$T_1 T = \frac{\hbar}{4\pi k_B} \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_N} \right)^2 \frac{1}{K^2} \quad (2.12)$$

Sie hat ihre Ursache in der Streuung von Leitungselektronen am Spin des Atomkerns, wodurch es zu einem Spinaustausch kommt. Die Energieüberträge bei diesem Streuprozess ( $\hbar \{ \omega_L(\text{Kern}) - \omega_L(\text{Elektron}) \}$ ) sind sehr klein, deshalb können nur Elektronen in der Nähe der „aufgeweichten“ Fermikante daran teilnehmen. Die Zahl der unbesetzten Zustände an der Fermikante ist proportional zu  $k_B T$ . Da die Relaxationsrate  $\frac{1}{T_1}$  von der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Spinzuständen abhängt, somit proportional zu der Anzahl der umklappbaren Elektronen ist, ergibt sich obiger Zusammenhang zwischen Temperatur und Spin-Gitter-Relaxationszeit.

Die Implantationzeit der polarisierten Protonen kann nicht wesentlich größer sein als die  $T_1$ -Relaxationszeit, da sonst während der Bestrahlung die Polarisation bereits wieder zerstört würde. Mit Hilfe von Gleichung (2.12) kann die  $T_1$ -Zeit abgeschätzt werden. Der Gleichung entnimmt man auch, daß die Relaxationszeit größer wird, wenn man zu tiefen Temperaturen übergeht. Zur Untersuchung von Metallen ist daher eine ausreichende Kühlung der Probe nötig.

### 2.1.6 CIDNP

Durch die Energiezuführung mit der Implantation des Protonenstrahls können Radikale entstehen, deren Rekombinationsverhalten einen Effekt bewirken kann, den man als Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization (CIDNP) bezeichnet. Beobachtet werden dann im NMR-Spektrum sowohl Absorptions- als auch Emissionslinien. Da solche Linien bei der Untersuchung von Kaliumformiat auftraten, soll der Mechanismus anhand eines typischen Beispiels kurz beschrieben werden. Hervorgerufen wird der Effekt durch den Einfluß der Kernspins der Radikalpaare über die Hyperfeinwechselwirkung auf die Frequenz von Singulett-Triplett-Oszillationen ihrer Elektronenspins.

In dem Ausgangsmolekül sind alle Kernspinzustände gleich besetzt, abgesehen von den kleinen Differenzen der Boltzmannverteilung. Die Elektronenspinzustände haben gewöhnlich Singulett-Charakter:

$$\psi_0 = S = \frac{1}{\sqrt{2}} ( |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle ).$$

Nach der durch die Energiezuführung hervorgerufene Separation des Ausgangsmoleküls sind die Eigenfunktionen der beiden Radikalpaare  $|\uparrow\downarrow\rangle$  und  $|\downarrow\uparrow\rangle$ , so daß sich für die Gesamtwellenfunktion der Elektronen die Singulett- und Triplett-Zustände zu mischen beginnen:

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} ( e^{-i\omega_1 t} |\uparrow\downarrow\rangle - e^{-i\omega_2 t} |\downarrow\uparrow\rangle )$$

Die Frequenzen  $\omega$  hängen von den g-Faktoren der beiden Radikale, sowie von deren Kernspinpolarisation ab. Da die Wahrscheinlichkeit der Rekombination mit der Zeit abnimmt und außerdem eine Rekombination der Radikale zum Ausgangsmolekül nur für einen Singulett-Zustand der Elektronenwellenfunktion möglich ist, kommt es bei dem Rekombinationsmolekül zu einer Kernspinpolarisation. Betrachtet man Radikale unter der Annahme, daß sich die Elektronenwellenfunktion der Einzel-Radikale langsamer bei resultierender Kernspinpolarisation parallel zum äußeren Magnetfeld entwickeln, als bei antiparalleler Ausrichtung, so werden nach einer gegebenen Zeit  $t$  mehr Radikale mit Kernspin parallel zum Magnetfeld im Elektron-Singulett-Zustand verblieben sein. Für die rekombinierten Moleküle ergibt sich dann eine Polarisierung der Kernspins.

Die Bedingungen für die Geschwindigkeit des Mischens zwischen  $S$  und  $T_0$ -Zuständen der Gesamt-Wellenfunktion liefert das Matrixelement des Hamiltonoperators für diesen Übergang [7]:

$$H_{ST_0} = \frac{1}{2} \left[ \beta B_0 (g_1 - g_2) + \sum_i a_i M_i - \sum_k a_k M_k \right] \quad (2.13)$$

Der erste Term rührt von der Zeeman-Aufspaltung der Energien her, mit unterschiedlichen g-Faktoren für die beiden Radikale. Die Summen behandeln die Hyperfeinwechselwirkungen der jeweiligen Radikale, mit  $a_i$  und  $a_k$  als Vorzeichen.

## 2.2 Quadratur-Verfahren

Bei der NMR-Apparatur wird durch einen Mischer das FID-Signal in den kHz-Bereich (NF) umgesetzt. Das Referenzsignal (HF) mit der Frequenz  $\nu_{HF}$

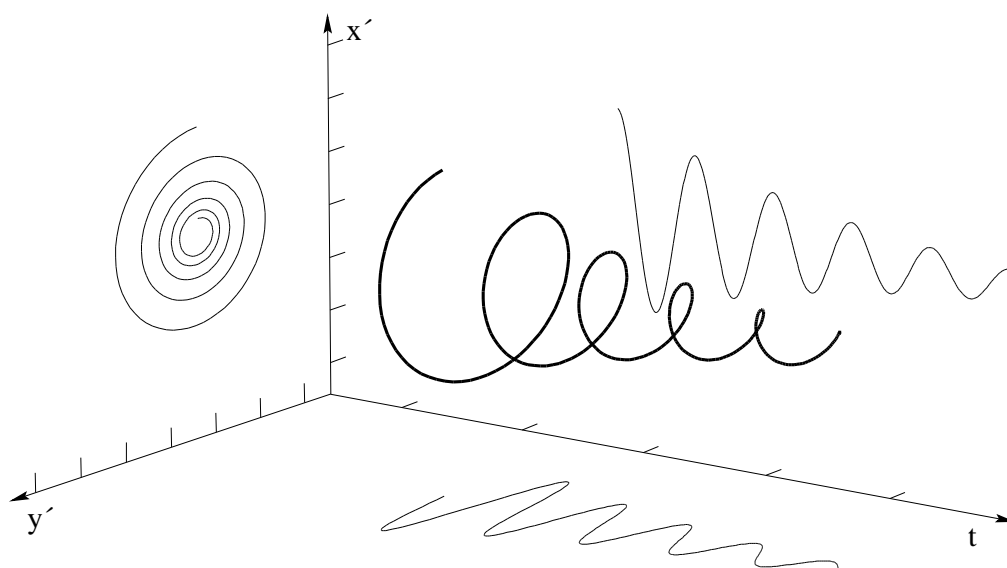


Abbildung 2.3: Zerfall und Präzession der Kernmagnetisierung im rotierenden Koordinatensystem. Liegt z.B. nur die  $x'$ -Komponente vor, läßt sich keine Aussage über den Drehsinn machen.

wird dabei von dem FID-Eingangssignal subtrahiert (das ebenfalls addierte Signal wird herausgefiltert), was zur Folge hat, daß die Frequenz  $\nu_{HF}$  in unseren NF-Spektren bei 0 Hz liegt.

Frequenzen oberhalb und unterhalb der Transmitterfrequenz, in den NF-Spektren also positive und negative Frequenzen, können aber bei einfacher Detektion (ohne Quadratur-Verfahren, mit nur einem Mischer) nicht unterschieden werden. Selbst wenn man mit der HF nur auf einer Seite des interessanten Bereichs des Spektrums bleibt<sup>1</sup> und dadurch im NF-Spektrum dieser Bereich nur positive bzw. nur negative Frequenzen besitzt, ist keine Unterscheidung zwischen dem Rauschen mit positiver oder negativer Frequenz mehr möglich, so daß sich das Rauschen des negativen Bereichs auf die positive Seite spiegelt und umgekehrt.

Das Problem läßt sich verdeutlichen, indem die Rotation der Kernmagnetisierung im mit der Frequenz  $\nu_{HF}$  rotierenden Koordinatensystem betrachtet wird (siehe Abbildung 2.3). Steht nur eine Komponente des Signals (z.B. nur die  $x'$ ) zur Verfügung, läßt sich keine Aussage zum Drehsinn der Kernmagnetisierung machen, positive und negative Frequenzen bleiben also ununterscheidbar. Die Idee des Quadratur-Verfahrens besteht darin, sowohl die  $M_{x'}$ - als auch die  $M_{y'}$ -Komponente der Kernmagnetisierung zu detektieren.

<sup>1</sup>was allerdings den Nachteil hat, daß die Sende-Leistung nur zur Hälfte ausgeschöpft wird



Dies ermöglicht die Unterscheidung zwischen Rechts- und Linksdrehen im rotierenden Koordinatensystem, und folglich zwischen positiven und negativen Frequenzen im NF-Spektrum. Das Rauschen des negativen NF-Spektrums wird in beiden Kanälen nicht mehr auf die positive Seite gespiegelt. Dadurch verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis um den Faktor  $\sqrt{2}$ , da das Rauschen in beiden Kanälen unkorreliert ist und sich um den gleichen Faktor vergrößert, während sich das Signal verdoppelt.

Die Implementierung der Quadratur-Detektion ist einfach. Das FID-Signal wird auf zwei Mischer verteilt, deren Referenzsignale um  $90^\circ$  gegeneinander verschoben sind; siehe dazu auch Abschnitt 3.1.2. Fortan werden die beiden Signale getrennt, aber möglichst identisch verarbeitet. Die Auswertung der beiden Kanäle erfolgt nach der Fouriertransformation (siehe Abschnitt 4.3).

## 2.3 Die Spins der Protonen im Strahlengang

Der für die Experimente verwendete NMR-Magnet besteht aus einem Helmholtz-Spulenpaar, so daß das resultierende Magnetfeld parallel (oder antiparallel) zur Flugrichtung der implantierten Protonen zeigt. Der Kernspin<sup>2</sup> der zu implantierenden Protonen muß deshalb parallel bzw. antiparallel zur Ausbreitungsrichtung ausgerichtet sein. Dies wird durch geeignete magnetische oder durch Kombinationen aus magnetischen und elektrischen Feldern in der Strahlführung erreicht. Dabei muß der g-Faktor der Protonen berücksichtigt werden.

Die zur Berechnung der benötigten Felder verwendeten Formeln sind im Anhang A angegeben. Bei der Beschreibung des Aufbaus des jeweiligen Experiments wird auf die genaue Strahlführung eingegangen.

## 2.4 Abbremsung der Protonen durch Ionisation

Zur Berechnung der Energie, mit denen die Protonen im Hochenergie-Experiment in die Probe implantiert werden, kann die Bethe-Bloch-Gleichung, die den Energieverlust eines Ions in Materie beschreibt, herangezogen werden [15] [20]. Im nicht-relativistischen Fall gilt:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{z^2 e^4 m_k n_e}{8\pi \epsilon_0^2 E_k m_e} \ln \left( \frac{4m_e E_k}{\langle E_B^{(e)} \rangle m_k} \right) \quad (2.14)$$

---

<sup>2</sup>genauer: der Erwartungswert des Kernspins

mit

$n_e$	$= \frac{Z}{A} \rho N_a$ Elektronendichte des absorbierenden Materials	$m_k$	Masse des einfallenden Teilchens
$Z$	Ordnungszahl	$E_k$	Energie des einfallenden Teilchens
$A$	Atommasse	$z$	Anzahl der Elementarladungen des einfallenden Teilchens
$\rho$	Dichte des absorbierenden Materials	$\langle E_B^{(e)} \rangle$	mittleres Ionisierungspotential
$N_a$	Avogadro'sche Zahl		

Material	$\langle E_B^{(e)} \rangle$ [eV]
Al	166
$H_2O$	75
Luft	85,7
Si	173

Tabelle 2.1: Mittleres Ionisierungspotential einiger Stoffe

Für das mittlere Ionisierungspotential  $\langle E_B^{(e)} \rangle$  sind aus [14] nebenstehend einige Werte angegeben. Für  $Z \geq 13$  liefert die empirische Formel  $\frac{I}{Z} = 9,76 + 58,8Z^{-1,19}$  eV brauchbare Ergebnisse.

Bei den Experimenten mit polarisierten Protonen wird ausgenutzt, daß bedingt durch das Ansteigen des Energieverlustes bei tieferen Energien die Protonen trotz der statistischen Natur des Bremsvorgangs alle in einer eng begrenzten Eindringtiefe gestoppt werden (siehe Abbildung 2.4 und 2.5).

Über die anfängliche Energie läßt sich die Eindringtiefe der Protonen in der Probe festlegen. Für die Untersuchungen von Metallen werden die Protonen innerhalb der Skintiefe implantiert, da die Hochfrequenz der NMR in tieferen Regionen abgeschwächt wird. Um Flüssigkeiten zu untersuchen, dürfen die Protonen nicht in den Gefäßwänden absorbiert werden, deshalb werden höhere Energien benötigt. Durch die Markierung der Protonen über die Polarität können außerdem Untersuchungen der Umgebung direkt am Bragg-Peak geführt werden.

Infolge von Umladungsprozessen verringert sich bei niedrigen Energien der Energieverlust pro zurückgelegter Wegeinheit, so daß die Bethe-Bloch-Formel ohne Korrekturterme für die Berechnung der Reichweite der Protonen nicht mehr verwendet werden kann. Die Reichweiten lassen sich jedoch anhand experimentell erstellter Literaturwerte [1] abschätzen (siehe dazu Anhang B).

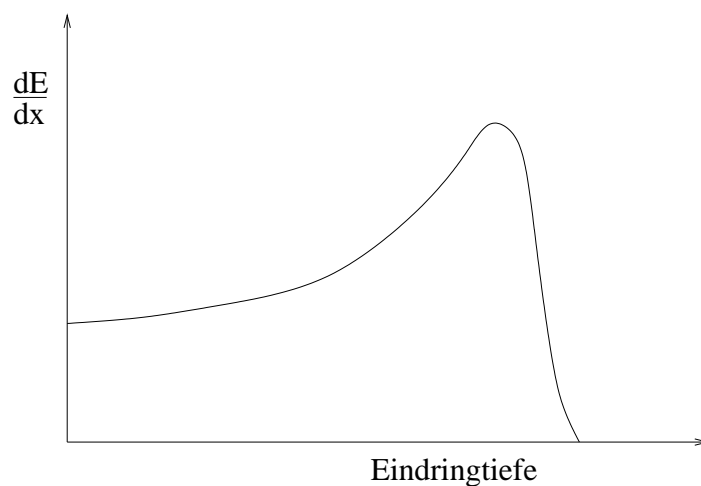


Abbildung 2.4: Typische Bragg-Kurve: Gegen Ende der Eindringtiefe erreicht  $\frac{dE}{dx}$  ein Maximum (Bragg-Peak).

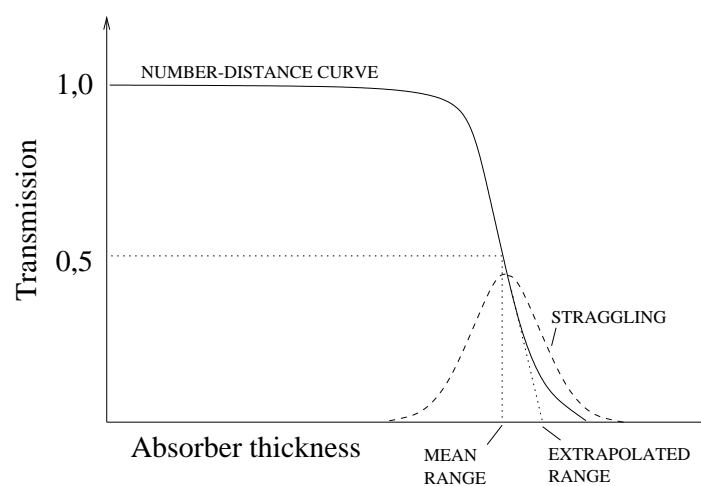


Abbildung 2.5: Bei der „number-distance curve“ wird gegen die Absorberdicke das Verhältnis der transmittierten gegenüber der auf ein Absorbermaterial bei konstanter Energie beschleunigten Teilchen aufgetragen. Die Teilchen werden daher nur in einem eng begrenzten Bereich gestoppt.

# Kapitel 3

## Versuchsaufbau

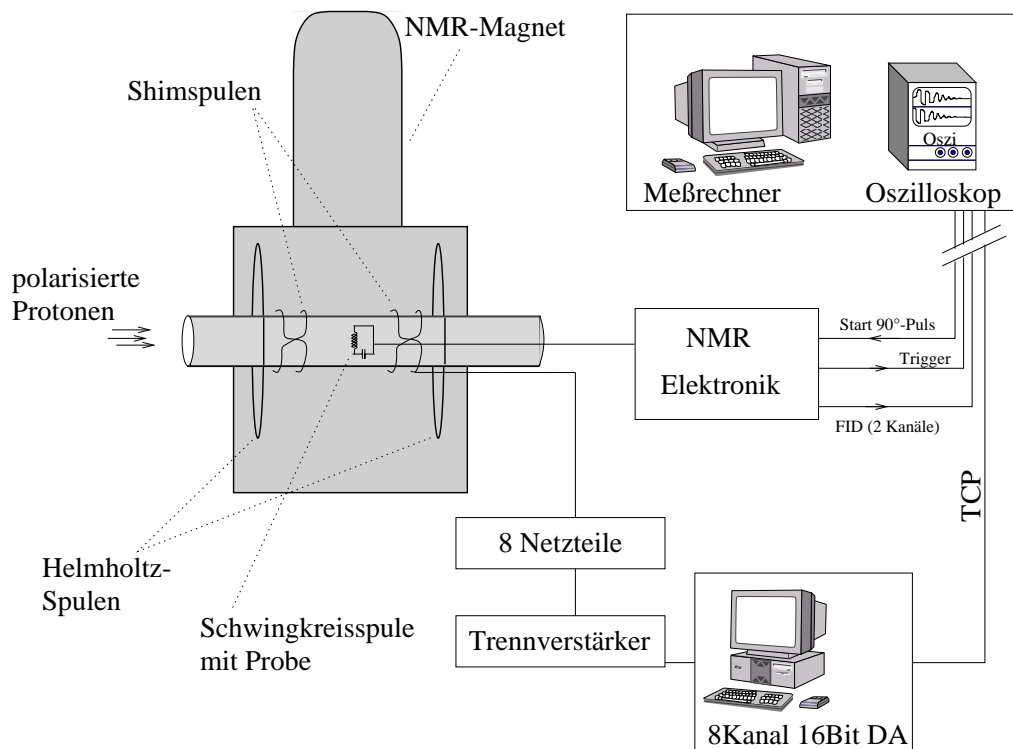


Abbildung 3.1: Schema des Aufbaus

Am Bonner Zyklotron können Protonen polarisiert erzeugt und auf eine Energie bis 14,5 MeV beschleunigt werden. Durch geeignete magnetische und elektrostatische Felder werden die Protonen mit Spin parallel bzw. anti-parallel zur Flugrichtung in die zu untersuchende Probe implantiert, die sich in der Mitte des supraleitenden NMR-Magneten befindet. Dieser erzeugt mit

Hilfe einer Helmholtz-Spulen-Geometrie ein Feld in Strahlrichtung von etwa 1,2 Tesla. Über rechnergesteuerte zusätzliche Ströme in geeigneten Shim-Spulen kann die Homogenität des Magnetfeldes optimiert werden. Die Probe befindet sich in der Spule des NMR-Schwingkreises, über den sowohl die Hochfrequenz (etwa 50MHz) mit ca. 400mW eingestrahlt, als auch das FID detektiert wird. Der 90°-Puls wird, phasengebunden an das 50-Hz-Signal des Stromnetzes, vom Meßrechner ausgelöst; das FID wird mittels eines durch den 90°-Pulser getriggerten Oszilloskops aufgenommen. Anschließend kann dieses über den GPIB-Bus vom Meßrechner ausgelesen und abgespeichert werden.

Im folgenden wird zwischen dem Experimentaufbau bei „hohen“ Energien, bei dem die Protonen durch das Zyklotron auf 14,5 MeV beschleunigt werden, und dem Aufbau bei „niedrigen“ Energien, wo die Protonen direkt aus der polarisierten Quelle kommend bei 5 keV implantiert werden, unterschieden. In beiden Fällen ist jedoch der elektronische Teil des NMR-Spektrometers identisch.

### 3.1 NMR-Elektronik

Herzstück der NMR-Apparatur (siehe Abbildung 3.3) ist der Schwingkreis, der aus einem Glimmer-Kondensator und einer Spule in paralleler Anordnung besteht. Im Innern der Spule befindet sich die zu untersuchende Probe. Sowohl das Einstrahlen der Hochfrequenz, als auch das Detektieren des FID-Signals geschieht über diesen Schwingkreis, dessen Resonanzfrequenz auf den Meßbereich abgestimmt ist. Die Hochfrequenz (um 50 MHz) liefert ein Frequenzgenerator. Sie wird nur für die Dauer des 90°-Pulses auf den Schwingkreis gegeben, wobei der Startzeitpunkt vom Computer vorgegeben wird. Eine geschickte Anordnung von gekreuzten Dioden und einem  $\lambda/4$ -Kabel bewirkt, daß die eingekoppelte Hochfrequenz nicht die empfindlichen Verstärker beschädigt, diese aber innerhalb 80  $\mu$ s nach dem Ende des Pulses detektierfähig sind. Das Signal des Frequenzgenerators wird ebenfalls verwendet, um das gefilterte und verstärkte FID-Signal durch Mischung in den kHz-Bereich umzusetzen. Weiter verstärkt wird es dann von einem Digital-Oszilloskop digitalisiert und zwischengespeichert, bis es vom Computer ausgelesen wird. Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Komponenten des elektronischen Aufbaus näher erläutert.

### 3.1.1 Der Schwingkreis

Die Spule besteht aus einem 25  $\mu\text{m}$  dicken Silberband, das mit 8 Windungen bei einem Durchmesser von 7 mm auf einer Länge von ca. 1 cm um ein Glasröhrchen gewickelt ist. Dieses Röhrchen dient bei Experimenten mit hohen Energien gleichzeitig als Halter des Proberöhrchens. Im Falle des Niedrigenergieexperimentes ist die Spule selbsthaltend ausgeführt und hat 11 Windungen. Als Kapazität wird ein 47 bzw. 33 pF Glimmerkondensator verwendet. In Abbildung 3.3 ist die Ankopplung des Schwingkreises dargestellt. Als Koppelkondensator dient bei dem 14-MeV-Experiment ein eingebauter Trimkondensator, im 5keV-Experiment ein Stück Koaxialkabel, welches soweit gekürzt wird, daß der Schwingkreis auf rein reelle 50 $\Omega$  angepaßt ist (siehe Abschnitt 3.1.2).

#### Die Güte des Schwingkreises

Die Leer-Güte  $Q_0$  eines Schwingkreises, dessen Widerstand  $R_0$  in Serie geschaltet ist, ist definiert als

$$Q_0 = \frac{1}{\omega_0 C R_0} = \frac{\omega_0 L}{R_0} = \sqrt{\frac{L}{C}} \frac{1}{R_0} \quad (3.1)$$

wobei  $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$  die Resonanzkreisfrequenz und  $R_0$  der zu vermeidende Widerstand des Schwingkreises ist. Die Bandbreite  $B$  eines Schwingkreises ist definiert als die Differenz der Grenzfrequenzen, bei denen die Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung den Wert  $\pm 45^\circ$  erreichen. Sie hängt mit der Güte  $Q_0$  und der Resonanzfrequenz  $f_0 = \omega_0/2\pi$  wie folgt zusammen [25]:

$$B = f_{+45^\circ} - f_{-45^\circ} = \frac{f_0}{Q_0} \quad (3.2)$$

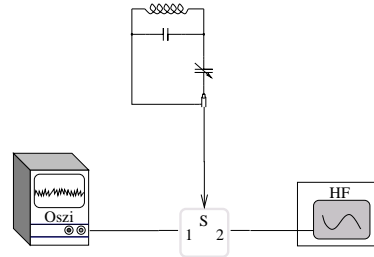


Abbildung 3.2: Schaltbild zur Gütebestimmung und Abgleichung des Schwingkreises

### 3.1.2 Schaltungsaufbau

#### Splitter



Der Splitter oder auch Power-Divider, in Abbildung 3.3 durch das nebenstehende Zeichen symbolisiert, läßt Hochfrequenz, die an dem S-Eingang angelegt wird, zu gleichen Teilen an den beiden Ausgängen durch. Die Ausgangssignale haben die gleiche Phase, die gleiche Amplitude und sind hochohmig voneinander getrennt. Ein Signal, an einem der Ausgänge angelegt,

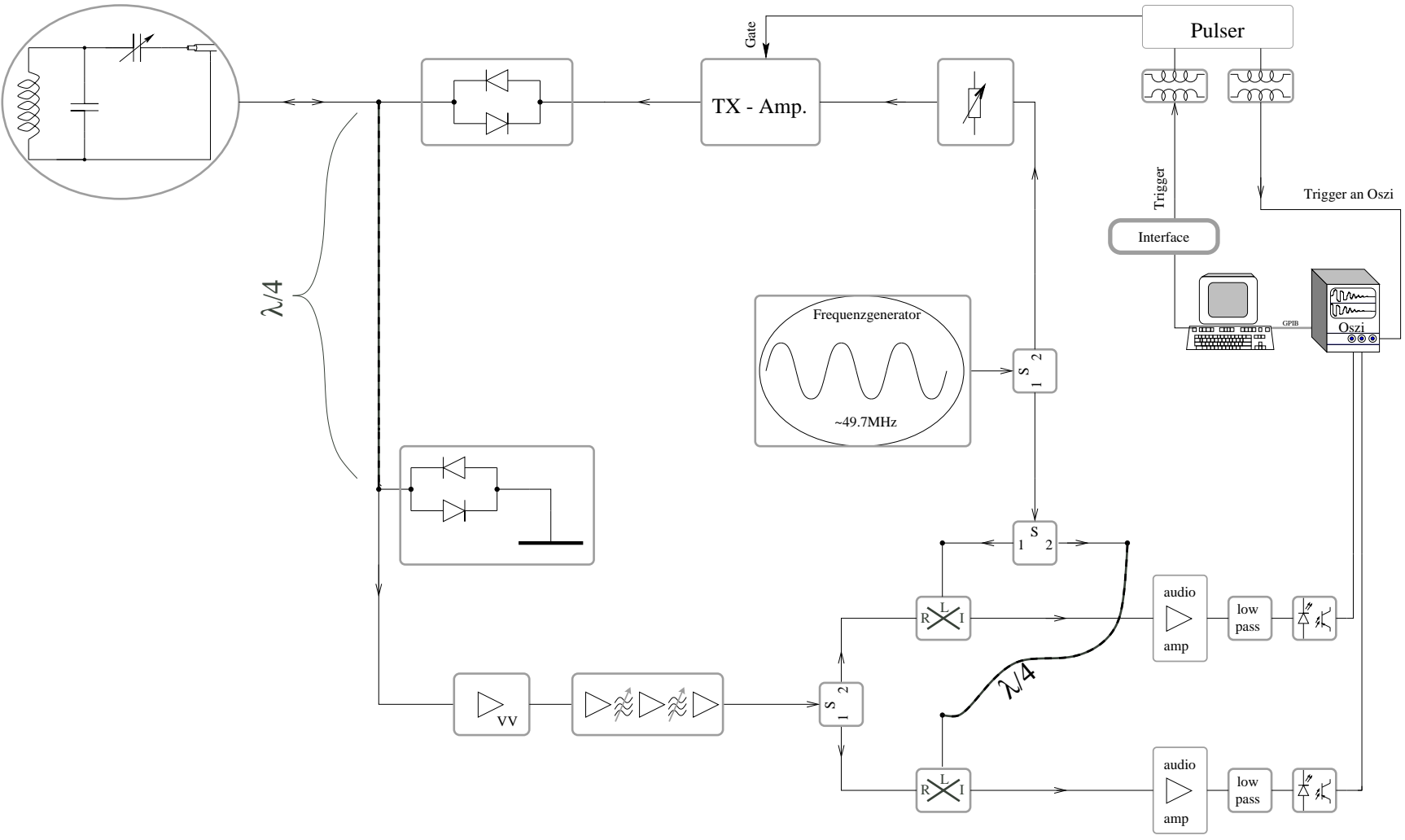


Abbildung 3.3: Schema der NMR-Elektronik

wird daher nur an dem S-Tor ausgegeben. Das kann z.B. beim Abgleichen der Spule ausgenutzt werden, wo nur ein Signal am Oszilloskop anliegt, wenn der Schwingkreis am S-Tor noch nicht ganz  $50\Omega$  besitzt und somit das Signal teilweise reflektiert.

Um die Güte zu bestimmen wurde in gleicher Weise verfahren: Das Signal des Frequenzgenerators (0 dBm) wurde über einen Splitter auf den Schwingkreis und dann über einen in Serie geschalteten  $50\Omega$ -Abschluß auf ein Oszilloskop gegeben (siehe Abbildung 3.2). Mit dem Durchfahren der Frequenz wurde diese und die Spannungsamplituden des auf das Oszilloskop zurückgestreuten Signals aufgenommen und graphisch dargestellt. Eine schnelle Überprüfung erlaubte die Bestimmung der Bandbreite über die Frequenzen, bei denen die Amplitude auf  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  ihres Wertes abgefallen war.

### Mischer



Wenn bei einem Mischer (Double balanced mixer) an den L- und R-Eingängen zwei unterschiedliche Hochfrequenzen angelegt werden, erscheinen am dritten Tor die Summe und die Differenz der Frequenzen. Mathematisch ausgedrückt heißt das für zwei Signale  $R = R_0 \cos(\omega_R t + \phi_R)$  und  $L = L_0 \cos(\omega_L t + \phi_L)$ , das analog multiplizierte Ausgangssignal  $X \propto LR$  besitzt die Form

$$X \propto \frac{1}{2} R_0 L_0 \{ \cos[(\omega_R - \omega_L)t + \phi_R - \phi_L] + \cos[(\omega_R + \omega_L)t + \phi_R + \phi_L] \} \quad (3.3)$$

Es gibt vielerlei Anwendungsmöglichkeiten des Mixers (Phasendetektor, Frequenzverdoppler, ...); hier wird er dafür verwendet, das hochfrequente FID-Signal mit dem des Frequenzgenerators zu mischen und somit in den kHz-Bereich umzusetzen. Hierbei interessiert nur der erste cos-Term von Gleichung 3.3 (auf den zweiten Term reagiert der nachfolgende NF-Verstärker wegen der hohen Frequenz nicht empfindlich). Anschaulich beschrieben, ermöglicht einem der Mischer, als Beobachter in das mit der Hochfrequenz rotierende Koordinatensystem zu gelangen. Siehe dazu auch Seite 10.

### $\lambda/4$ -Kabel und gekreuzte Dioden

In den Elektronik-Aufbau sind zwei Kabel eingebaut, deren Länge ein Viertel der Wellenlänge der Resonanzfrequenz ist; unter Berücksichtigung der gegenüber im Vakuum geringeren Ausbreitungsgeschwindigkeit in Koaxialkabeln beträgt die Länge bei 50MHz etwa 1m.

Das  $\lambda/4$ -Kabel in der Nähe des Schwingkreises hat in Verbindung mit den unmittelbar angeschlossenen gekreuzten Dioden die Aufgabe, einerseits



das pegelstarke Signal des  $90^\circ$ -Pulses von den empfindlichen Verstärkern abzuhalten, andererseits für das schwache FID-Signal durchlässig zu sein. Das wichtigste Merkmal des  $\lambda/4$ -Kabels ist die Eigenschaft, daß es die Impedanz wie folgt transformiert:

$$Z_{in}Z_{out} = |Z|^2 \quad (3.4)$$

wobei  $Z$  die Impedanz des Kabels selbst (also  $50\Omega$ ),  $Z_{in}$  und  $Z_{out}$  die Impedanzen am Ein- und Ausgang sind. Da für pegelstarke Signale (groß gegen  $\pm 0,7V$ ) die gegen Masse gelegten, gekreuzten Dioden durchlässig sind, die Ausgangsimpedanz also praktisch gleich Null ist, transformiert sich die Impedanz am Eingang des Kabels auf Unendlich. Für das starke Signal des  $90^\circ$ -Pulses bildet das  $\lambda/4$ -Kabel folglich keinen Nebenschluß. Andererseits sperren die gekreuzten Dioden für Signale unterhalb der Spannung von ca.  $0.5V$ , so daß nicht die Masse, sondern die  $50\Omega$  des nachfolgenden Hochfrequenzverstärkers an dem  $\lambda/4$ -Kabel anliegen. Außerdem sperren die Dioden in Richtung Frequenzgenerator, so daß das FID-Signal ohne Nebenschluß durch den Sender das  $\lambda/4$ -Kabel passieren kann.

Das andere  $\lambda/4$ -Kabel hat nur die Aufgabe, den Weg des Signals zu verlängern, so daß für das Quadraturverfahren (siehe Seite 9) an dem einen Mischer ein um  $90^\circ$  phasenverschobenes Signal gelangt.

### Die Verstärkung des FID's

Das hochfrequente Induktionssignal des FID's wird hinter dem  $\lambda/4$ -Kabel durch einen rauscharmen Vorverstärker verstärkt. Anschließend wird es auf eine Reihe von monolithischen Verstärkern und Filtern gegeben, die bei Bedarf erweiterbar sind. Die Filter haben eine Bandbreite von 1 MHz.

Um zu verhindern, daß Rauschen von Frequenzen oberhalb der Nyquist-Frequenz (siehe Abschnitt 4.2) zu niedrigen Frequenzen gespiegelt wird, beinhaltet die nach dem Mischer folgende Niederfrequenz-Verstärkerstufe ein Bessel-Tiefpaß-Filter, dessen Resonanzfrequenz bei  $50kHz$  liegt. Für das Quadratur-Verfahren wurde dieser Verstärker identisch nachgebaut und in den Aufbau an beschriebener Stelle eingefügt.

### Der $90^\circ$ -Pulser

Die Triggerung des  $90^\circ$ -Pulses erfolgt rechnergesteuert und phasengebunden an das  $50Hz$ -Signal des Stromnetzes. Die Länge des Pulses ist vor Ort einstellbar.

## 3.2 Das Magnetfeld $B_0$

### 3.2.1 Der supraleitende Magnet

Das statische Magnetfeld für die NMR-Experimente wird mit Hilfe eines supraleitenden Helmholtz-Spulenpaares erzeugt, dessen Mittelachse horizontal in Richtung des Teilchenstrahls ausgerichtet ist (fortan mit z-Achse beschrieben). Da die HF bei 50 MHz liegt, wird ein Feld um 1,2 T benötigt (siehe Gleichung 2.1). Mit Hilfe zweier Heizdrähte (Switch), die durch ihre Erwärmung supraleitende Verbindungen unterbrechen, kann Strom von außen in die Spulen gespeist werden. Zum Ausgleichen eventueller Inhomogenitäten in z-Richtung an der Schwingkreisposition können die Helmholtzspulen getrennt bespeist werden.

Zur Reduktion des Helium-Verbrauchs ist der Magnet evakuiert und mit einem Schutzschild, gefüllt mit flüssigem Stickstoff, versehen. Außerdem wurde der Heliumbehälter mit dünner Metallfolie mehrfach ummantelt. Der Verbrauch an Helium liegt trotz der Maßnahmen bei etwa 10l Gas pro Minute.

Ohne weitere Maßnahmen waren aufgrund der Inhomogenität des Magnetfeldes über dem Probenvolumen selbst bei Wasser nur  $T_2^*$ -Zeiten von höchstens 10ms zu erreichen, was zu stark verbreiterten Linien im Spektrum führte. Mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Ausgleichsspulen konnten die  $T_2^*$ -Zeiten auf über 60ms erhöht werden, was einer Auflösung von etwa 0,4ppm entspricht.

### 3.2.2 Die Shimspulen

Um das Auflösungsvermögen des NMR-Spektrums zu verbessern, wurden um das Strahlrohr Spulen gewickelt, die die Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes über dem Probenvolumen ausgleichen sollten. Ziel war es, Feldgradienten erster und zweiter Ordnung auszuschalten. Insgesamt wurden dazu 8 Spulen benötigt, drei für die Gradienten in x, y, und z-Richtung, 5 weitere für die Kugelfunktionen mit  $l=2$ . Die genaue Position der Shimspulen auf dem Strahlrohr wurde mit Hilfe von Simulationen der resultierenden Felder bestimmt, wobei zwei Punkte berücksichtigt werden mußten: zum einen mußten die Spulen so angeordnet sein, daß das Wickeln der Spulen realisierbar blieb, zum anderen mußte gewährleistet sein, daß die Funktionen untereinander möglichst unabhängig waren und keine Anteile höherer Ordnung besaßen. Eine Änderung des Stromes in einer Spule zur Ausgleichen des Feldes in 2. Ordnung sollte keine Änderung eines Feldes anderer Ordnung hervorrufen und insbesondere nicht das statische Magnetfeld beeinflussen. Ein Beispiel für die Wicklung einer Spule ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Verwendet wur-

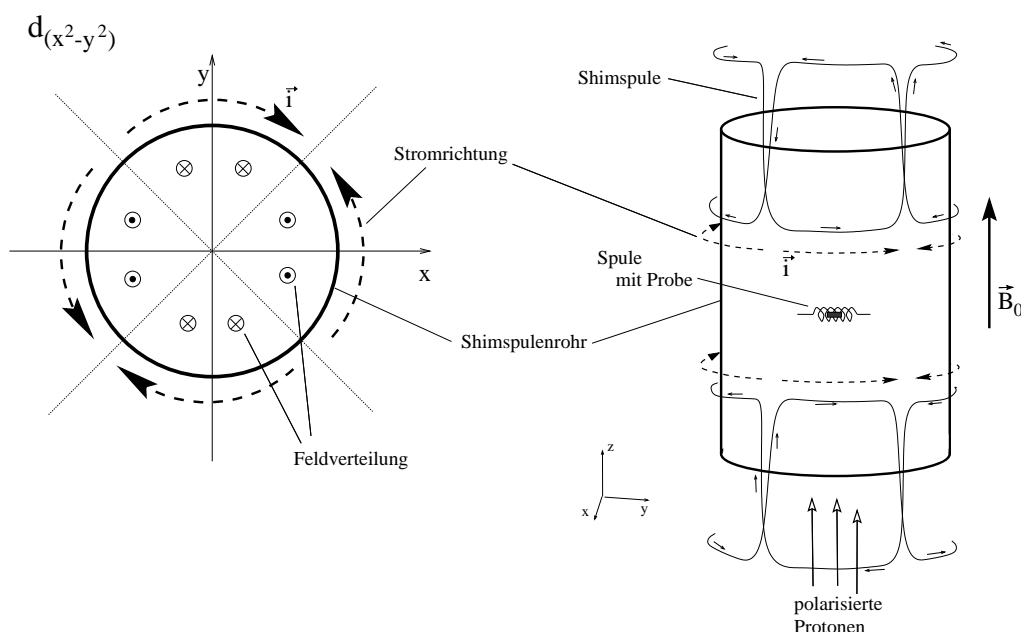


Abbildung 3.4: Wicklung der Shimspulen, Beispiel der  $d_{x^2-y^2}$ -Spule.

den 20 bzw. 30 Windungen Kupferlackdraht pro Spule mit 0,4 bis 0,6 mm Durchmesser.

Jede Spule wurde an ein separates unipolares Netzteil (30V, 3A) angeschlossen, welches über eine Spannung steuerbar war. Die Steuerung wurde von einem Rechner über Trennverstärker mit Hilfe einer 8-Kanal 16Bit-DA-Karte übernommen, die Umpolung jedes Kanals mit einem Relais über die parallele Schnittstelle ermöglicht. Der Rechner war über eine TCP/IP-Leitung mit dem Meßrechner verbunden und diente nur der Einstellung der Shimspulenströme. Der Algorithmus zum Auffinden des Optimums der Shimstromeinstellungen wird in Abschnitt 4.4 beschrieben.

### 3.3 Aufbau für Experimente bei 14 MeV

Nachdem die polarisierten Protonen im Zyklotron auf 14 MeV beschleunigt worden sind, gelangen sie durch ein System von Umlenk- und Quadrupolmagneten zum Experimentierplatz, in Abbildung 3.5 als Strahlplatz 2a gekennzeichnet. Vor dem Umlenkmagneten A2 ist ein Steerer<sup>1</sup> eingebaut, der als Auslenkeinrichtung zum Ein- und Ausschalten des Strahls dient. Bis einschließlich zum Umlenkmagneten A2 ist die Polarisation der Protonen verti-

<sup>1</sup>Magnet zur Kontrolle des Teilchenstrahls in horizontaler oder vertikaler Richtung

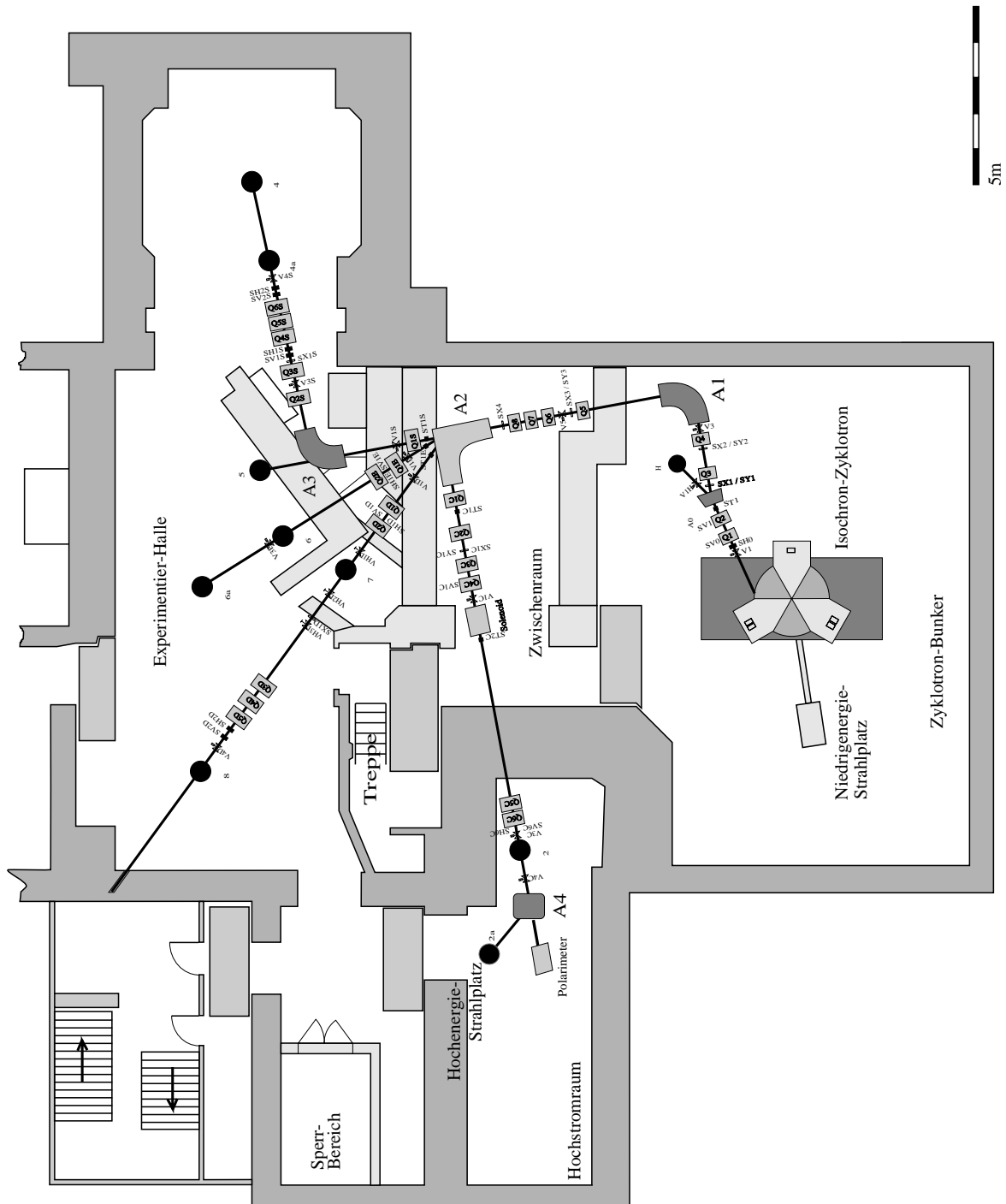


Abbildung 3.5: Die Strahlführung der Hochenergieexperiment: beschleunigt durch das Zyklotron auf 14,5 MeV gelangen die polarisierten Protonen über die Magneten A1, A2 und A4 zum Strahlplatz 2a. [27]

kal ausgerichtet, so daß sie durch die Umlenkmagneten und von den Magnetfeldern im Zyklotron nicht beeinflußt wird, da deren Felder alle parallel zum Spin stehen. Am Strahlplatz wird jedoch eine Polarisierung in Ausbreitungsrichtung benötigt, so daß vor dem Umlenkmagnet A4 ein Solenoid eingebaut ist, der die Polarisierung in horizontaler Richtung, aber immer noch senkrecht zur Strahlrichtung, dreht. Nach Gleichung A.3 benötigt man bei einer Länge des Solenoids von etwa 1 m für Protonen mit 14 MeV ein Feld von etwa 0,3 T, um den Kernspin um  $90^\circ$  zu drehen. Anschließend wird der Strahl durch den Magneten A4 auf den Strahlplatz befördert. Aufgrund des g-Faktors werden die Kernspins dabei weiter gedreht als die Flugrichtung der Protonen (siehe Anhang A). Vergleicht man bei  $E = 0$  den ersten Teil der Formel A.4 für den Kernspinpräzessionswinkel  $\theta_I$  mit dem Ablenkwinkel eines Ions in einem Ablenkmagneten,

$$\theta_{ion} = \frac{e}{p} \int B dl$$

so wird deutlich, daß  $\theta_I = (\gamma a + 1)\theta_{ion}$  gilt. In diesem Fall gilt zusätzlich  $\theta_I \stackrel{!}{=} 90^\circ + \theta_{ion}$ , so daß man, um den Kernspin parallel (oder antiparallel) zur Ausbreitungsrichtung zu erhalten, einen Ablenkwinkel von  $\theta_{A4} = \theta_{ion} = \frac{90^\circ}{\gamma a} \approx 49,5^\circ$  einstellen muß. Die Größe des B-Feldes des A4 ist dann letztlich nur noch vom Impuls der Protonen und vom Auslenkradius, also vom Aufbau des Magneten, abhängig.

Bei ausgeschaltetem A4 gelangt der Strahl direkt auf das Polarimeter, bei dem unter Ausnutzung der Links-Rechts-Asymmetrie der elastischen Streuung an einer dünnen  $^{12}\text{C}$ -Kohlenstoffolie der Polarisationsgrad bestimmt werden kann.

### 3.3.1 Der Aufbau am „Hochenergie“-Strahlplatz

Wie in Abbildung 3.5 dargestellt, befindet sich der Strahlplatz des Hochenergie-Experiments hinter dem Umlenkmagneten A4, mit einem Winkel zur vorherigen Strahlrichtung von  $50^\circ$ . Das Strahlrohr reicht soweit in den supraleitenden Magneten hinein, daß es erst kurz vor der Probe, die in der Mitte positioniert ist, endet. Abgeschlossen ist das Strahlrohr mit einer ca.  $10\mu\text{m}$  dicken Aluminiumfolie, vor der sich eine rechteckige Blende mit zentrischer,  $5 \times 10$  mm großen Öffnung befindet. Die Metallfolie muß einerseits durchlässig für die Protonen sein, andererseits der Druckdifferenz zwischen dem Vakuum innerhalb des Strahlengangs und dem Luftdruck standhalten. Von innen ist die Blende um die rechteckige Öffnung herum mit durch Wasserglas<sup>2</sup> gebundenes Zinksulfid dünn bestrichen, so daß der Strahl durch ein

---

<sup>2</sup>Natriumsilikat

Fenster an der gegenüberliegenden Seite des Magneten A4 als Leuchtfleck mit Hilfe einer Kamera beobachten werden kann, wenn er auf die Blende trifft. Dies ist für die Strahlfokussierung und -ausrichtung unerlässlich. Eine weitere Hilfe zur Strahlüberwachung ist ein Kondensator-Rohr, welches kurz vor dem Ende des Strahlrohrs angebracht ist. Durch die Influenzladungen an dem Kondensator, hervorgerufen durch den mit der Zyklotronfrequenz gepulsten Protonenstrahl, kann der Strom ohne merklichen Einfluß auf den Strahl gemessen werden. Von der anderen Seite des supraleitenden Magneten wird der Probenhalter in das Rohr des Magneten eingebracht, so daß die Schwingkreisspule und die innerhalb der Spule befestigte Probe genau in der Mitte der Helmholtzspulen sitzen. Die Probe befindet sich in einem unten abgeschlossenen, bei Flüssigkeiten in der Regel auch oben zugeschweißten Quarzröhrchen, welches in ein zweites, mit etwa 7 mm Außendurchmesser, gesteckt wird. Um dieses äußere Röhrchen ist die Spule gewickelt. Damit die Protonen nicht zu stark abgeschwächt werden, ist das Spulenröhrchen mit einer Wandstärke von 0,5 mm in Strahlrichtung auf ca. 0,2 mm abgeschliffen. Das Probenröhrchen besitzt einen Innendurchmesser von 4,6 mm und ist mit einem Hütchen versehen, dessen breiter, flacher Rand als Auflagefläche dient, so daß die Probe nicht durch das Spulenröhrchen fällt. Von unten kann diese Fläche mit Druckluft beblasen werden, was durch die schräge Anordnung der Düsen zur Rotation der Probe führt. Zur Abschwächung der Rotation ist das Hütchen mit kleinen zusätzlichen Flügeln versehen. Die Rotation dient sowohl der Ausmittelung der Feldinhomogenität senkrecht zur Rotationsachse, als auch der Verteilung des mit polarisierten Protonen angereicherten Volumens. Die Rotationsgeschwindigkeit kann mit Hilfe von gepulstem roten Diodenlicht überwacht werden, welches über Lichtleiter auf das mit grün-weißen Markierungen versehene Hütchen gestrahlt wird. Wieder über Lichtleiter wird das reflektierte Licht mit einer Fotodiode ausgewertet und so die Rotationsgeschwindigkeit bestimmt. Durch Verwendung von Druckluft und Licht anstelle von elektrischen Einrichtungen zur Kontrolle der Rotation werden störende Magnetfelder in Probennähe vermieden.

### **3.4 Aufbau für Experimente mit 5 bis 10 keV**

Für die Experimente mit 5 bis 10 keV werden die polarisierten Protonen direkt aus der polarisierten Quelle kommend implantiert, ohne zuvor vom Zyklotron beschleunigt zu werden. Nur zur Bestimmung der Polarisation ist weiterhin die Beschleunigung durch das Zyklotron auf das Polarimeter

möglich, welches sich hinter dem Umlenkmagneten A4 befindet. Wie in Abbildung 3.6 dargestellt, werden die Protonen für das Experiment durch einen mit Kondensatorplatten versehenen Umlenkmagneten M3 zwischen polarisierter Quelle und Zyklotron um  $90^\circ$  abgelenkt. Anschließend werden sie zum NMR-Aufbau geleitet, der sich neben dem Zyklotron befindet.

### 3.4.1 Strahlführung beim „Niedrigenergie“-Experiment

#### Der Spin bei der Strahlführung des „Niedrigenergie“-Aufbaus

Bei der Strahlführung des polarisierten Teilchenstrahls im Niedrigenergie-Experiment muß berücksichtigt werden, daß der Teilchenstrahl um insgesamt  $90^\circ$  abgelenkt wird. Damit die Spinpolarisation parallel oder antiparallel zur Ausbreitungsrichtung bleibt, muß der Umlenkung besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. In der Zeit, in der das Teilchen sich in dem Magnetfeld des Umlenkens M3 befindet, wirkt das Magnetfeld auch auf den Kernspin und dreht diesen relativ zur Ausbreitungsrichtung<sup>3</sup>. Um dieses zu verhindern wird dem Magnetfeld ein elektrisches Feld mit Hilfe zweier Kondensatorplatten überlagert, die so gebogen sind, daß das elektrische Feld innerhalb des Ablenkens senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls anliegt. Bei einer kinetischen Energie der Protonen von 5 keV ist  $\gamma = \frac{m_0c^2 + E_{kin}}{m_0c^2} \approx 1$  und  $p = \sqrt{(m_0c^2 + E_{kin})^2 - m_0^2c^4} \approx 3,1 \frac{\text{MeV}}{c}$ , so daß sich mit Hilfe von Gleichung A.6 das benötigte B-Feld zu 0,030 T und das E-Feld zu  $54 \frac{\text{kV}}{\text{m}}$  berechnet. Zwischen den Kondensatorplatten mit Abstand 4 cm sind dann 2 kV anzulegen.

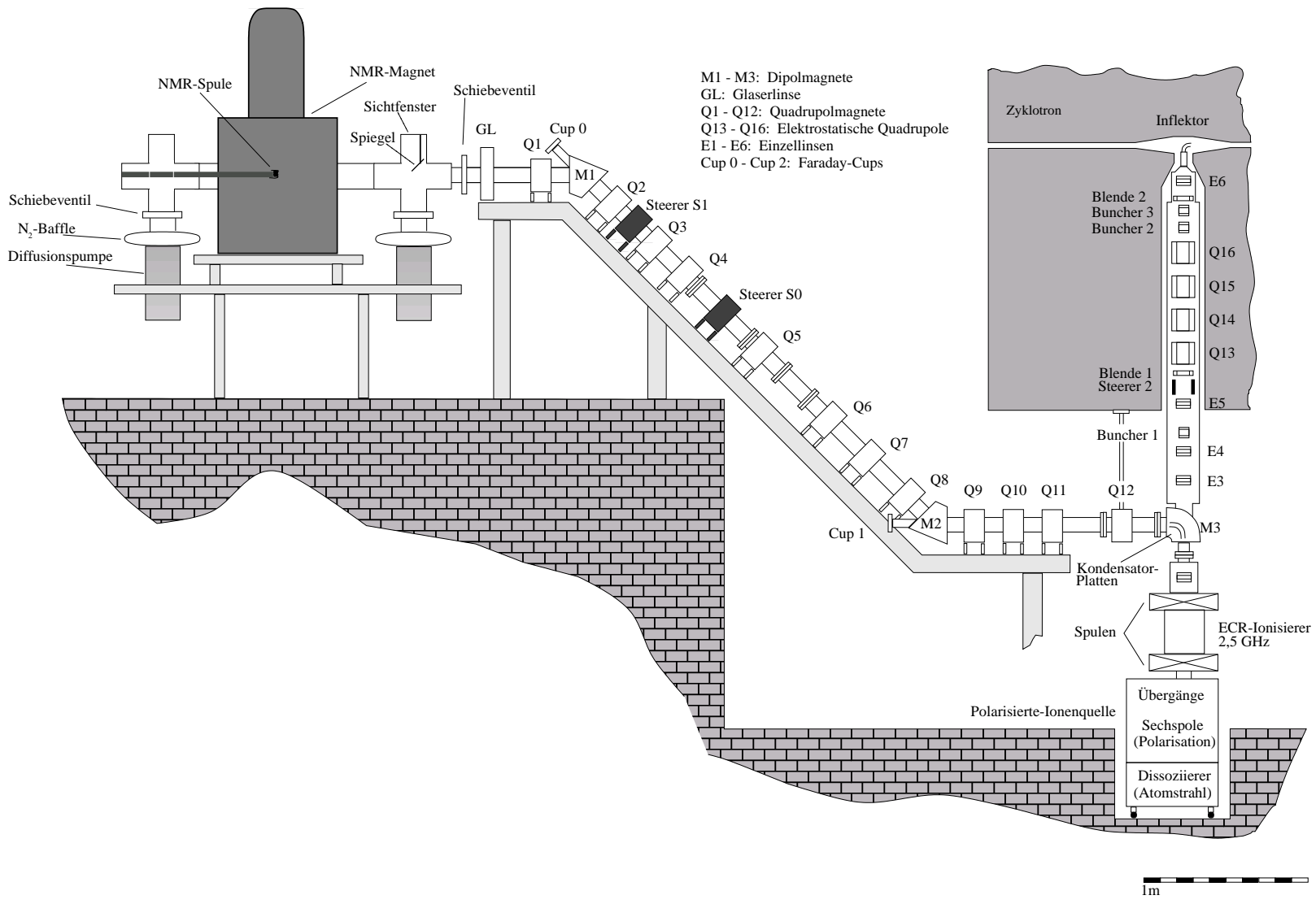
Zudem ist in die obere Kondensatorplatte eine Öffnung eingefräßt, damit weiterhin die Möglichkeit besteht, die Protonen durch das Zyklotron auf das Polarimeter zu beschleunigen und dadurch den Polarisationsgrad zu messen bzw. zu optimieren. Die Öffnung ist vergittert, um das durch die Form der Kondensatorplatten gegebene Feld nur minimal zu verzerren. Dadurch ist der ins Zyklotron injizierte Strom sehr gering (7nA), reicht aber zur Bestimmung der Polarisation aus.

Im weiteren Strahlverlauf gibt es an jeder Richtungsänderung durch Abschalten des jeweiligen Magnetfeldes die Möglichkeit, den bis dahin erfolgreich gefädelteten Teilchenstrom an Faraday-Cups zu messen. Am Umlenker M1 ist dieser Cup zusätzlich mit Leuchtmittel bestrichen, so daß durch ein Sichtfenster die Möglichkeit besteht, die Auftrefffläche des Strahls leuchten zu sehen. Um den Strahl horizontal auszulenken, insbesondere um das im

---

<sup>3</sup>im Gegensatz zu einem Teilchen mit  $g = 2$ , bei dem dieser Effekt nicht zu beobachten ist [11].

Abbildung 3.6: Strahlführung und Strahlplatz beim Niedrigenergieexperiment. [27]





45° ansteigenden Abschnitt störende Streufeld des supraleitenden Magneten auszugleichen, sind in diesem Bereich zwei Steerer montiert. Vertikale Auslenkung wird durch die Einstellungen der 45°-Magnete M2 und M1 erreicht. Zudem bietet sich die Möglichkeit, den Teilchenstrahl durch die zahlreichen Quadrupolmagnete zu fokussieren. Diese werden aber möglichst erst dann eingestellt, wenn die Einstellungen der anderen Magnete optimiert wurde. Zudem ist darauf zu achten, daß nicht die in dem anfänglichen Teilchenstrahl ebenfalls vorhandenen  $H_2^+$ -Ionen fokussiert werden.

### 3.4.2 Der Aufbau am „Niedrigenergie“-Strahlplatz

Der experimentelle Aufbau des Niedrigenergie-Experiments befindet sich neben dem Zyklotron, wo im sonstigen Betrieb die ECR-Quelle für unpolarisierte Ionen steht. Unter leichten Änderungen (siehe vorheriger Abschnitt) kann das bis zu dieser Stelle feststehende Strahlrohr für die Zuführung der polarisierten Protonen genutzt werden. Für die NMR wird derselbe Magnet verwendet wie im Hochenergie-Experiment, inklusive Shimspulen. Durch das Rohr, auf dem die Shimspulen gewickelt sind, führt das Strahlrohr, welches vor und hinter dem Magneten über Kreuzstücke mit Pumpen versehen ist.

Magnet, Strahlrohr, Diffusionspumpen und Kreuzstücke sind auf einem Holztisch montiert, so daß der komplette Aufbau mit Hilfe eines Hubwagens leicht an den Experimentierort zu fahren ist. Die Verbindung des vorderen ISO-K160-Kreuzstückes und dem feststehenden Aufbau des Strahlrohrs wird über einen CF63-Bellow<sup>4</sup> sowie einem Übergangsfansch hergestellt.

Wegen der niedrigen Protonenenergie ist es notwendig, den gesamten Strahlengang zu evakuieren. Um in möglichst kurzer Zeit den nötigen Druck (einige  $10^{-6}$ mbar) zu erreichen, sind direkt vor und hinter dem durch den Magneten führenden Strahlrohr Diffusionspumpen, sowie mit flüssigem Stickstoff gekühlte Baffle<sup>5</sup> angebracht. Durch Schließen von manuell bedienbaren Schiebern können die Pumpen auch bei belüftetem Strahlrohr weiterlaufen. Die Vorpumpen liefern ein Vorvakuum, welches besser ist als  $10^{-3}$  mbar. Sie werden unter kurzzeitigem Schließen der Verbindung zur Diffusionspumpe ebenfalls dafür verwendet, das Vorvakuum im Strahlrohr aufzubauen.

Der Probensträger wird vom hinteren Ende des Strahlrohrs eingebracht, so daß die Probe sich in der Mitte des supraleitenden Magneten befindet. Er ist an den Abschlußflansch montiert, an dem auch sämtliche elektrischen und kryotechnischen Durchführungen (Hochfrequenz, Cupströme, flüssiger Stickstoff, Thermolement) des Probensträgers angebracht sind. Abschlußflansch und hintere Diffusionspumpe sitzen am hinteren Kreuzstück, dessen oberer Blindflansch mit Vakuum-Meßröhren und Ventilen versehen ist. An ei-

<sup>4</sup>dehnbares Ultra-Hoch-Vakuumrohr

<sup>5</sup>verhindern, daß Pumpöl aus der Pumpe in das Strahlrohr gelangt.

nem weiteren Blindflansch an der oberen Öffnung des vorderen Kreuzstücks befindet sich ein Sichtfenster, so daß es über ein unter  $45^\circ$  angebrachtes, glattpoliertes Edelstahlblech möglich ist, den Proben-Ort einzusehen, ohne den Strahl zu beeinflussen. Auf diese Weise kann z.B. der Strahlfleck am Proben-Ort auf einem mit Leuchtmittel versehenen Metallcup beobachtet werden. Spätere Aufbauten zur Änderung der Temperatur der Probe mittels Laserlicht können auf ähnliche Weise realisiert werden.

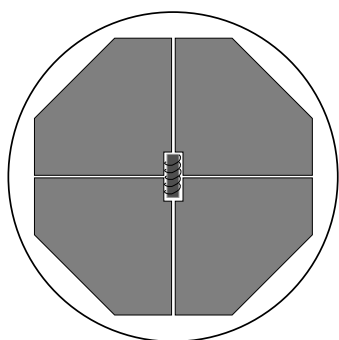


Abbildung 3.7: Schema des 4-Sektor-Cups, aus Strahlrichtung gesehen. Die Aussparung in der Mitte hat die Größe der Spule und der darin enthaltenen Probe. Jeder Sektor erlaubt die Messung des auf ihn treffenden Teilchenstromes, so daß eine Positionierung des Strahls möglich wird.

Weiterhin ist die Fokussierung des Strahls bei bereits eingebrachtem Schwingkreis samt Probe durch den vorne am Probenhalter montierten 4-Sektor-Cup möglich. Die 4 Sektoren sind galvanisch voneinander getrennt. In der Mitte der 4 Sektoren ist eine rechteckige Öffnung. Höhe und Breite entsprechen der Höhe und dem Durchmesser der Spule (und der darin enthaltenen Probe). Um nachzuweisen, wieviel Strom durch dieses Loch die Spule erreicht, wurde testweise zwischen 4-Sektor-Cup und Spule ein weiterer Cup angebracht (siehe Abschnitt 6.1). Einen Eindruck vom Aufbau des Probenträgers gibt das Foto C.1 im Anhang.

Unterhalb der Probe ist ein Kupferstück angebracht, welches mit flüssigem Stickstoff durchströmt werden kann, so daß es auf 70K heruntergekühlt werden kann. Die Probe ist mit dem Kupferstück galvanisch verbunden, so daß durch Absenken der Temperatur der Probe die  $T_1$ -Zeit vergrößert werden kann. Für weitere Experimente ist geplant, die Umgebung der Probe möglichst auf Stickstofftemperatur zu bringen, die Probe selbst hingegen mit Hilfe von Zuleitungen von flüssigem Helium auf Temperaturen bis zu 15K herunterzukühlen. Durch das vorherige Abkühlen der Umgebung soll auch ein Ablagern von Wasser auf der Probe vermieden werden (Kryoeffekt).

### 3.5 Die Quelle für polarisierte Protonen

Die polarisierte Quelle besteht aus einem Dissoziierer, in dem  $H_2$ -Moleküle mit Hilfe eines Hochfrequenzfeldes (zwischen 20-30MHz) in H-Atome zerlegt werden; aus einem System von Sechspolmagneten, das der Trennung der Komponenten mit  $m_J = \pm\frac{1}{2}$  unter Ausnutzung der Hyperfeinstruktur-

Aufspaltung im Paschen-Back-Bereich dient; aus HF-Kavitäten, in denen durch HF-Einstrahlung die Polarisation der Hülle auf den Kern übertragen wird und aus einem Ionisator, der die Elektronen von den Kernen trennt. Nachgewiesen wird die Polarisation nach Beschleunigung der Protonen an Strahlplatz 2 mit einem Polarimeter, wobei die Asymmetrie der elastischen Streuung an einer dünnen Kohlenstoffolie ausgenutzt wird. [17]

# Kapitel 4

## Auswerteverfahren

### 4.1 Datenaufnahme

Das gesamte Experiment wird gesteuert über einen Linux-PC mit Real-Time-Kernel. Er steuert das Ein- und Ausschalten des Strahls, indem er den Strom des Steuerers schaltet, bestimmt die HF-Übergangsfrequenz der polarisierten Quelle und damit die Spinrichtung der Protonen, gibt das Signal für den Start des  $90^\circ$ -Pulses, liest die Daten über den GPIB-Bus des Oszilloskops aus und speichert die Daten zur weiteren Auswertung ab. Die Dauer des Protonenstrahls wird typischerweise auf 2 bis 3 Sekunden eingestellt. Auch die Zeit bis zum anschließenden  $90^\circ$ -Puls kann variiert werden, er wird meist 0,1 Sekunden verzögert gestartet. Dies geschieht phasengebunden an das Stromnetz, um Schwankungen durch Netzbrummen beim  $90^\circ$ -Puls zu vermeiden. Die Dauer des Pulses wird direkt am NMR-Aufbau eingestellt, bei 400mW ca.  $15\mu\text{s}$ . Gleichzeitig wird vom Pulsgenerator ein Puls zur Triggerung des Oszilloskops erzeugt, durch das die Daten aufgenommen werden. Etwa 80-100  $\mu\text{s}$  nach dem  $90^\circ$ -Puls ist der gesamte Empfangszweig wieder aufnahmebereit. Die Aufnahmezeit beträgt einige Zehntelsekunden bei einer Abtastperiode von einigen Mikrosekunden. Nach einer Sekunde werden die Daten vom Computer ausgelesen und zusammen mit Informationen über Polarisations, Aufnahmezeitpunkt, Probe, Strahldauer, Abtastrate usw. abgespeichert. Vor der zur weiteren Auswertung erforderlichen Fouriertransformation werden die FID-Signale mit einer abfallenden Exponentialfunktion multipliziert, deren Halbwertszeit der Abklingzeit des FID (ca. 40ms) entspricht. Durch diese sogenannte Apodisation werden höhere Frequenzen zwar geschwächt, insgesamt wird aber auch das Rauschen vermindert.

## 4.2 Fouriertransformation

Zur weiteren Auswertung werden die Daten zunächst fouriertransformiert. Die Fouriertransformation verknüpft Variablen der Zeitdomäne  $f(t)$  mit den konjugierten der Frequenzdomäne  $F(\nu)$ :

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu) e^{-i2\pi\nu t} d\nu \quad (4.1)$$

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{+i2\pi\nu t} dt \quad (4.2)$$

Bei der Aufnahme der Daten muß das Abtast-Theorem berücksichtigt werden. Um ein Spektrum zweifelsfrei bis zu der Frequenz  $\nu$  aufnehmen zu können, muß die Sample-Frequenz mindestens das doppelte betragen (Nyquist-Frequenz).

### 4.2.1 Addition der Fourierspektren

Da das Signal-Rausch-Verhältnis sich nach (1.1) mit der Wurzel der Anzahl der Messungen verbessert, müssen möglichst viele Spektren aufsummiert werden. Dabei ergibt sich allerdings das Problem, daß die Spektren untereinander verschoben sind, d.h. daß die Linien nicht immer bei der gleichen Frequenz zu finden sind. Die Hauptursache für diesen Effekt liegt in den, wenn auch kleinen, Verlusten an den Verbindungspunkten der supraleitenden Spule des Magneten. Dadurch vermindert sich der Strom in der Spule und somit das Feld  $B_0$ , was eine Frequenzverschiebung zur Folge hat. Dieser Effekt ist klein gegen die Aufnahmezeit eines FIDs ( $\frac{d\nu}{dt} \approx 3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Hz}}{\text{sec}}$ ), muß aber bei der Addition der Spektren unbedingt berücksichtigt werden.

Dies kann auf verschiedene Arten geschehen: Bei einer ausgeprägten Referenzlinie, die in jedem einzeltem FID sämtliche andere Linien in der Amplitude überragt, kann ein Ausgleichen des Frequenzdriftens durch Aufeinander-schieben der Maxima erreicht werden. Eine breite Referenzlinie oder eine zu geringe Amplitude kann aber zu einer weiteren Verbreiterung der Linien führen.

Um die Schwankungen bei der Bestimmung der Maxima zu minimieren wird bei den Auswertungen daher meist ein lineares Driften des Magneten angenommen und die Driftgeschwindigkeit durch linearen Fit aus den Maxima-Werten der Referenzlinie ermittelt. Wahlweise kann auch ein Fit-Polynom höheren Grades benutzt werden. Das Ausgleichen der Drift durch dieses Verfahrens hat speziell für unsere Daten noch einen weiteren Vorteil, denn bei Signalen mit Spinpolarisation der implantierten Protonen entgegen dem äußeren Magnetfeld ('down') wird das Signal teilweise soweit abgeschwächt,

daß es in dem Rauschen eines einzelnen FIDs untergeht. Da immer abwechselnd die Spinpolarisation geändert wird, ist eine Drift-Korrektur aus den Daten mit Spin 'up' möglich.

Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung der Frequenz-Verschiebung zur korrekten Überlagerung der Daten, bei der es nicht auf eine einzelne, dominante Linie ankommt, ist die, das Maximum der Kreuzkorrelation  $\varrho_{F,H}$  zwischen den bereits aufsummierten Spektren  $F(\nu)$  und dem dazuzuaddierenden Spektrum  $H(\nu)$  zu bestimmen. Es gilt

$$\varrho_{F,H}(\nu) = (F * H)(\nu) = \int_{-f_1}^{+f_2} F^*(\mu)H(\mu + \nu) d\mu \quad (4.3)$$

mit  $F^*(\mu)$  dem konjugiert Komplexen des Spektrums und  $f_1, f_2$  festgelegte Intervallgrenzen um den Bereich der Resonanzlinie. Die Korrelationsfunktion kann über das Faltungstheorem sehr effektiv berechnet werden.

### Beispiel eines Spektrums (ohne Strahl)

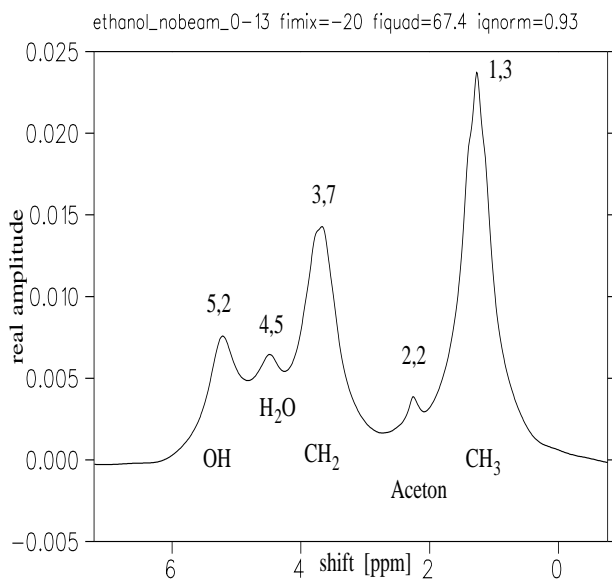


Abbildung 4.1: NMR-Spektrum von Ethanol mit Beimischungen von Wasser und Aceton.

In dem Spektrum wurde die stärkste Linie aufgrund ihrer Amplitude und des Abstands zu den Nachbarlinien als Resonanz der Protonen an der  $CH_3$ -Gruppe des Ethanols identifiziert und an die Stelle des Literaturwertes verschoben. Auch die Resonanz der  $CH_2$ -Gruppe paßte daraufhin zu den Literaturwerten. Ein Vergleich der Amplituden der Linien bei 1,3, 3,7 und 5,2 ppm ergibt sehr schön das Verhältnis von 3:2:1, was der Verteilung der Protonen im Ethanol entspricht. Die Linie bei 2,2 ppm wird der  $CH_3$ -Gruppe des Acetons zuzuordnen sein, die bei 4,5 ppm von Wasser stammen, mit der die Probe vermutlich verunreinigt war. (HF=50,15MHz)

Als Beispiel für NMR-Spektren zeigt Abbildung 4.1 ein Spektren von verunreinigtem Ethanol, für das 14 Einzelspektren mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden addiert wurden. Die Breite dieser Linien beträgt etwa 40Hz, was nicht ausreicht, die Linien weiter in ihre Feinstruktur aufzuspalten (Andeutungen dafür gibt es bei der  $CH_3$ -Linie des Ethanols).

Auf der vertikalen Achse ist die chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm<sup>1</sup> in der für Chemiker üblichen Art aufgetragen:

$$\delta [\text{ppm}] = \frac{\nu_{NF} - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}} \cdot 10^6 \approx \frac{\nu_{NF} - \nu_{TMS}}{\nu_{HF}} \quad (4.4)$$

Dies erlaubt Vergleiche der chemischen Verschiebung bei verschiedenen HF-Frequenzen. TMS ist die Abkürzung für Tetramethylsilan, ein chemisch inerte Stoff, der als Standard bei der Proton-NMR dient. Aus historischen Gründen werden positive Verschiebungen  $\delta$  links von der 0 aufgetragen, so daß die Frequenzen in den Spektren nach links gehend größer werden.

Auf der vertikalen Achse ist der Realteil der Amplitude in beliebigen Einheiten aufgetragen. Um Rückschlüsse auf den Protonengehalt einer Linie ziehen zu können, wurde eine Kalibrierung durchgeführt, die einen Zusammenhang zwischen der Ladung  $Q$  von 100% polarisierten Protonen, die das gleiche Signal ergeben würden, und dem Integral des Spektrums  $U_{ss}$  liefert:

$$\frac{Q}{U_{ss}} = 5,87(25) \frac{\mu\text{As}}{V} \quad (4.5)$$

Dieser Zusammenhang gilt allerdings nur bei maximaler Verstärkung und optimaler Filtereinstellung. Bei Anwendung dieser Gleichung auf ein Differenzspektrum muß der Integralwert halbiert werden, da sich das Vorzeichen mit dem Spin umkehrt und man als Differenz effektiv die Summe zweier Spektren erhält.

Da bei unseren Messungen kein TMS als Standard verwendet werden kann —es würde durch den Protonenstrahl zu unerwünschten Reaktionen kommen— müssen die Linien anderweitig identifiziert werden. In späteren Messungen wird die Linie des HDO in D<sub>2</sub>O als Referenzlinie verwendet. Der Literaturwert liegt bei 4,7 ppm.

Über dem Spektrum ist zum einen der Name der Meßreihe angegeben, aus dem auch die Anzahl der summierten Messungen entnommen werden kann. Bei polarisiertem Strahl werden für die beiden Spinrichtungen jeweils die Hälfte dieser Anzahl gemittelt. Der nächste Parameter 'Fimix' kennzeichnet den Winkel, um den das Spektrum in der komplexen Ebene gedreht werden mußte, um als Realteil eine Absorptionslinienform zu erhalten. 'Fiquad' und 'Iqnorm' bezeichnen den Phasenwinkel und die Normierung des zweiten Kanals für das im nächsten Abschnitt zu besprechende Quadraturverfahren. Sie sind abhängig von der Phasenverschiebung durch das  $\lambda/4$ -Kabel und dem Unterschied an Verstärkung der beiden Kanäle.

---

<sup>1</sup>parts per million

### 4.3 Quadratur-Auswertung

Die von dem Oszilloskop ausgelesenen Daten beinhalten die vom Mischer in den NF-Bereich heruntergemischten FID-Signale. Sie werden für jeden Puls einzeln abgespeichert, zusammen mit Informationen über Abtastrate, Zeit des Strahlpulses, Spinrichtung, Zeitspanne zwischen zwei Pulsen und weiteren für die Auswertung wichtigen Kommentaren.

Bei dem Quadratur-Verfahren liegen zwei Meßreihen  $u$  und  $v$  vor, für jeden der beiden um  $\phi_{quad}$  phasenverschobenen Kanäle eine. Da zur weiteren Auswertung das Frequenzspektrum der Signale benötigt wird, müssen die Meßdaten fouriertransformiert werden. Zwar rechnet der verwendete Fourier-Transformationsalgorithmus (FFT[8]) mit komplexen Zahlen, so daß beide Kanäle in einem Rechendurchgang transformiert werden könnten. Jedoch sind die beiden Kanäle weder normiert, da die Verstärkung der Signale nicht vollkommen identisch ist, noch beträgt die Phasenbeziehung  $\phi_{quad}$  genau  $90^\circ$ , da das Kabel, welches in dem Signalweg des einen Kanals zur Phasenverschiebung eingebaut ist, nicht genau eine Länge von  $\lambda/4$  besitzt. Um die Kanäle zu orthonormieren ist aber das Rauschen der einzelnen FIDs zu groß; sowohl der Winkel als auch die Normierung würde mit zu großen Fehlern behaftet sein. Deshalb werden die Fouriertransformationen der beiden Kanäle getrennt durchgeführt und erst später bei der Addition von bereits aufsummierten Spektren orthonormiert und ausgewertet.

Da es sich bei den beiden Kanälen  $u$  und  $v$  des FIDs um reelle Signale handelt, liefert die Fouriertransformation zwei komplexe Spektren  $I$  und  $Q$ , bei denen  $I(\nu) = I^*(-\nu)$  und  $Q(\nu) = Q^*(-\nu)$  gilt. Die Daten sind also teilweise redundant, so daß wir nur die positiven Frequenzen behalten, um Speicherplatz zu sparen. Zur Unterscheidung zwischen Frequenzen oberhalb und unterhalb der HF werden die beiden Spektren  $I$  und  $Q$  erst nach einer Drehung des Q-Kanals um  $\phi_{quad} + 180^\circ$  vektoriell addiert. Was dabei geschieht, verdeutlicht Abbildung 4.3.

Aus der Vernachlässigung der negativen Frequenzen nach der Fouriertransformation von  $u$  und  $v$  nach  $I$  und  $Q$  resultiert, daß nur für  $\omega_{sig} > \omega_{HF}$   $Q$  gegenüber  $I$  um  $+\phi_{quad}$  in der komplexen Ebene verschoben ist. Für  $\omega_{sig} < \omega_{HF}$  ist dieser Winkel  $-\phi_{quad}$ . Dies ist leicht einzusehen, wenn man sich noch einmal das Zustandekommen des Signals vor Augen führt. Das NF-Signal des Mixers enthält nach Gleichung (3.3) im Wesentlichen den

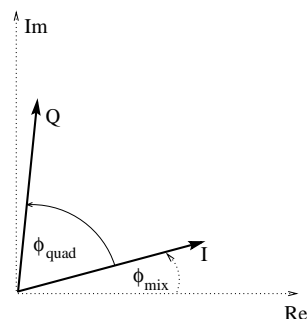


Abbildung 4.2: Vektoren  $I$  und  $Q$  in der komplexen Ebene.



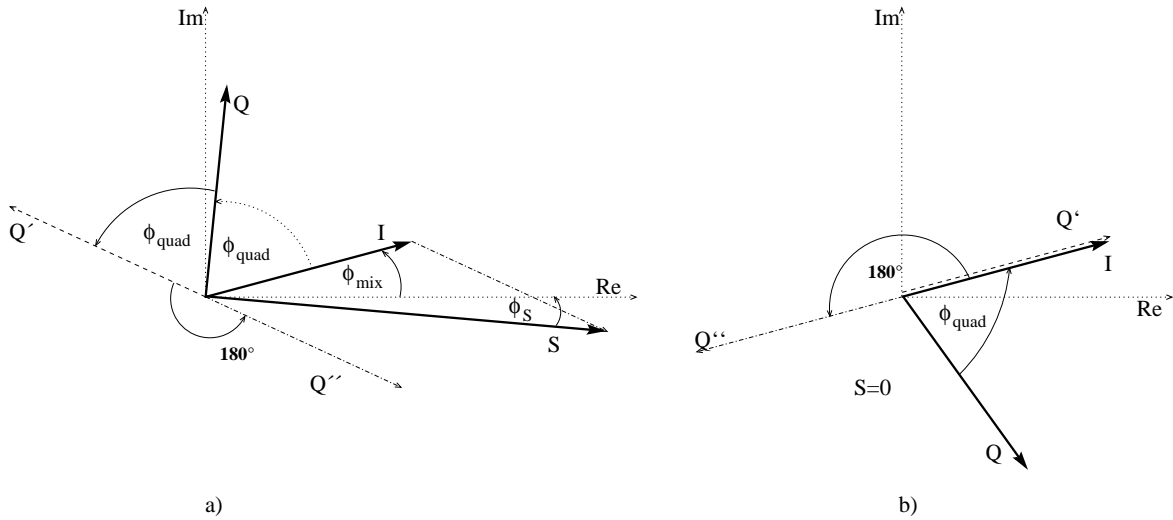


Abbildung 4.3: Summation der Kanäle  $I$  und  $Q$ : Der Fall a) zeigt, wie die Signale im Fall  $\omega_{sig} > \omega_{HF}$  addiert werden, bei denen  $Q$  gegenüber  $I$  um  $+\phi_{quad}$  gedreht ist. Im Falle  $\omega_{sig} < \omega_{HF}$ , wo  $Q$  gegenüber  $I$  einen Winkel von  $-\phi_{quad}$  aufweist, werden sie durch das Verfahren annulliert, wie in b) gezeigt.

Term

$$e^{i((\omega_{sig}-\omega_{HF})t+\phi)} + e^{i((\omega_{HF}-\omega_{sig})t-\phi)},$$

wobei  $\omega_{sig}$  die Frequenz des FID-Signals und  $\omega_{HF}$  die der Hochfrequenz ist. Unter Vernachlässigung von Phasenverschiebungen, die für beide Kanäle  $u$  und  $v$  identisch sind, ist  $\phi$  für den  $u$ -Kanal 0, für den  $v$ -Kanal  $\phi_{quad}$ . Ignoriert man nach einer Fouriertransformation, die hier die  $\delta$ -Funktion ergibt, den negativen Teil, so bleibt für  $\omega_{sig} > \omega_{HF}$  die positive, für  $\omega_{sig} < \omega_{HF}$  die negative Phase stehen. Werden also die Spektren nach dem oben genannten Muster addiert (wobei sie auch noch normiert werden müssen), werden Frequenzen unterhalb der HF im positiven Teil des NF-Spektrums ausgelöscht, nur die oberhalb bleiben übrig. Dadurch ist gewährleistet, daß das Rauschen nicht auf den uns interessierenden Teil gespiegelt wird.

Um die Phase zwischen  $I$  und  $Q$  zu errechnen, wird die komplexe Phase von  $\int_{f_1}^{f_2} I^*(\nu) \cdot Q(\nu) d\nu$  bestimmt. Bei der Darstellung des Absorptionsspektrums muß auch noch die Phase  $\phi_S$ , um den der resultierende Vektor  $S$  in der komplexen Ebene verdreht ist, ausgeglichen werden. Er ist mit der Phase  $\phi_{mix}$ , die den Winkel des Kanals  $I$  gegenüber der reellen Achse darstellt und vom experimentellen Aufbau (Kabellängen u.a.) bestimmt ist, über folgende Beziehung verknüpft:

$$\phi_S = \phi_{quad} + \phi_{mix} - 90^\circ$$

Der Betrag von  $S$  ist um den Faktor  $2 * \sin \phi_{quad}$  größer als die (normierten)

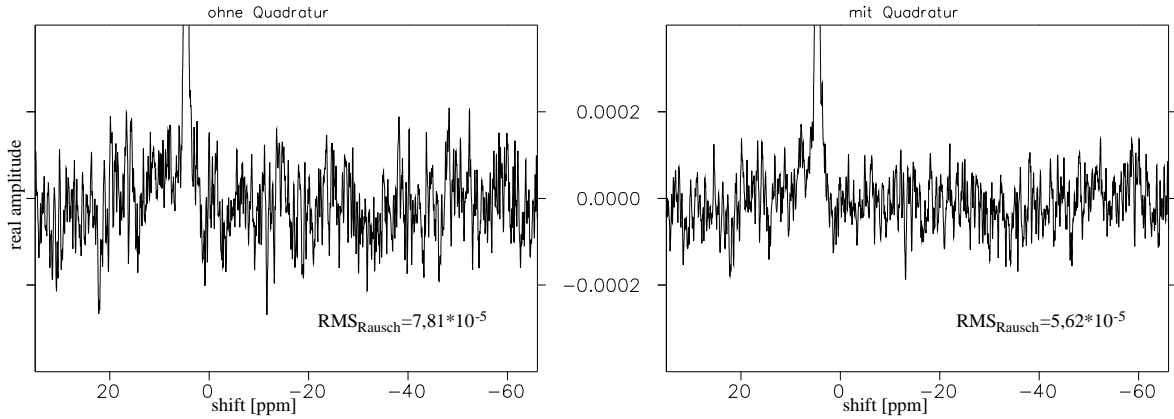


Abbildung 4.4: Vergleich des Rauschens mit und ohne Quadraturauswertung. In beiden Fällen wurde das identische, über 10 Messungen gemittelte Spektrum von  $D_2O$  aufgetragen. Die bei dem Quadraturverfahren gemessenen beiden Kanäle wurden wie beschrieben gemittelt, so daß die Norm erhalten blieb. Die Auswertung ohne Quadraturverfahren berücksichtigte nur einen Kanal. Für die Standardabweichung des Rauschens erhält man im Fall mit Quadraturauswertung  $5,62 \cdot 10^{-5}$ , im anderen Fall  $7,81 \cdot 10^{-5}$ . Somit ergibt sich eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses um den Faktor 1,39. Bei weißem Rauschen wäre theoretisch eine Verbesserung um den Faktor  $\sqrt{2}$  möglich.

Vektoren  $I$  und  $Q$ . Zur Erhaltung der Norm wurde anschließend das Signal durch diesen Faktor geteilt. In unseren Experimenten war  $\phi_{quad} \approx 65^\circ$ , so daß das Potential des Quadraturverfahrens ohne diese speziellen Korrekturen bei der Auswertung nicht voll ausgeschöpft würde. Ein Vergleich zwischen der Auswertung mit und ohne Quadraturverfahren zeigt Abbildung 4.4.

## 4.4 Shim-Verfahren

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, wurden sogenannte Shimspulen in bestimmter Anordnung um das Strahlrohr gewickelt, die die Inhomogenitäten des Feldes ausgleichen sollen. Insgesamt gibt es 8 Spulen (3 für die Gradienten auf jeder Achse und weitere 5 für die Funktionen der Multipolentwicklung mit  $l=2$ ). Die Aufgabe besteht darin, in diesem 8-dimensionalen Raum die Einstellungen für die Ströme in den Spulen zu finden, bei der die Homogenität des Magnetfeldes maximal wird. Gemessen wird der Grad der Homogenität anhand der Länge des FIDs einer  $H_2O$ -Probe. Da nach jedem Puls die Kernmagnetisierung erst einmal wieder ins Gleichgewicht kommen muß, dürfen die Pulse nicht zu schnell nacheinander kommen (bei der verwendeten Probe  $H_2O$  liegt die  $T_1$ -Zeit bei einigen Sekunden). Um die Pulsrate erhöhen zu können, wird der HF-Puls verkürzt, so daß kein  $90^\circ$ -Puls zustan-

de kommt, sondern die Kernmagnetisierung nur um einen kleineren Winkel aus der z-Achse ausgelenkt wird.

Zunächst muß das FID-Signal der Shim-Probe durch den Rechner ausgewertet und ein Parameter errechnet werden, der Rückschlüsse auf die Homogenität des Magnetfeldes über dem Probenvolumen zuläßt. Die Einhüllende des FID-Signals ergibt eine mit  $T_2^*$  abfallende Funktion, die u.a. aufgrund der Inhomogenität des Magnetfeldes von einer reinen Exponentialfunktion abweicht. Die Einhüllende der Funktion wurde deshalb der Einfachheit halber durch eine Summe aus Gaußfunktionen unterschiedlicher Breite angefitet. Die Fläche der durch die Gaußfunktionen angefiteten Einhüllenden geteilt durch die Anfangsamplitude des FID hat sich, bezüglich der Rauschempfindlichkeit, als bester Parameter zur weiteren Optimierung herausgestellt. Dieser Optimierungsparameter wird für verschiedene, von einem geeigneten Algorithmus gewählte Kombinationen von Shimspulenströmen bestimmt und die Kombination gesucht, bei der er maximal wird.

Der Algorithmus zur Suche des Maximums des Optimierungsparameters muß verschieden Eigenschaften haben:

- Aufgrund des bei der Bestimmung des Optimierungsparameters auftretenden Rauschens darf der Optimierungsalgorithmus keine Ableitung verwenden.
- Auf ein langsames Driften des Magneten und somit leichte Änderungen der Landschaft während des Optimierungsverfahrens muß der Algorithmus reagieren können.
- Es darf nicht vorausgesetzt werden, daß die Funktionen linear unabhängig sind. Obwohl durch die Anordnung der Shimspulen versucht wurde, eine Abhängigkeit der resultierenden Felder zu minimieren, konnte dies schon dadurch wieder beeinträchtigt werden, daß die Probe nicht exakt im Zentrum angebracht wurde.
- Das Verfahren sollte in möglichst kurzer Zeit das Optimum finden.

Es wurden mehrere Verfahren getestet. Das einfachste Verfahren verglich die Optimierungsparameter (OP) des aktuellen Punktes mit einem zufällig ausgewählten Punkt aus einem Gebiet mit einem vorgegebenen Radius. Nur bei einer Verbesserung wurde der Standort gewechselt, andernfalls ein neuer Punkt im gleichen Umkreis des 8-dimensionalen Raumes gesucht. Der OP des eigenen Standorts wurde bei jeder Iteration erneut bestimmt. Bei geschicktem gewähltem Umkreisradius war dieses einfache Verfahren erstaunlich erfolgreich, besaß allerdings einen entscheidenden Nachteil: die geringe

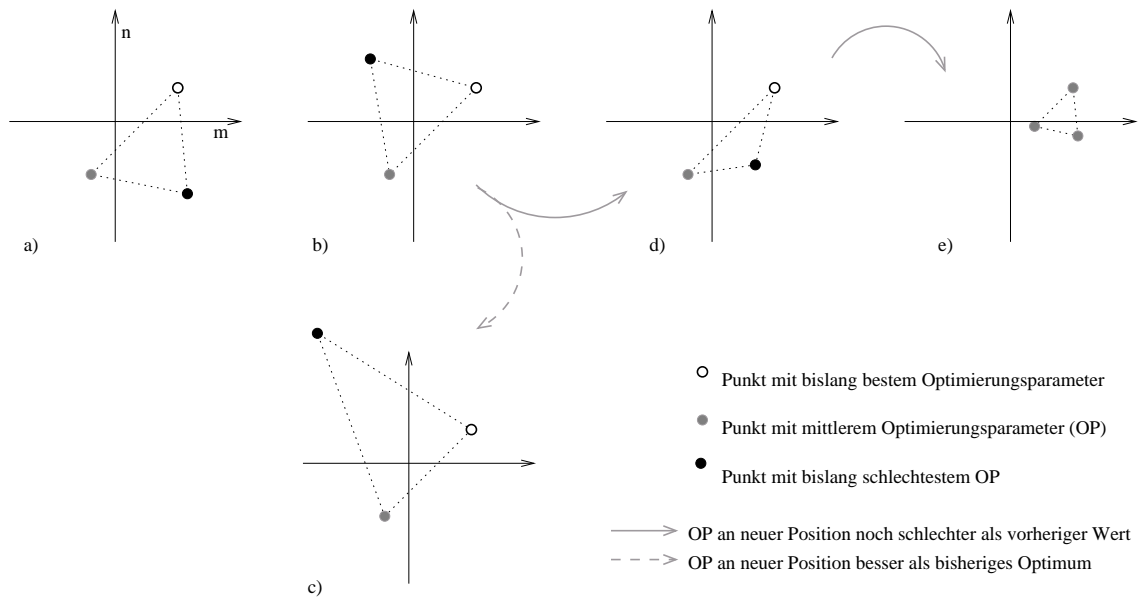


Abbildung 4.5: *Das Simplexverfahren von Nelder und Mead*, hier als Beispiel in  $d=2$  Dimensionen: Zu Beginn werden  $d+1$  Punkte ausgewählt, die das Simplex bilden (a). Hier beschreibt ein Punkt durch seine Koordinaten die Einstellungen der Shimspulenströme  $m$  und  $n$ . Der Punkt, der den schlechtesten Optimierungsparameter (OP) besitzt, wird an dem Schwerpunkt der anderen Punkte gespiegelt (b). Liefert die neue Position einen besseren OP als alle anderen, wird das Simplex durch Verdoppelung des Abstandes zwischen Schwerpunkt und neuem Punkt vergrößert (c), sofern das zu einer weiteren Verbesserung führt. Ist der OP des neuen Punktes schlechter als einer der anderen Punkte, wird der Abstand zwischen Punkt und Schwerpunkt halbiert (d). Bringt auch dies keine Verbesserung des OP, wird das gesamte Simplex in Richtung des bislang besten Punktes um den Faktor 2 gestaucht (e).

Geschwindigkeit. Ein weiteres Verfahren optimierte jeden Kanal nacheinander einzeln durch Intervallschachtelung, die abgebrochen wurde, sobald die Änderungen kleiner als ein vorher festgelegter Grenzwert wurden. Dieser Algorithmus wurde noch dahingehend erweitert, daß eine Koordinatentransformation so durchgeführt wurde, daß die Änderungen in einer der neuen Koordinaten maximal wurden. Statt z.B. immer zwei Kanäle Runde für Runde nachzustellen und sich so langsam in die Richtung des Optimums vorzuarbeiten, konnte nun mit dem neuen Koordinatensystem gleich in diese Richtung vorangegangen werden.

Das Verfahren, welches sich für unser Problem als das zuverlässigste herausstellte, bedient sich des 'downhill simplex' - Algorithmus [18] von Nelder und Mead [16]. In Abbildung 4.5 ist der Algorithmus in 2 Dimensionen

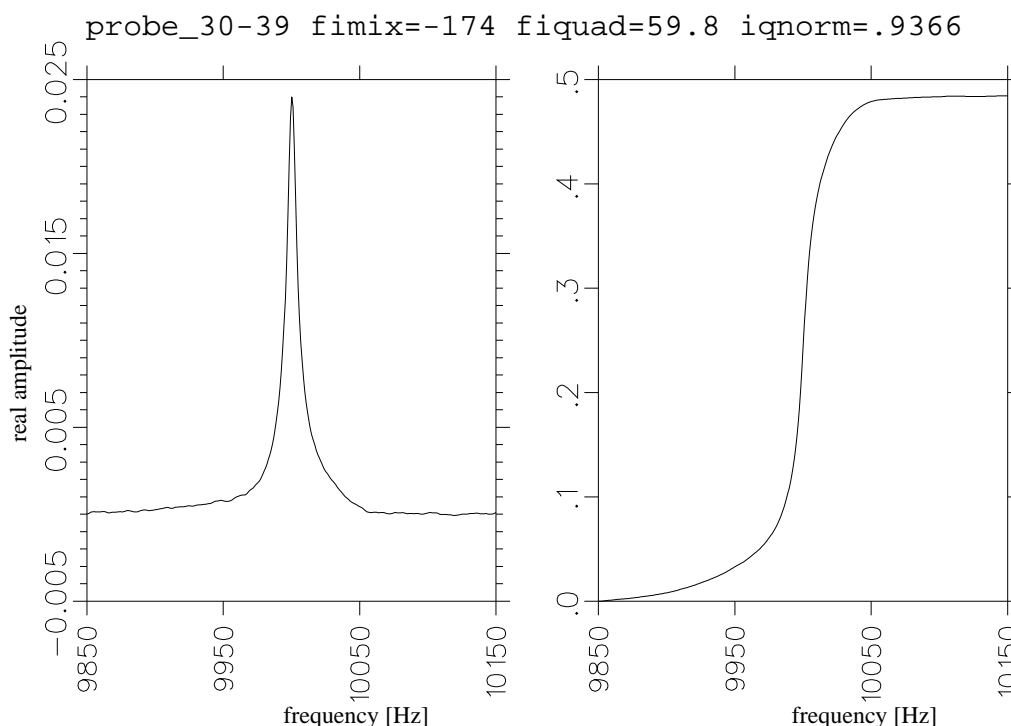


Abbildung 4.6: Spektrum einer  $D_2O$ -Probe als Beispiel für das Auflösungsvermögen nach dem Einstellen der Shimspulen ( $HF \approx 50$  MHz).

veranschaulicht. Die Idee dabei ist, daß das Simplex sich automatisch in die Richtung des stärksten Gradienten vergrößert, um so schneller das Maximum zu finden. Erreicht es das Maximum, zieht es sich zusammen.

Wegen des Rauschens bei der Bestimmung des Optimierungsparameters, hier die Fläche des FIDs bezogen auf die Anfangsamplitude, mußten jedoch einige Modifikationen an dem Algorithmus vorgenommen werden. Um zu Verhindern, daß das Simplex bei einen durch Rauschen erhöhtem Funktionswert irritiert wird, wurde bei jedem Durchgang der älteste Punkt erneut bestimmt. Erreichte die Differenz zwischen bestem und schlechtestem OP die Größenordnung des Rauschens, zog sich das Simplex unter Umständen bereits zusammen, obwohl das Maximum noch nicht gefunden war. Dies trat auch auf, wenn der Faktor des Zusammenziehens bei Verschlechterung aller Neuversuche verringert wurde. Diesem 'Kollaps' wurde entgegengetreten, indem das Simplex unter Beibehaltung des besten Punktes wieder aufgeblasen wurde, wenn das Verhältnis zwischen schlechtestem und bestem OP eine bestimmte Schwelle überschritt.

Da zwischen den Messungen zur Bestimmung des Optimierungsparameters einige Sekunden gewartet werden muß, damit die Kernmagnetisierung

relaxieren kann, hängt die zum Shimmen benötigte Zeit größtenteils von der Anzahl der benötigten Schritte ab. Die Dauer der Optimierung ist sehr unterschiedlich und wird entscheidend von der Wahl des Startpunktes beeinflusst. Ist der Magnet neu eingekühlt worden, braucht der Algorithmus mehrere Stunden, um  $T_2^*$ -Zeiten über 50 ms zu erreichen. Dies hängt wohl auch damit zusammen, daß die Drift des Magnetfeldes dann noch besonders stark ist. Bedingt durch diese Drift verringert sich mit der Zeit die Homogenität des Magnetfeldes. Ausgehend von den bisherigen Werten für die Shimspulenströme kann die  $T_2^*$ -Zeit jedoch in kurzer Zeit (etwa  $\frac{1}{2}$  – 1 Stunde) wieder auf das bisherige Optimum gebracht werden.

Abbildung 4.6 zeigt das Spektrum einer  $D_2O$ -Probe, nachdem die  $T_2^*$ -Zeit einer  $H_2O$ -Probe mit Hilfe des Simplex-Algorithmus auf 59 ms optimiert worden war. Die Auflösungsbreite, also der Integralwert bezogen auf den Wert des Maximums, beträgt hier etwa 20 Hz, bei einer HF von etwa 50 MHz. Ohne Shimspulen war für die  $T_2^*$ -Zeit höchstens 10 ms zu erreichen.

# Kapitel 5

## Hochenergie-Experiment

Wie in [21] und [22] beschrieben, sind NMR-Signale polarisierter Protonen bereits in  $D_2O$ , Brom und Silizium detektiert worden. Dabei traten die im Differenzspektrum von Aufnahmen zwischen Spin 'up' und 'down' zu erkennenden polarisierten Protonen bislang immer nur bei einer Frequenz auf, was darauf hindeutet, daß sämtliche Protonen in ähnlicher magnetischer Umgebung implantiert wurden. Ziel weiterer Experimente war, Linien polarisierter Protonen bei verschiedenen Frequenzen zu beobachten und somit einen Hinweis auf den Einbau ebendieser Protonen in anderen Molekülen oder Gitterplätzen zu bekommen.

Untersucht wurde zunächst noch einmal intensiv die Reaktion im  $D_2O$ , welches in Folge als Lösungsmittel für die Experimente an deuteriertem Kaliumformiat diente. Dabei stellte sich heraus, daß es durch das Bestrahlen der Probe zu einer Frequenzverschiebung der Referenzlinie HDO kommt. Im gelösten, deuterierten Kaliumformiat traten daneben durch die Bestrahlung Effekte auf, die bislang noch nicht vollständig aufgeklärt werden konnten. Die Schwierigkeiten in der Interpretation der Spektren ergeben sich aus den von vielen chemischen Faktoren abhängigen Austauschprozessen der Protonen und der damit verbundenen Frequenzverschiebung oder auch Verbreiterung der Linien.

### 5.1 Die Implantation der Protonen

Mit Hilfe von Gleichung (2.14) lassen sich die Energieverluste der Protonen auf ihrem Weg beim Hochenergie-Experiment abschätzen. Zunächst durchdringt der Teilchenstrahl eine  $10 \mu\text{m}$  dicke Aluminiumfolie, wobei bei  $14,5 \text{ MeV}$  der Energieverlust der Protonen in Aluminium  $7 \cdot 10^3 \frac{\text{MeV}}{\text{m}}$  beträgt. Dies führt zu einem Energieverlust von etwa  $0,14 \text{ MeV}$ . In Luft beträgt der Ener-

gieverlust der Protonen  $4 \frac{\text{MeV}}{\text{m}}$ , so daß in dem etwa 1cm breiten Luftspalt zwischen Aluminiumfolie und Quarzröhrchen nochmal etwa 0,04 MeV verloren gehen. Die Protonen, die auf das 25  $\mu\text{m}$  dicke Silberband der Spule treffen, erfahren darin einen Energieverlust von 0,5 MeV. Um den Energieverlust des Protonenstrahls in dem Quarzglas des Probenröhrchens bestimmen zu können, ist für die beiden Atomsorten getrennt die Bethe-Bloch-Gleichung zu berechnen<sup>1</sup> und das Ergebnis nach Gewichtsprozenten anteilig zu addieren. Für 0,7 mm Glaswand erfahren die Protonen einen Energieverlust von ca. 6-7 MeV, so daß die Protonen mit 7-8 MeV in die Probe eindringen. Innerhalb des Probenvolumens wird der Protonenstrahl nach weiteren 0,6-1 mm vollständig abgebremst.

## 5.2 Untersuchung von D<sub>2</sub>O

Die Versuche mit D<sub>2</sub>O dienten zur Überprüfung der Meßmethode nach erneutem Umbau des Experimentes. Da außerdem D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel für weitere Proben Verwendung fand, war eine genaue Untersuchung der Reaktionen bei reinem D<sub>2</sub>O unerlässlich.

### 5.2.1 D<sub>2</sub>O ohne implantierte Protonen

Die vom Hersteller angegebene Reinheit der Deuterierung des D<sub>2</sub>O betrug 99,996%. Da an jedem Wassermolekül zwei Protonen sitzen, sind in einem Mol der Probe  $8 \cdot 10^{-5}$  Mol protonische Wasserstoffatome enthalten. In einem typischen Volumen von  $1,2 \cdot 10^{-4}$  l ergibt das  $3,2 \cdot 10^{17}$  Protonen, von denen über den Boltzmannfaktor ( $4 \cdot 10^{-6}$ ) eine Zahl von  $1,3 \cdot 10^{12}$  Protonen polarisiert sind. Dies ist etwa die Größenordnung an Protonen, die in einer Sekunde über den polarisierten Teilchenstrahl akkumuliert wird. Ein wesentlich schlechterer Deuterierungsgrad wäre also für das Experiment nicht brauchbar.

Zum einen wegen der bereits in der Grundsubstanz enthaltenen, zum anderen durch bei der Probenpräparation eingebrachte Protonen, war in jedem Fall ein NMR-Signal zu detektieren (siehe Abbildung 5.1). Der Amplitudensprung des Integrals der Linie im Frequenzspektrum läßt mit Hilfe von Gleichung 4.5 auf etwa  $3 \cdot 10^{12}$  polarisierte Protonen schließen. Mit dem Boltzmannfaktor von  $4 \cdot 10^{-6}$  entspricht dies einer Reinheit der Probe von 99,98%, so daß ein merklicher Anteil an Protonen bei der Probenzubereitung

---

<sup>1</sup>wobei die Energieabhängigkeit der Formel berücksichtigt werden muß, was aufgrund der geringen Energieänderungen vorher vernachlässigt wurde.



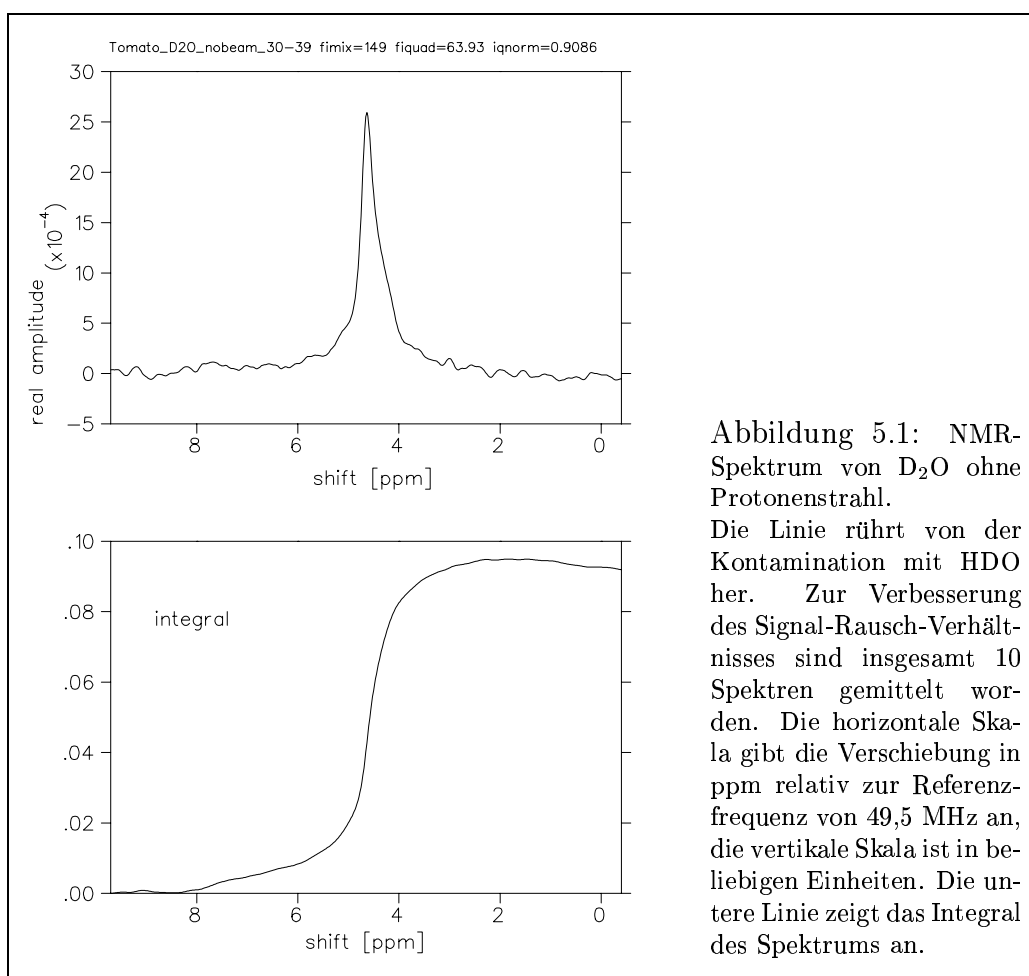


Abbildung 5.1: NMR-Spektrum von  $D_2O$  ohne Protonenstrahl.

Die Linie rührt von der Kontamination mit HDO her. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses sind insgesamt 10 Spektren gemittelt worden. Die horizontale Skala gibt die Verschiebung in ppm relativ zur Referenzfrequenz von 49,5 MHz an, die vertikale Skala ist in beliebigen Einheiten. Die untere Linie zeigt das Integral des Spektrums an.

hinzugekommen ist. In den ohne Strahl aufgenommenen Spektren ist nur eine Linie zu erkennen. Diese Linie ist auf das HDO-Molekül zurückzuführen. Aufgrund des schnellen Austauschprozesses von Protonen zwischen Wasser und Hydrogen- bzw. Hydroxyl-Molekülen, werden die als Verunreinigung in das  $D_2O$  eingebrachte Wassermoleküle schnell ein Proton gegen ein Deuteron austauschen, da dieser Prozeß wegen der geringen Menge an Protonen bevorzugt abläuft.

Reaktion		$k[\frac{1}{\text{mol}\cdot\text{s}}]$
$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{OH}$	$1 \cdot 10^1$
$\text{H}\cdot + \text{H}\cdot$	$\longrightarrow \text{H}_2$	$2k = 1,55 \cdot 10^{10}$
$\text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$7,0 \cdot 10^9$
$\text{H}\cdot + \text{OH}^-$	$\longrightarrow e_{aq}^-$	$2,2 \cdot 10^7$
$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$	$\longrightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$9 \cdot 10^7$
$\text{H}\cdot + \text{O}_2$	$\longrightarrow \text{HO}_2\cdot$	$2,1 \cdot 10^{10}$
$\text{H}\cdot + \text{HO}_2\cdot$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$\approx \cdot 10^{10}$
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2k = 1,1 \cdot 10^{10}$
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2$	$\longrightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$4,2 \cdot 10^7$

Tabelle 5.1: Reaktionswege des Wasserstoff-Radikals [3]

## 5.2.2 D<sub>2</sub>O mit polarisiert implantierten Protonen

### Radiolyse des Wassers

Unter Einwirkung ionisierender Strahlung dissoziieren Teile des D<sub>2</sub>O, und es bilden sich primär folgende Radiolyseprodukte [4]:



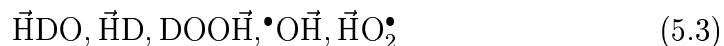
Durch weitere Reaktionen entstehen innerhalb  $10^{-7}$ s auch noch D<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und  $\cdot\text{D}$  (in geringeren Mengen). Ein Maß für die Menge des Reaktionprodukts pro eingebrachter Energiemenge ist der sogenannte G-Wert. Er liegt bei den drei entsprechenden Radiolyseprodukten des H<sub>2</sub>O von (5.1) bei etwa  $G = 2,5 \cdot 10^6 \frac{\text{Moleküle}}{\text{eV}}$  [3]. Ähnliches ist auch für D<sub>2</sub>O zu erwarten.

Nach einer Sekunde Protonenstrom bei 6 MeV liegen demnach etwa  $1,5 \cdot 10^{13}$  hydratisierte Elektronen vor, die mit einer Reaktionskonstante von  $2,3 \cdot 10^{10} \frac{l}{\text{mol}\cdot\text{s}}$  [3] mit den polarisiert implantierten  $3 \cdot 10^{12}$  Protonen zu Wasserstoffradikalen reagieren können.



Diese Reaktion mag auch aufgrund der Konzentration sowohl der Radiolyseprodukte als auch der polarisierten Protonen am Braggpeak bevorzugt stattfinden.

Für die anschließende Reaktion der Wasserstoff-Radikale liegen ebenfalls nur Reaktionskonstanten für undeuterte Reaktionspartner vor [3]. Sie sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Wenn man davon ausgeht, daß ähnliche Reaktionen auch auf das D<sub>2</sub>O zu übertragen sind, könnte man für die polarisierten Protonen folgende (teilweise instabile) Produkte erwarten:



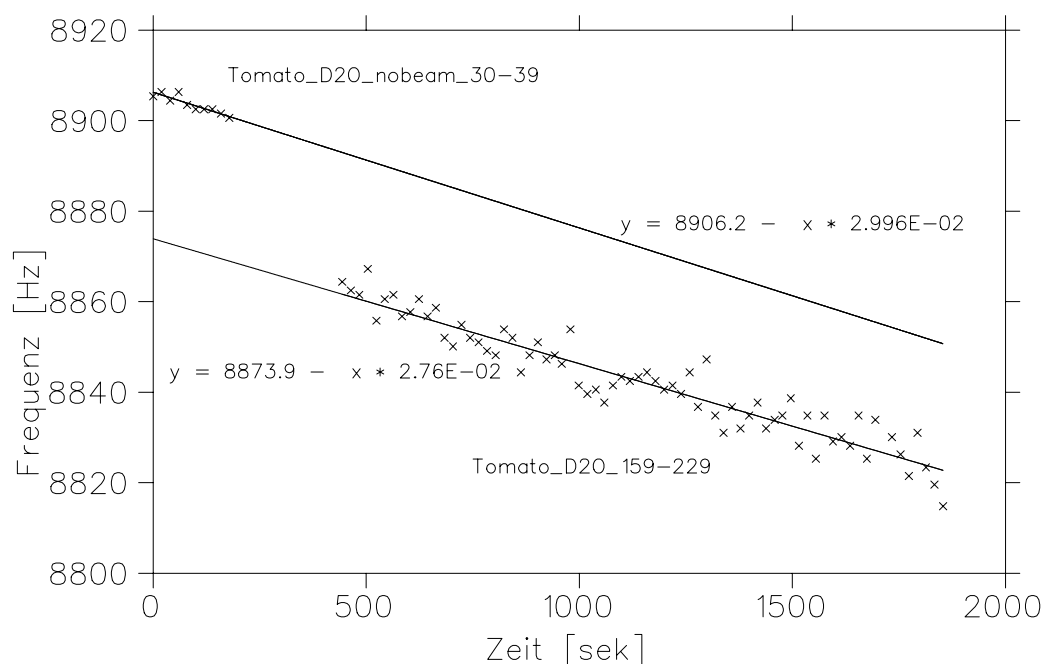


Abbildung 5.2: NF-Frequenz der  $D_2O$ -Spektren mit und ohne Protonenstrahl gegen die Aufnahmezeit. (HF=49,5 MHz)

Nur die drei ersten Produkte sind keine Radikale und dementsprechend stabil. Da  $DOO\vec{H}$  jedoch nur aus zwei anderen Radikalen gebildet wird, hingegen durch weitere Radikale recht leicht wieder zerfällt, dürfte seine Konzentration sehr niedrig sein.

Leider ist uns bislang nicht bekannt, welche chemische Verschiebung die genannten Moleküle aufzeigen. Selbst wenn in ausreichendem Maße polarisierte Protonen in diese Molekülen eingebaut werden, könnten Austauschprozesse der Detektion per NMR im Wege stehen.

### Messung an $D_2O$ mit polarisierten Protonen

Unmittelbar nach dem ersten Einschub der polarisierten Protonen auf die  $D_2O$ -Probe liegt das Maximum der NMR-Linie etwa 32 Hz zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies ist aus Abbildung 5.2 ersichtlich, bei der die Frequenz des Maximums des Spektrums gegen die Experimentierzeit aufgetragen ist. Die Steigung ist aber in beiden Fällen erwartungsgemäß etwa gleich, da sie mit der Drift des Magneten zu tun hat. Die Spektren sowohl in dem Fall mit als auch im Fall ohne Teilchenstrom wurden nun jeweils mit der oberen Ausgleichsgeraden als Driftfunktion gemittelt. Für das Experiment ohne Teilchenstrahl ist die Herkunft der Linie und somit die chemische

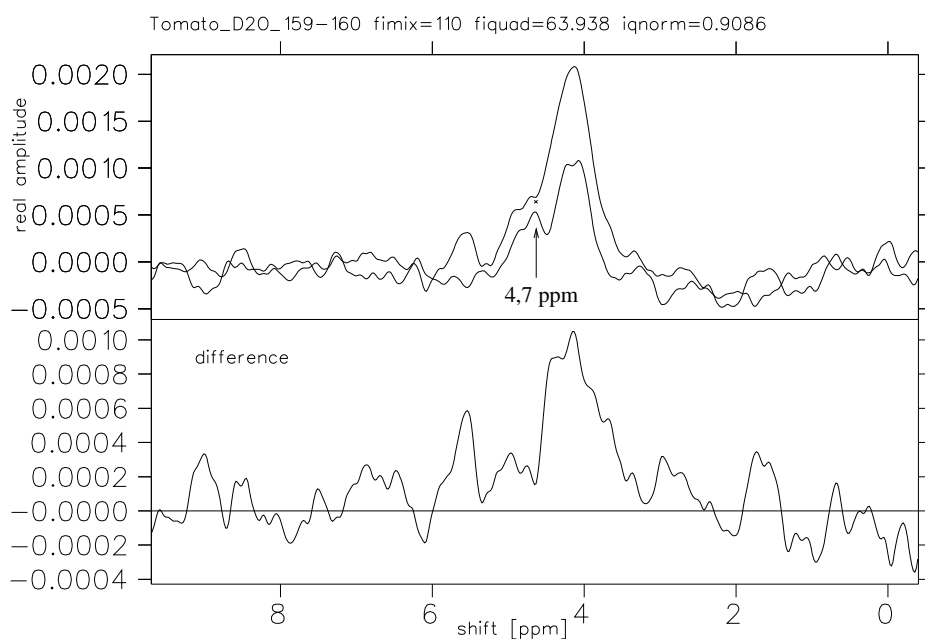
Verschiebung bekannt: in der für Chemiker üblichen auf TMS bezogenen Angabeart  $\delta(\text{HDO}) = 4.7 \text{ ppm}$  (siehe Abbildung 5.1). Die Linie des Spektrums bei eingeschaltetem Teilchenstrahl liegt also um  $32 \text{ Hz} \hat{=} 0,64 \text{ ppm}$  verschoben gegenüber der Linie ohne Protonenstrahl.

In Abbildung 5.3(a) ist das NMR-Spektrum von  $\text{D}_2\text{O}$  unmittelbar nach dem ersten Einschuß des polarisierten Protonenstrahls gezeigt, je ein FID pro Spinrichtung. Die oberen beiden Linien stellen die Spektren mit Spinpolarisation der implantierten Protonen in einem Fall parallel, im anderen antiparallel zum äußeren Magnetfeld dar. Darunter ist die Differenz der Spektren angegeben, die somit das lokale Feld der implantierten Protonen beschreibt. Da die Messung mit Strahl sich unmittelbar an die Messung ohne Strahl anschloß und mit derselben Probe durchgeführt wurde, konnte die Korrektur der Frequenzdrift mit Hilfe der oberen Ausgleichsgeraden aus Abbildung 5.2 geschehen. Man erkennt, daß das Maximum nun nicht mehr bei 4,7 ppm, der Linie von HDO, liegt, sondern um 0,5 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Zwar ist die Amplitude bei 4,7 ppm nicht ausgelöscht —die Frequenz ist durch ein Kreuzchen in der Abbildung markiert— allerdings ist das Signal-Rausch-Verhältnis dieses Einzelspektrums sehr klein. Auch die Breite der Linie mit etwa 0,8 ppm läßt weitere Aussagen bezüglich eines allmählichen Rückgangs der HDO-Linie nicht zu. Sie ist auch für die geringe Genauigkeit, mit der man die Verschiebung bestimmen kann, verantwortlich.

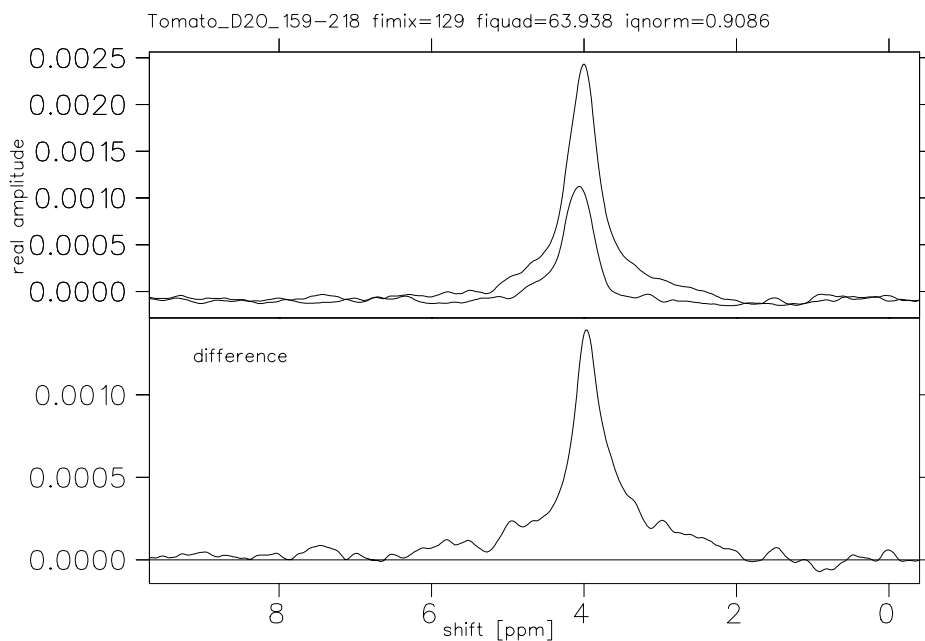
Das Spektrum in Abbildung 5.3(b) ist aus 30 Einzelmessungen, wie in Absatz 4.2.1 beschrieben, mit der zuvor bestimmten Ausgleichsgeraden gemittelt. Wie nach Abbildung 5.2 zu erwarten war, ist hier das Maximum gegenüber der Linie ohne Protonenstrahl um 0,7 ppm verschoben.

Rechts und links von der Differenzlinie im Abstand von 0,98 ppm sind zwei kleine Maxima zu erkennen, die nur aufgrund ihrer symmetrischen Verschiebung von dem Maximum der Differenzlinie im Rauschen auffallen. Diese könnten möglicherweise auf die Rotation der Probe zurückzuführen sein, deren Rotationsfrequenz bei 25 Hz lag. Die Maxima entsprächen dann der ersten Oberwelle dieser Frequenz. Eine weitere Ursache könnte Netzbrummen sein; dies ist aber unwahrscheinlich, da solche Störungen im Differenzspektrum herausfallen sollten.

Die starke Verschiebung der Linie im Vergleich zur Probe ohne Teilchenstrahl mag durch eine Änderung des pH-Wertes bei der Implantation der Protonen hervorgerufen sein. Die Aufzeichnung des pH-Wertes vor und nach dem Experiment wäre daher ein wichtiges Hilfsmittel zur weiteren Auswertung. Auch mögen die Produkte der Radiolyse (Abschnitt 5.2.2) eine Rolle spielen, insbesondere die Bildung von  $\text{D}_2\text{O}_2$  bzw.  $\text{DOOH}$  oder  $\text{H}_2$  bzw.  $\vec{\text{H}}\text{D}$ . Eine weitere Untersuchung konnte bislang nicht vorgenommen werden, da



(a) NMR-Spektrum des  $D_2O$  mit polarisierten Protonen direkt nach der ersten Implantation. Die Position von HDO (4,7 ppm) ist durch ein Kreuz markiert.



(b) Hier wurden insgesamt jeweils 30 Spektren gemittelt.

Abbildung 5.3: NMR-Spektrum des  $D_2O$  mit polarisierten Protonen ( $HF=49,5$  MHz). Die Protonen wurden bei 800 nA für 2 Sekunden abwechselnd mit Spin parallel und anti-parallel zum Magnetfeld auf die Probe gegeben, unmittelbar vor der FID-Aufnahme. Die oberen beiden Linien zeigen die Spektren bei Protonen-Spin-Polarisation 'up' und 'down', im unteren Teil ist die Differenz dargestellt. Der Polarisationsgrad lag bei etwa 40%.

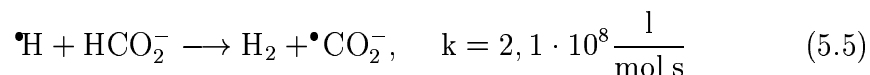
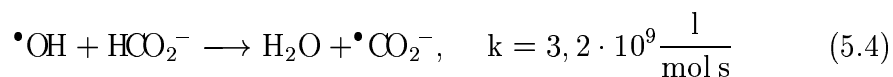
das Phänomen der Verschiebung nicht erwartet, und deshalb nicht aufgefallen war.

### 5.3 Untersuchungen an gelöstem Kaliumformiat

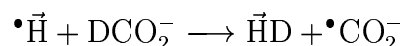
Da bei ersten Auswertungen keine weiteren Auffälligkeiten im Spektrum des  $D_2O$  zu erkennen waren, wollten wir untersuchen, ob die Hinzugabe von Stoffen in unterschiedlichen Konzentrationen Einfluß auf die Spektren hat. Die Hoffnung war, die Signale der implantierten Protonen auch bei anderen Frequenzen zu finden als bei den bislang dem HDO zugeordneten. In  $D_2O$  gelöstes, deuteriertes Salz der Ameisensäure (Kaliumformiat) schien für unsere Experimente am besten geeignet zu sein, da das Formiat ein sehr einfach aufgebautes Ion ist, welches unter Einfluß des hochenergetischen Teilchenstrahls nur begrenzte Reaktionswege besitzt. Es reagiert mit Wasserstoffradikalen unter Bildung von HD (siehe unten). Durch die Zugabe von Formiat könnte also die Bildung von HD in  $D_2O$  verstärkt werden. Wie zuvor stellten sich zwei Fragen zur Detektion dieses Moleküls: Welche chemische Verschiebung und welche Löslichkeit besitzt HD in  $D_2O$ ? Geplant war, auch den Einfluß der Formiatkonzentration auf die Signalstärke zu untersuchen, was auch der genaueren Identifikation der Linien im Frequenzspektrum dienlich gewesen wäre. Leider müssen zu diesem Experiment noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, da ein Ausfall der polarisierten Quelle ein vollständiges Durchführen des Experimentes nicht zuließ.

#### 5.3.1 Reaktionswege des Formiat-Ions

Das in  $D_2O$  gelöste Formiat-Ion reagiert mit den bei der Radiolyse von Wasser gebildeten Hydroxyl- und Hydrogen-Radikalen unter Bildung von Carboxyl-Radikalen. Für die entsprechenden Reaktionen im undeuterten Fall gilt:



Ähnliche Prozesse sind auch für deuterierte Formiat-Ionen zu erwarten, für den zweiten Prozeß ist im deuterierten Fall  $k = 2,9 \cdot 10^7 \frac{l}{\text{mol s}}$  [3]. Für unsere polarisierten Protonen sähe die Reaktion möglicherweise wie folgt aus:



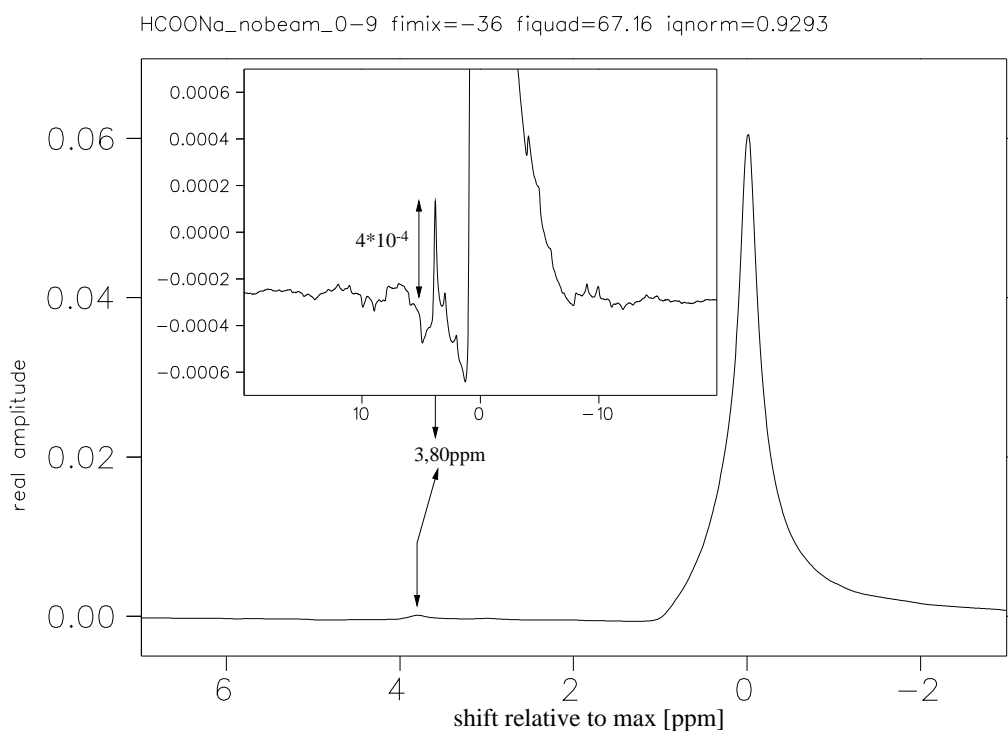


Abbildung 5.4: NMR-Spektrum von Natriumformiat in  $\text{H}_2\text{O}$  einmolar gelöst. Die starke Linie rührt vom Wasser und wurde auf 0 ppm geschoben. Aufgrund der schwachen Konzentration ist nur in der Vergrößerung die Linie des Formiat-Ions relativ zum Wasserpeak um 3,8 ppm verschoben zu erkennen. HF=50,17 MHz

Das  $\bullet\text{CO}_2^-$  selbst ist ein stark reduzierendes Radikal mit einem Redox-Potential von  $-2,0$  V, welches zu  $\text{CO}_2$  reagiert oder z.B. mit einem hydratisiertem Elektron wieder das Formiat-Ion bildet:  $\bullet\text{CO}_2^- + e_{aq}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_2^-$  ( $k = 1 \cdot 10^9 \frac{\text{l}}{\text{mol s}}$ ). Auch könnten zwei Carboxyl-Radikale zu Oxalat reagieren.

### 5.3.2 Gelöstes Natrium-Formiat als Vergleichsprobe

Zum Vergleich und zur Identifikation der Linie des Protons, welches im undeuterten Fall am Formiat-Ion gebunden ist ( $\text{HCO}_2^-$ ), wurde undeutertes Natriumformiat in Wasser untersucht. Dieses Spektrum zeigt Abbildung 5.4. Für die Präparation der Probe wurde Ameisensäure zu Natronlauge gegeben, so daß eine einmolare Salzlösung entstand. Die Linie des Formiat-Ions kann in dem Spektrum nur bei ausreichender Vergrößerung ausgemacht werden. Dies liegt an der geringen Konzentration von Protonen, die an das Formiat-Ion gebunden sind. In einer einmolaren Lösung befinden sich etwa 55 Mol/l Wassermoleküle. Das Wassermolekül besitzt zwei Wasser-

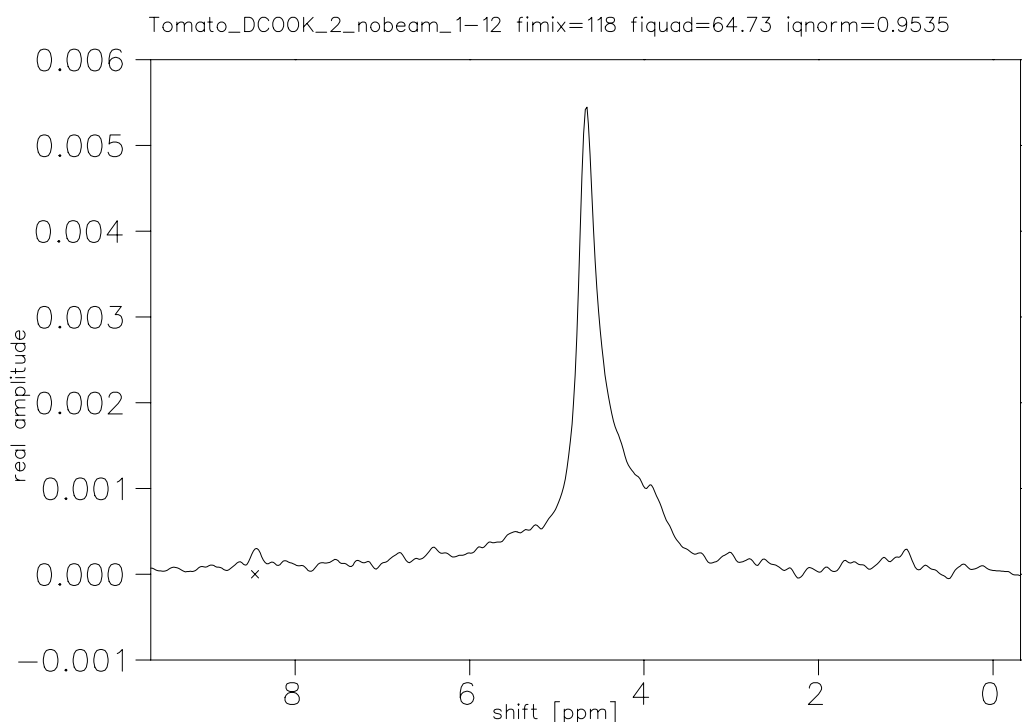


Abbildung 5.5: NMR-Spektrum von deuteriertem Kaliumformiat (DCOOK) mit 0,43 Mol/l in  $D_2O$  gelöst.

stoffatome, daher ist mit einem ca. 110-fachen Signal des Wasser-Protons gegenüber dem des Formiat-Protons zu rechnen. Dies ist in etwa auch die Relation, die aus Abbildung 5.4 zu entnehmen ist, wenn die Amplituden der beiden Linien betrachtet werden ( $0,06 \pm 1 \cdot 10^{-3}$  zu  $4 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$  ergibt ein Verhältnis von  $150 \pm 15$ ). Da aufgrund des unbestimmten pH-Wertes die chemische Verschiebung von Wasser gegenüber TMS nicht bekannt war, ist in der Abbildung die Wasserlinie auf 0 ppm gesetzt worden. Relativ zu dieser Linie liegt bei diesem Spektrum die Linie des Formiat-Ions um 3,8 ppm verschoben.

### 5.3.3 DCOOK ohne implantierte Protonen

Kurz vor der Messung mit polarisierten Protonen wurde von der 0,43 molaren *DCOOK*-Probe, die zu einer Reihe von 10 vorbereiteten Proben gehörte, ein NMR-Spektrum ohne Strahl aufgenommen. Dies ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Deutlich ist wieder der HDO-Peak zu erkennen, der auf 4,7 ppm geschoben wurde. Der Sprung des Integrals der Amplitude über die NF-Frequenz beträgt hier 0,15 V, so daß hier unter Berücksichtigung des



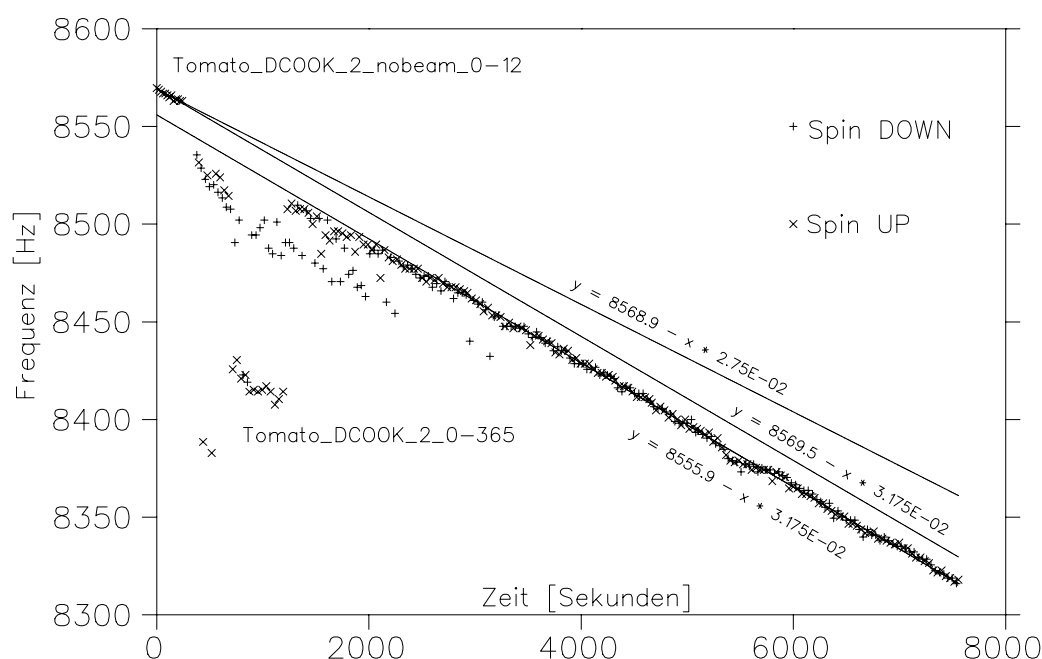


Abbildung 5.6: NF-Frequenz der *DCOOK*-Spektren mit und ohne Protonenstrahl gegen die Aufnahmezeit, HF=50,15 MHz.

Boltzmannfaktors auf eine Protonenanzahl von  $1,4 \cdot 10^{18}$  geschlossen werden kann.

Bei 8,46 ppm wurde in der Abbildung des Kaliumformiats ein kleines Kreuz eingefügt, welches die Position des Literaturwertes für das Formiat-Ion in  $D_2O$  angibt. Der Deuterierungsgrad des Kaliumformiats war mit 99,3% angegeben. Wären sämtliche Verunreinigungen auf eine Protonisierung des Formiats zurückzuführen, wären  $7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,43 \frac{\text{Mol}}{\text{l}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$  Protonen an das Formiat gebunden. Das  $D_2O$  besaß einen Reinheitsgrad von 99,996%, so daß für die Protonenkonzentration des HDO  $4 \cdot 10^{-5} \cdot 110 \frac{\text{Mol}}{\text{l}} = 4,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$  zu erwarten war. Die beiden Peaks wären in diesem Fall von ähnlicher Größe und würden bei einem Probenvolumen von  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ l}$  einen Integralsprung von jeweils 0,02 V ergeben. Die Auswertung lieferte für das Formiat einen Integralwert von weniger als 0,004(3) V, für HDO 0,15(2) V. Dies läßt einerseits darauf schließen, daß die Angaben zur Verunreinigung des Kaliumformiats nicht nur das Deuterium des Formiat-Ions betreffen, sondern zum großen Teil z.B. auch Verunreinigungen mit HDO angegeben sind. Andererseits muß, ähnlich wie bei der Messung des  $D_2O$  alleine, das schwere Wasser deutlich stärker verunreinigt gewesen sein.

Wie zuvor im Fall des  $D_2O$ , wurden die Einzel-Spektren zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden, die

durch Abbildung 5.6 bestimmt wurde, gemittelt. Hierfür wurden die Maxima der Einzelspektren gegen die Aufnahmezeit aufgetragen. Da die eigentlich interessierende Messung die mit polarisiertem Protonenstrahl ist, wurden hier nach dem gleichen Muster auch die Spektrenmaxima der nachfolgenden Messung mit Strahl eingetragen, mit unterschiedlichen Markierungen für die beiden Spinrichtungen der Protonen zur Magnetfeldrichtung. Für beide Meßreihen (mit und ohne Strahl) ist die jeweilige Ausgleichsgerade eingezeichnet, die die Drift des Magneten mit der Zeit beschreibt. Aufgrund der starken Streuung der Punkte im oberen Teil der Reihe mit Strahl, wurden zum Anfitzen nur die späteren Punkte genommen. Eigentlich hätten die Steigungen der beiden Geraden, wie auch zuvor beim  $D_2O$ , identisch sein sollen, da über so einen kurzen Zeitraum die Drift des Magneten linear verlaufen müßte. Unter Inkaufnahme einer Verbreiterung der Linie im Fall der Meßreihe ohne Strahl und mit der Begründung, daß wegen der kurzen Meßzeit dieser Reihe der Fehler der Steigung dieser Ausgleichsgeraden größer ist (Standard-Abweichung  $2,6 \cdot 10^{-3}$ ) als die der Geraden mit Strahl ( $1,7 \cdot 10^{-4}$ ), wurde zur Auswertung beider Meßreihen die dritte in der Abbildung eingezeichnete Gerade verwendet. Die Bestimmung dieser Geraden erfolgte unter Verwendung der Steigung der Meßreihe mit Strahl<sup>2</sup>. Bei der anschließenden Addition der jeweiligen Meßreihen gelangten dadurch die Frequenzen entlang dieser Geraden nach 4,7 ppm.

### 5.3.4 DCOOK mit polarisiertem Protonenstrahl

Für die Messung mit Protonenstrahl an der 0,43 molaren DCOOK-Probe wurde im 20 Sekunden-Abstand für jeweils 2 Sekunden der Strahl mit 800 nA auf die Probe gegeben, jeweils abwechselnd Spin parallel- und antiparallel zum NMR-Magnetfeld. Nach 0,1 Sekunden wurde mit dem  $90^\circ$ -Puls die NMR-Messung begonnen. Der Polarisationsgrad betrug bei dieser Messung etwa 50%. Eine vorherige Optimierung des Magnetfeldes mit Hilfe der Shimspulen anhand einer Wasserprobe ergab eine  $T_2^*$ -Zeit des FID von 33 ms.

Aus Abbildung 5.6 ist sofort offensichtlich, daß durch den Protonenstrahl die Maxima der Spektren um über 13 Hz verschoben werden. Dies ist aber nicht der einzige Effekt. Abbildung 5.7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Messungen bei Protonenspin parallel zum NMR-Magnetfeld. Unmittelbar nach dem ersten Schuß sind in dem Spektrum bereits weitere Linien zu erkennen, die sich mit andauerndem Beschuß teilweise wieder zurückbilden, bis in dem

---

<sup>2</sup>es wurde also nur der y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgerade der Meßreihe ohne Strahl durch Minimierung von  $\chi^2$  neu bestimmt

abgeschlossenen Probenröhrchen bei konstant gepulstem Strom schließlich ein Gleichgewicht hergestellt ist, das zeitlich keiner Änderung mehr unterliegt (nach ca. 50 Schuß). Außerdem fällt auf, daß die Intensitäten der Spektren während der Meßreihe zunächst auf fast die Hälfte zurückgehen, später, im Gleichgewichtszustand, wieder etwas stärker werden.

Dieselben Spektren, zusätzlich mit dem Signal für die Messung mit Spin antiparallel zum NMR-Magnetfeld und dem Differenzsignal, sind nochmal in Abbildung 5.8 dargestellt. Auch das Signal der polarisierten Protonen, die durch das Differenzspektrum angezeigt werden, liegt, ähnlich wie im Fall

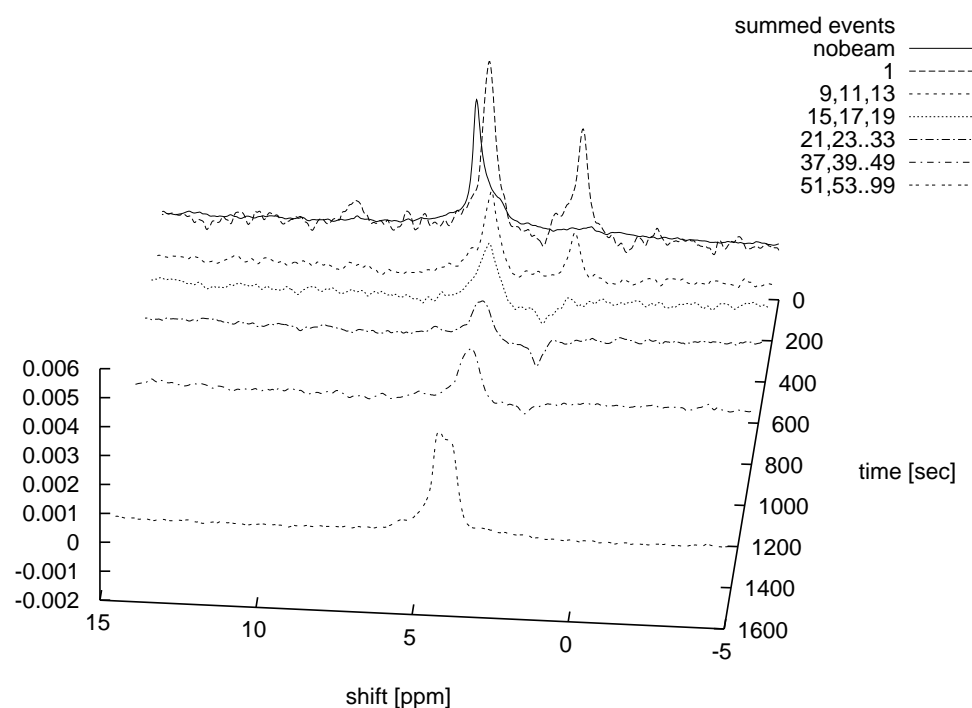
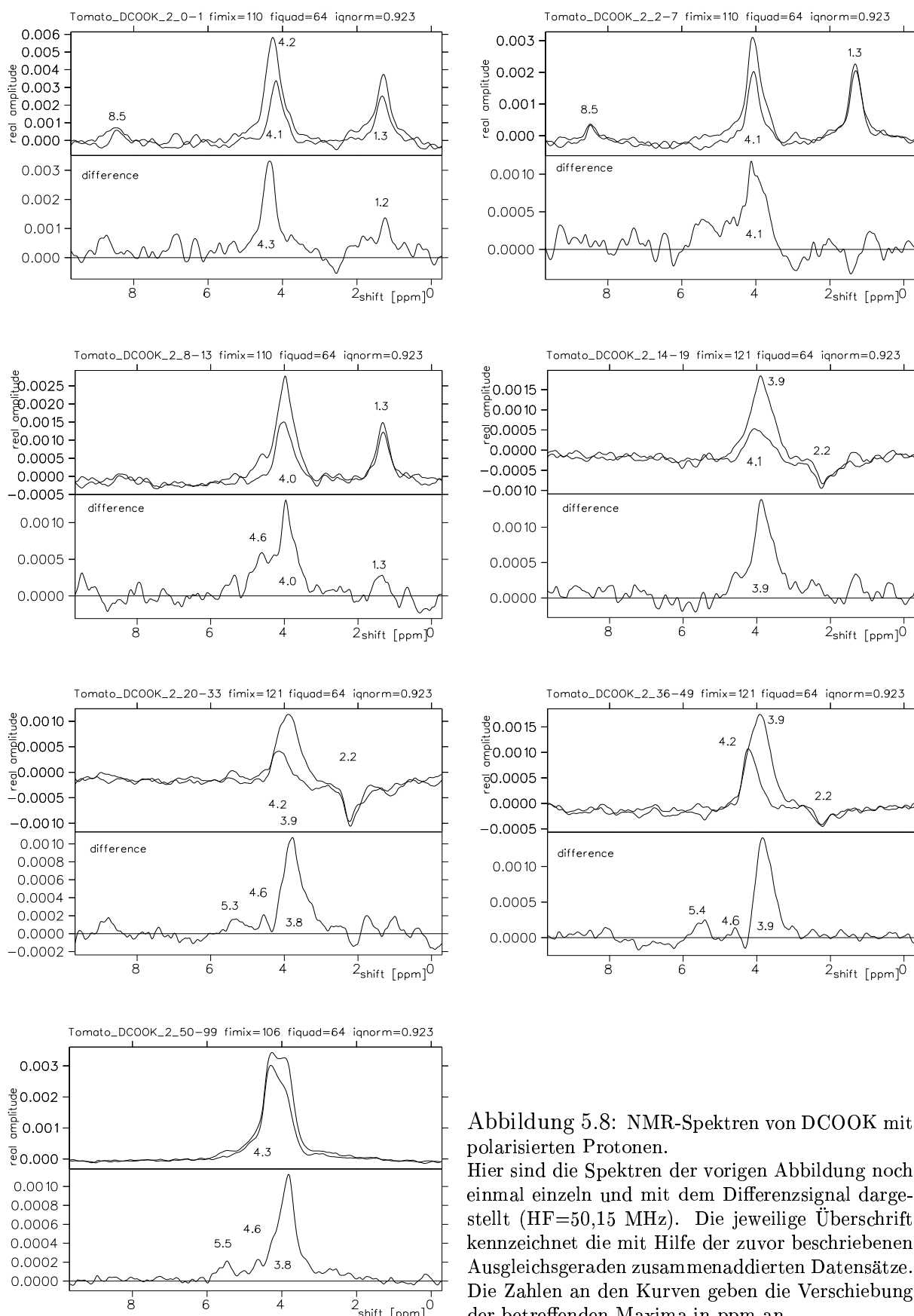


Abbildung 5.7: Zeitlicher Verlauf der NMR-Spektren von 0,43 Mol/l DCOOK in  $D_2O$  (gelöst), unter Einwirkung des polarisierten Protonenstrahls bei 800 nA für 2 Sekunden unmittelbar vor dem  $90^\circ$ -Puls. Die Probe befand sich in einem hermetisch verschweißten Quarzröhrchen. Gezeigt sind hier nur die Spin-Up Spektren, das heißt mit Spin der Protonen parallel zum Magnetfeld. Die durchgezogene Linie zeigt das Spektrum ohne Teilchenstrahl unmittelbar vor Beginn der Meßreihe, die Linie repräsentiert HDO bei 4,7 ppm. Gleich nach dem ersten Schuß ist das Spektrum merklich verändert, im weiteren Verlauf tritt auch eine Linie mit negativer Amplitude auf. Nach etwa 50 Schuß (im Abstand von 20 Sekunden) hat sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt.



des reinen D<sub>2</sub>O, nicht bei 4,7 ppm, sondern nach rechts zu niedrigeren ppm-Werten, also niedrigeren Frequenzen verschoben. Das Maximum des Differenzspektrums liegt zu Beginn der Meßreihe, wie bei der D<sub>2</sub>O-Messung, an der Position der Maxima beider Spin-Messungen, hier bei etwa 3,9 ppm, abgesehen vom ungemittelten ersten Spektrum<sup>3</sup>. Nach längerer Bestrahlung gegen Erreichen des Gleichgewichtszustandes verschiebt sich die Differenzlinie noch auf 3,8 ppm, liegt aber nicht mehr direkt in der Mitte der etwa 1 ppm breiten Maxima der beiden Spin-Spektren.

Ganz besonders auffallend ist die Ausbildung einer Linie bei 1,3 ppm unmittelbar nach der ersten Implantation der Protonen. Sie bildet sich nach etwa 14 Schuß vollständig zurück. Im Differenzsignal ist an der Stelle nur Rauschen sichtbar, wenn zudem die zeitliche Änderung der Linie berücksichtigt wird (siehe dazu auch die vorhergehende Fußnote). Nachdem sich die Linie bei 1,3 ppm zurückgebildet hat, erscheint für einen gewissen Zeitraum eine negative Linie bei 2,2 ppm. Auch diese bildet sich wieder zurück, und auch hier ist keine Differenz zu erkennen.

Bei näherer Betrachtung der ersten Spektren fällt außerdem auf, daß sich bei 8,5 ppm eine Erhebung befindet, die wahrscheinlich den Protonen am Formiat-Ion zuzuordnen ist. Im Vergleich zur Messung ohne Strahl scheint die Linie zunächst an Intensität gewonnen zu haben (ohne Strahl erreichte die reelle Amplitude maximal  $2 \cdot 10^{-4}$  Einheiten. Im gemittelten Spektrum der Implantationen 2-7 beläuft sich die Amplitude auf  $3,5 \cdot 10^{-4}$  Einheiten, wobei in beiden Fällen das Signal-Rausch-Verhältnis höchstens 10 ist, so daß es fraglich ist, ob dies tatsächlich ein Effekt ist. Nach weiteren Proton-Implantationen ist die Linie allerdings verschwunden, was darauf hindeutet, daß die Formiat-Ionen reagiert und die Protonen abgegeben haben. Eine in Frage kommende Reaktion ist beispielsweise (5.5).

Nach einiger Zeit unter weiterer Implantation stellt sich in dem abgeschlossenen Probenröhrchen ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem sich zwei eng beieinanderliegende Linien bei 4,3 und 3,8 ppm herausbilden. Nur in der 3,8 ppm-Linie sind die polarisierten Protonen im Gleichgewichtszustand wiederzufinden.

Die letzten Spektren zeigen in der Differenz vor allem links neben dem

---

<sup>3</sup> Aufgrund der zeitlich auseinanderliegenden Messungen für Spin 'up' und 'down' einerseits und der zeitlichen Veränderung durch radiochemische Prozesse innerhalb des Spektrums andererseits, muß das ungemittelte erste Differenzspektrum vorsichtig interpretiert werden. So ist sicherlich die markierte Erhebung bei 1,24 ppm auf solch einen zeitlichen Effekt zurückzuführen. Das erste Spektrum ist mit Protonen-Spin 'down' gemessen worden, die Linie bei 1,24 ppm scheint noch zu wachsen. Für eine größere Aussagekraft wären weitere Meßreihen mit eventuell kürzeren Strahlpulsen, geringerer Intensität und höherer Konzentration des DCOOK nötig.

Maximum noch zwei kleinere Erhebungen. Sie liegen ca. 0,8 ppm und 1,6 ppm vom Maximum entfernt, was einer NF-Frequenz von 40 Hz bzw. 80 Hz entspricht. 40 Hz ist genau die Frequenz, mit der die Probe während der Messung rotierte, so daß die Linien von dieser Rotation herrühren könnten. Dieser Effekt könnte durch die ungleichmäßige Verteilung der polarisierten Protonen hervorgerufen sein, deren Rotation durch die Inhomogenität des Magnetfeldes auf dem Rotationsweg eine Modulation der Frequenz bewirken könnte. Allerdings würde man erwarten, daß solche Seitenbänder symmetrisch um den Hauptpeak liegen.

### Diskussion der Meßergebnisse

Anders als im Falle des reinen  $D_2O$  kommt es beim gelösten Kaliumformiat während der Implantation zeitweise zur Ausbildung von weiteren Linien im NMR-Spektrum.

Es stellt sich die Frage, welche Reaktionen bei der Implantation stattfinden und welche Stoffe gebildet werden. Die Radiolyse von Wasser wurde in Abschnitt 5.2.2 bereits beschrieben, ihre Produkte sind insbesondere  $e_{aq}^-$ ,  $\bullet OD$  und  $D_3O^+$ . Die daraufhin mit den implantierten, polarisierten Protonen vermutlich gebildeten Moleküle sind  $\vec{HDO}$ ,  $\vec{HD}$ ,  $DOOH\vec{H}$ .

Aus dem Experiment mit reinem  $D_2O$  haben wir feststellen können, daß durch die Implantation der Protonen gleich nach dem ersten Schuß die Linie im Frequenzspektrum nicht mehr an der gleichen Position ist, wie zuvor das in der Probe bereits enthaltene HDO bei 4,7 ppm. Das Differenzspektrum und somit das Signal der implantierten Protonen ist ebenfalls an der neuen Position bei ca. 4,0 ppm. Entweder sind alle Protonen der HDO-Moleküle gleich nach dem ersten Schuß andere Bindungen eingegangen, was unwahrscheinlich ist, oder die Linie hat sich verschoben, z.B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch einen schnellen Austauschprozeß der Protonen des HDO-Moleküls mit einem während der Radiolyse produzierten Molekül, z.B.  $\vec{HD}$  oder  $DOOH\vec{H}$ .

Auch im Falle der Formiat-Lösung tritt eine Frequenzverschiebung des Differenzsignals auf, allerdings nicht in dem Maße, wie beim reinen  $D_2O$ , nämlich statt fast 30 Hz nur etwa 18 Hz. Dieser Verschiebung könnte die gleiche Ursache wie im Fall des  $D_2O$  haben. Die Ausbildung einer Doppel-Spitze bei der DCOOK-Probe könnte auf ein weiteres Reaktionsprodukt hindeuten, oder auch ein Effekt der ungleichen Verteilung der implantierten Protonen sein. Zwar wurde nach jeder Justage des Teilchenstromes mit Hilfe eines vor der Probe angebrachten Objektträgerglases über die durch den Strahl veränderten Farbzentren des Glases die Position des Strahlflekes gegenüber der Probe überprüft, jedoch war eine homogene Verteilung des Strahles schon

aufgrund der Strahlgeometrie nicht zu erreichen. Wenn in einem Teil der Probe weniger Radiolyse-Produkte entstehen als im anderen Teil, so könnten auch die Spektren dieser Probenbereiche unterschiedlich ausfallen, folglich unterschiedliche Verschiebung des HDO-Peaks aufweisen. Dies würde auch erklären, warum die polarisierten Protonen nur in einem Teil der Doppelspitze zu finden sind.

Allerdings müssen sich bei der Implantation der Protonen in der Formiatlösung noch weitere Prozesse abspielen: im Gegensatz zum  $D_2O$  trat hier zeitweise noch eine Linie bei 1,3 ppm und anschließend kurzzeitig eine negative Linie bei 2,2 ppm auf. Möglich wäre z.B. die Reaktion (5.5), bei der HD gebildet wird, wobei dies dann aber nicht mit polarisierten Protonen stattzufinden scheint. Dies würde auch einen allmählichen Rückgang der betreffenden Linie erklären, geht man davon aus, daß das HD-Molekül als Gas der flüssigen Probe entweicht. Somit müßte der Druck in der abgeschlossenen Probe angestiegen sein. Dies wäre auch eine Reaktion gewesen, bei der die implantierten polarisierten Protonen hätten beteiligt sein können. Leider erkennt man nur beim ersten Spektrum der Abbildung 5.8 an der Stelle der neu auftretenden Linie bei 1,3 ppm eine Andeutung einer Differenz. Dieses Spektrum muß jedoch, wie in der Fußnote auf Seite 55 angemerkt, aufgrund der zeitlichen Veränderung der Probe während der beiden Messungen für Spin 'up' und 'down' mit Vorsicht interpretiert werden. Um diese anfängliche Reaktion genauer zu untersuchen, wäre es deshalb günstiger, mit niedrigerem Strahlstrom (hier 800 nA) und kürzerer Implantationszeit (hier zwei Sekunden) zu experimentieren, um die Reaktion zu verlangsamen. Allerdings ginge dadurch auch die Nachweisempfindlichkeit für die polarisierten Protonen pro Schuß zurück, da weniger implantiert würden. Man könnte aber durch Erhöhen der Formiatkonzentration die Reaktion verstärken und hätte dann mehr Möglichkeiten, die Reaktion zu beobachten. Dazu ist zu bemerken, daß weitere Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen vorbereitet gewesen waren. Jedoch nach der Meßreihe dieser hier behandelten und einer Probe mit um  $2^8$ -fach schwächeren Konzentration an DCOOK, bei der sämtliche hier beobachteten Linien ausblieben, fiel die polarisierte Quelle durch ein Vakuumeinbruch aus und eine Weiterführung des Experiments war nicht möglich.

Wenn die Linie bei 1,3 ppm tatsächlich auf HD zurückzuführen ist, dann müssen die Protonen entweder von den HDO-Molekülen stammen, wobei die betreffende Linie von der Amplitude her erst mit dem Rückgang der Linie bei 1,3 ppm merklich schwächer wird. Oder die Linie hat doch eine andere Ursache, und es tritt eine Überhöhung der Linie durch CIDNP auf, wie in Abschnitt 2.1.6 beschrieben. Dies würde auch das Aufkommen der Linie mit negativer Amplitude bei 2,2 ppm erklären, allerdings ist es ver-

wunderlich, daß diese Linie erst später erscheint, wenn die 1,3 ppm-Linie bereits vollständig zurückgegangen ist. Normalerweise tritt bei dem CIDNP-Effekt immer eine Absorptions- und eine Emissionslinie als Paar auf, da die Polarisierung des Rekombinationsmoleküls gleichzeitig eine entgegengesetzte Polarisierung der Radikale hervorruft, die aufgrund ihres Triplett-Charakters nicht rekombinieren können. Sie durchlaufen andere Reaktionen zu anderen Molekülen, die dann entsprechend entgegengesetzt polarisiert sind.

Um zu untersuchen, welches Spektrum das HD-Molekül in  $D_2O$  ausbildet, wurde auch ein Versuch unternommen, ein NMR-Spektrum von  $D_2O$  in einer Wasserstoffgas-Umgebung bei erhöhtem Druck zu erstellen. Dies führte bislang zu keinem Ergebnis. Auch sind leider keine Literaturwerte für die chemische Verschiebung solcher einfacher Moleküle wie DOOH oder HD zu finden, so daß noch keine genaue Kennzeichnung der Linien in den gezeigten Spektren möglich ist.



# Kapitel 6

## Niedrigenergie-Experiment

Der Aufbau für die Niedrigenergie-Experimente wurde soweit fertiggestellt, daß eine Messung des am Probenort ankommenden Stromes bei eingeschaltetem NMR-Magnetfeld im Vakuum möglich wurde. Der Auftreffpunkt des Teilchenstrahls konnte über einen Spiegel an einer mit Leuchtmittel versehenen Platte beobachtet werden und mit Hilfe einer 4-Sektorblende auf die Probe fokussiert werden. Auch der Meßkopf war betriebsbereit insofern, als daß NMR-Aufnahmen gemacht werden konnten und die Probe dabei im Vakuum auf Flüssig-Stickstofftemperatur gekühlt werden konnte. Der Polarisationsgrad konnte bei Ausschalten der Felder im Umlenkmagnet M3 nach Beschleunigung des Protonenstrahls auf das Polarimeter bestimmt werden. Es war nicht von vornherein sichergestellt, ob es gelingen würde, einerseits die Protonen durch den umgebauten Umlenker M3 zur Polarisationsmessung ins Zyklotron schicken zu können, andererseits den Protonenstrahl an den Ort der Probe zu führen, da die Strahlführung bis zum Magneten ursprünglich in umgekehrter Richtung betrieben wurde und anderen Zwecken diene. Außerdem galt es, die Streufelder des NMR-Magneten auf dem 45° schrägen Strahlrohrstück zu berücksichtigen und durch geeignete Steuerer auszugleichen.

### 6.1 Erste Inbetriebnahme

Zunächst wurde der von der polarisierten Quelle kommende Protonenstrahl bei ausgeschaltetem NMR-Magneten unter Verwendung der gekreuzten B- und E-Felder des Umlenkens M3 (siehe Abschnitt 3.4.1) an den Probenort gelenkt, wobei vor jedem weiteren richtungsändernden Umlenkmagneten der Strom auf dem dort befindlichen Cup optimiert wurde. Dabei mußte darauf geachtet werden, daß man nicht versehentlich den durch die beiden Felder als

Massenseparator wirkenden Umlenker M3 auf die doppelte Protonenmasse einstellte und damit  $H_2^+$ -Moleküle erhielt. Das Feld des NMR-Magneten wurde nach und nach auf schließlich 1,2T eingestellt, wobei gleichzeitig der Strahl mit den beiden Steuerern nachgesteuert wurde. Spätere Strahleinstellungen wurden mit eingeschaltetem NMR-Magneten durchgeführt. Da durch die fokussierende Wirkung der Helmholtzspulen des NMR-Magneten der Strahl bei nicht genau zentrischem Eintreffen entlang einer Spirale in Zentrumsnähe aufgewickelt wird, führte der Strahlfokus dann Kreisbewegungen aus, die das Einstellen erschwerten. Mit Hilfe des 4-Sektor-Cups gelang es schließlich, den Strahl auf die Probe zu fokussieren. Auf einem zwischen 4-Sektor-Cup und Probe eingebrachten Metallstreifen, der nur die durch das enge Fenster des 4-Sektor-Cups passierenden Protonen auffing, konnte ein polarisierter Teilchenstrom von  $2,3 \mu\text{A}$  gemessen werden. Da das Fenster die Fläche der aus Strahlrichtung sichtbaren Probenfläche besaß, ist das der Teilchenstrom, der ohne Metallstreifen auf die Probe oder die Spule trifft. Da die Spule etwa 30% der Probenfläche verdeckt, gelangen etwa  $1,6 \mu\text{A}$  polarisierte Protonen auf die Probe.

Bei ausgeschaltetem B- und E-Feld am Umlenker M3 konnten durch das Gitter der im M3 eingebauten Kondensatorplatte etwa 8 nA durch das Zyklotron auf das Polarimeter geschickt werden. Trotz des geringen Stromes war eine Messung der Polarisation und Optimierung der polarisierten Quelle möglich, der Polarisationsgrad betrug 60%.

Dank der leistungsfähigen Diffusionspumpen konnte das Vakuum binnen sehr kurzer Zeit (ca. 10 Min) auf wenige  $10^{-5}$  mbar abgepumpt werden. War der Rezipient nur kurz belüftet worden, konnte auch sehr schnell der  $10^{-6}$  mbar-Bereich erreicht werden, insbesondere bei zusätzlicher Stickstoffkühlung (siehe unten).

Zur ersten Detektion eines Differenzsignals war eine Silberprobe vorgesehen. Das Problem bei der Auswahl der Probe bestand darin, daß außer für Palladium keine Informationen über die  $T_1$ -Relaxationszeit von Metallen zur Verfügung standen. Ein genügend großer Wert für  $T_1$  ist nötig, um genügend Zeit zur Verfügung zu haben, eine ausreichende Menge Protonen in der Probe zu akkumulieren. Aus der Korringa-Relation (Abschnitt 2.1.5) kann dann auf die  $T_1$ -Zeit geschlossen werden, wenn davon ausgegangen wird, daß die mittels  $\mu\text{SR}$  bestimmten Werte für  $K$  auf die Proton-NMR übertragen werden können. Nach Gleichung 2.12 wird die  $T_1$ -Zeit mit sinkender Temperatur größer.

Aus diesem Grunde wurde die Möglichkeit geschaffen, die Probe abzukühlen. Dies wurde mit Hilfe eines mit flüssigem Stickstoff durchflossenen Kupferblockes realisiert, an dem die Probe befestigt wurde. Ein Problem bei dieser Anordnung ist sicherlich das Auffrieren von Wasser an der gekühlten

Probe, was die NMR-Aufnahme stören kann. Für die nächsten Experimente, bei denen die Probe mit Hilfe von flüssigem Helium auf noch tiefere Temperaturen (10-15K) gebracht werden soll, wird deshalb zunächst die Umgebung der Probe mit Stickstoff abgekühlt, um den beschriebenen Effekt möglichst klein zu halten.

### 6.1.1 Meßversuch an Silber

Das eigentliche Ziel dieser ersten Inbetriebnahme war, einen polarisierten Teilchenstrom bei eingeschaltetem NMR-Magneten auf die Probe zu fokussieren und den Strom zu messen. Dies ist gelungen, wie oben beschrieben. Aufgrund des Erfolges und der verbliebenen Strahlzeit wurde der Meßkopf mit dem Kupferblock zur Stickstoffkühlung versehen und eine Messung an einer dünnen Silberfolie versucht. Allerdings war dies erst kurz vor Ende der Strahlzeit möglich, da nach einigen Rückschlägen hinsichtlich des Strahlstromes erst zu diesem Zeitpunkt dieser auf  $2,3 \mu\text{A}$  optimiert werden konnte. Die daraufhin begonnene Messung führte zu keinem Erfolg, da sich die Probe während der Messung, wahrscheinlich beim Einkühlen, von dem Kupferblock gelöst hatte. Eine weitere Messung des Strahlstromes nach dem sechs Stunden andauernden Meßversuch zeigte, daß dieser über einen längeren Zeitraum konstant blieb.

# Kapitel 7

## Fazit und Ausblick

Ziel der Diplomarbeit war die Weiterentwicklung einer neuen Experimentiermethode, bei der polarisierte Protonen in die zu untersuchenden Materialien implantiert und mittels NMR nachgewiesen werden. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes soll untersucht werden, ob mit dieser Methode neue Erkenntnisse, z.B. über Prozesse bei Bestrahlung in Flüssigkeiten oder den Einfluß von Wasserstoff in Metallen gewonnen werden können. Die implantierten Protonen dienen dabei einerseits als über die Polarisation markierte Sonden, die Untersuchungen direkt am Braggpeak möglich machen, andererseits erhöhen sie durch ihre hohe Polarisation die Nachweisempfindlichkeit der NMR und machen damit das Experimentieren mit  $^1\text{H}$ -NMR-Methoden in den meisten Metallen erst möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Verbesserungen am Aufbau des Experimentes hinsichtlich des Signal-Rausch-Verhältnisses und der Linienbreite durchgeführt. Dazu wurde durch Einbau eines weiteren NF-Verstärkers die Empfängerstufe so modifiziert, daß die Aufnahmen nach dem Quadratur-Verfahren (Abschnitt 2.2 und 4.3) erfolgen können. Dadurch ist eine Steigerung des Signal-Rausch-Verhältnisses um den Faktor 1,39 bei gleicher Meßzeit erreicht worden; damit ist der theoretisch mögliche Wert von  $\sqrt{2}$  fast erreicht worden<sup>1</sup>.

Zudem wurden Shimspulen um das Strahlrohr installiert, mit denen es rechnergesteuert möglich ist, die Inhomogenitäten des NMR-Magnetfeldes über dem Probenvolumen auszugleichen. Auf diese Weise konnte die Homogenität des Magnetfeldes soweit gesteigert werden, daß eine Auflösungsbreite<sup>2</sup> des Spektrums unter 0,41 ppm möglich ist.

Bislang wurden Untersuchungen mit polarisierten Protonen bei 14,5 MeV

---

<sup>1</sup>eine mögliche Ursache für die Abweichung vom theoretischen Wert sind statistische Schwankungen bei der Bestimmung des Winkels 'fiquad'

<sup>2</sup>Integralwert durch Signalthöhe

an Br, D<sub>2</sub>O und Si durchgeführt [21] [22], in allen diesen Systemen konnten die polarisierten Protonen detektiert werden. Wie auch bei dem im Rahmen dieser Arbeit näher untersuchten, in D<sub>2</sub>O gelösten Kaliumformiat, zeigten alle implantierten Protonen eines Experiments dieselbe chemische Verschiebung. Bislang gab es noch keine Anzeichen dafür, daß die Protonen in magnetisch unterschiedlicher Umgebung implantiert werden. Dafür traten zeitweise unter Bestrahlung der Probe mittels des Protonenstrahls beim Kaliumformiat von der Polarisation unabhängig im Spektrum weitere Linien auf, deren Herkunft noch nicht vollständig geklärt ist.

Für die Experimente mit niedrigen Teilchenenergien (5-10 keV) wurde der Aufbau des Experimentes soweit fertiggestellt, daß erstmals Protonen bei eingeschaltetem Magnetfeld am Probenort mit einem Strom von 2,3  $\mu$ A gemessen werden konnten. Für den Zweck wurde ein Umlenker durch Einbau von Kondensatorplatten dahingehend modifiziert, daß der Spin der Protonen am Probenort parallel bzw. antiparallel zum Magnetfeld ausgerichtet ist. Außerdem ist es möglich, die Protonen durch das Zyklotron auf das Polarimeter zu beschleunigen.

Um den Wert für  $T_1$  zu erhöhen und damit die zur Verfügung stehende Zeit zur Akkumulation der polarisierten Protonen zu vergrößern, kann die Umgebung der Spule und die Probe selbst mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. In Zukunft soll es auch möglich sein, die Probe mit flüssigem Helium auf 10-15 Kelvin herunterzukühlen. Um trotzdem Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen durchführen zu können, ist geplant, die Proben mittels eines Laserstrahls nach der Implantation und vor dem 90°-Puls aufzuheizen.

Die möglichen Anwendungsbereiche dieser neuen Experimentiermethode liegen z.B. in der Untersuchung wasserstoffarmer Systeme. In Halbleitern wie Ge oder Si könnte die Methode Aufschluß über den Einfluß des freien Wasserstoffs auf die Dotierungen geben. Dünne Schichten und oberflächennahe Bereiche könnten durch Implantation der Protonen bei geeigneten Energien näher untersucht werden. Allerdings müssen dabei die Strahlenschäden des Materials berücksichtigt werden.

# Anhang A

## Spinbewegung in elektromagnetischen Feldern

Unter Berücksichtigung relativistischer Effekte gilt für die zeitliche Änderung des Kernspins  $\mathbf{I}$  im Ruhesystem die sogenannte THOMAS Gleichung [11]:

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \frac{e}{m_0 c} \mathbf{I} \times \left[ \left( \frac{g}{2} - 1 + \frac{1}{\gamma} \right) \mathbf{B} - \left( \frac{g}{2} - 1 \right) \frac{\gamma}{\gamma+1} (\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{B}) \boldsymbol{\beta} - \left( \frac{g}{2} - \frac{\gamma}{\gamma+1} \right) \boldsymbol{\beta} \times \mathbf{E} \right] \quad (\text{A.1})$$

mit  $\boldsymbol{\beta} = \frac{\mathbf{v}}{c}$  als relativistische Geschwindigkeit des Kerns, dem gyromagnetischem Verhältnis  $g$  und

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{m_0 c^2 + E_{kin}}{m_0 c^2}$$

Für  $\mathbf{E} \perp \boldsymbol{\beta}$  und  $\mathbf{I} \perp \mathbf{B}$  läßt sich der Spinpräzessionswinkel  $\theta_I$  in einem Magnetfeld berechnen zu [9]:

$$\begin{aligned} \theta_I &= \int d\theta = \int \frac{1}{|\mathbf{I}|} d|\mathbf{I}| \\ &= \frac{e}{p} \int \left[ (\gamma a + 1) B - a(\gamma - 1) B_{\parallel} + \gamma \left( \frac{g}{2} - \frac{\gamma}{\gamma+1} \right) \beta^2 \frac{E}{v} \right] dl \quad (\text{A.2}) \end{aligned}$$

Hierbei ist  $B_{\parallel}$  das B-Feld parallel zur Flugrichtung des Kerns,  $p = m_0 \gamma v$  der relativistische Impuls und

$$a = \left( \frac{g}{2} - 1 \right) = \begin{cases} 1.16 \cdot 10^{-3} & \text{für Elektronen} \\ 1.795 & \text{für Protonen} \end{cases}$$

Man erhält für den Spinpräzessionswinkel

- am Solenoiden ( $\boldsymbol{\beta} \parallel \mathbf{B}$ )

$$\theta_I = \frac{e g}{p 2} \int B_{\parallel} dl \quad (\text{A.3})$$

- am Ablenkmagneten mit zusätzlichem E-Feld ( $\mathbf{E} \perp \boldsymbol{\beta} \perp \mathbf{B}$ ),

$$\theta_I = \int \left[ \frac{e}{p} (\gamma a + 1) B + \left( \gamma \beta^2 \frac{g}{2} - (\gamma - 1) \right) \frac{E}{v} \right] dl \quad (\text{A.4})$$

Ein polarisierter Teilchenstrahl mit  $g \neq 2$  läßt sich folglich, ohne die Spinrichtung bezüglich der Flugrichtung zu verändern, umlenken, indem ein E- und ein B-Feld senkrecht zur Flugrichtung angeordnet wird. Durch Einsetzen der Lorentzgleichung für den Zusammenhang zwischen  $\mathbf{E}_{\perp}$ ,  $\mathbf{B}_{\perp}$  und dem Radius  $R$  der Teilchenbahn

$$e(E + vB) = \gamma m_0 \frac{v^2}{R} \quad (\text{A.5})$$

in Gleichung A.4, ergeben sich für die Ablenkung eines Teilchenstrahls um  $90^\circ$  unter Beibehaltung der Polarisation des Kernspins bezüglich der Flugrichtung<sup>1</sup> die Größen der am Umlenker M3 beim Niedrigenergie-Experiment benötigten Felder:

$$B = \frac{p}{eR} \left( 1 - \frac{\gamma^2 (g - 2)}{g} \right) \quad (\text{A.6})$$

und

$$E = \frac{pv}{eR} \left( \frac{\gamma^2 (g - 2)}{g} \right) \quad (\text{A.7})$$

---

<sup>1</sup>Es gilt daher auch  $\theta_I = \frac{\pi}{2}$

# Anhang B

## Protonenreichweite in Silber

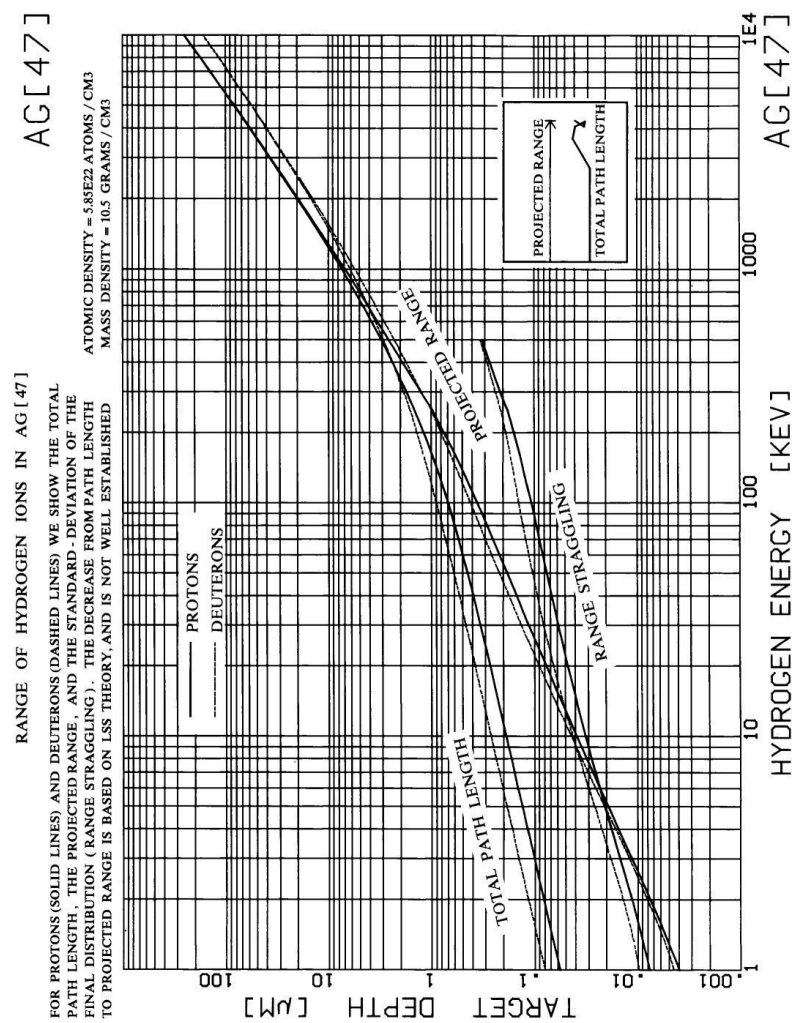


Abbildung B.1: Reichweite der Protonen in Silber bei niedrigen Energien[1]. Bei einer Implantationsenergie von 5 keV werden die Protonen in einer Eindringtiefe von etwa 0,02  $\mu$ m absorbiert, wobei die Streuung ebenso groß ist.



# Anhang C

## EinBlick

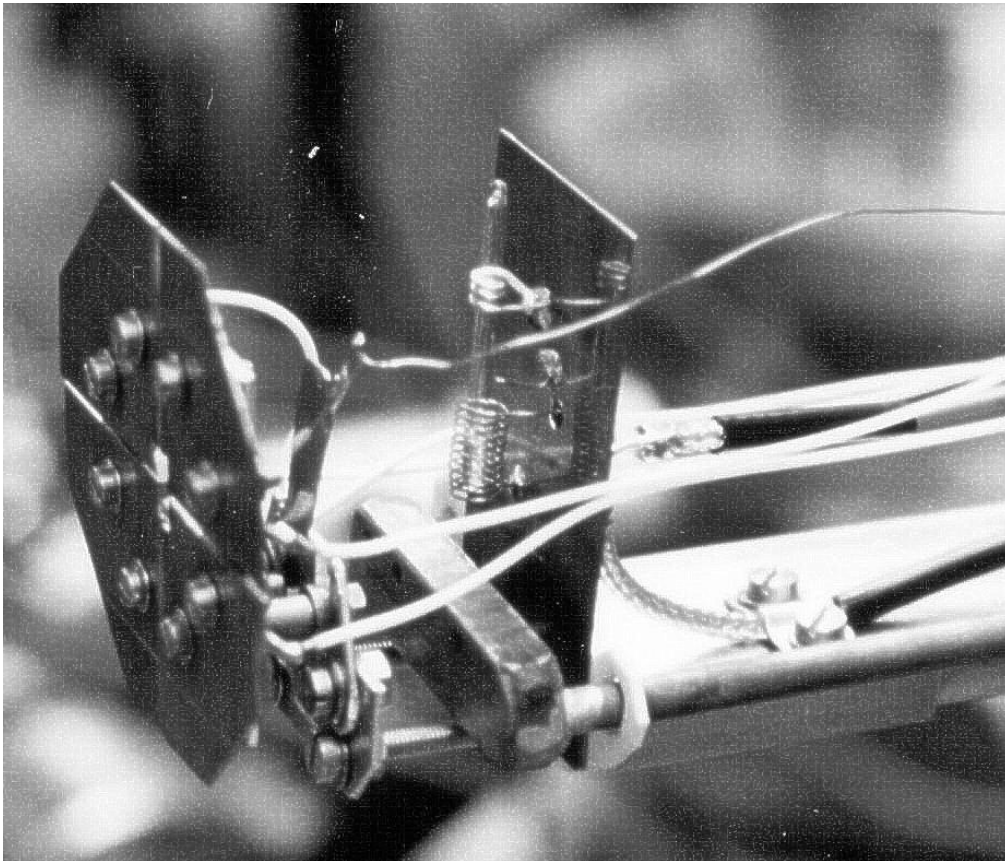


Abbildung C.1: Der Probenräger beim Niedrigenergie-Experiment. In der Mitte ist die NMR-Spule zu erkennen, darin ein zum Shimmen verwendetes Probenröhrchen. Unterhalb der Probe befindet sich der mit flüssigem Stickstoff durchströmte Kupferblock. Links von der Spule der 4-Sektor-Cup, durch dessen mittlere Öföfnung die Protonen fokussiert werden.  
Foto: K. Maier

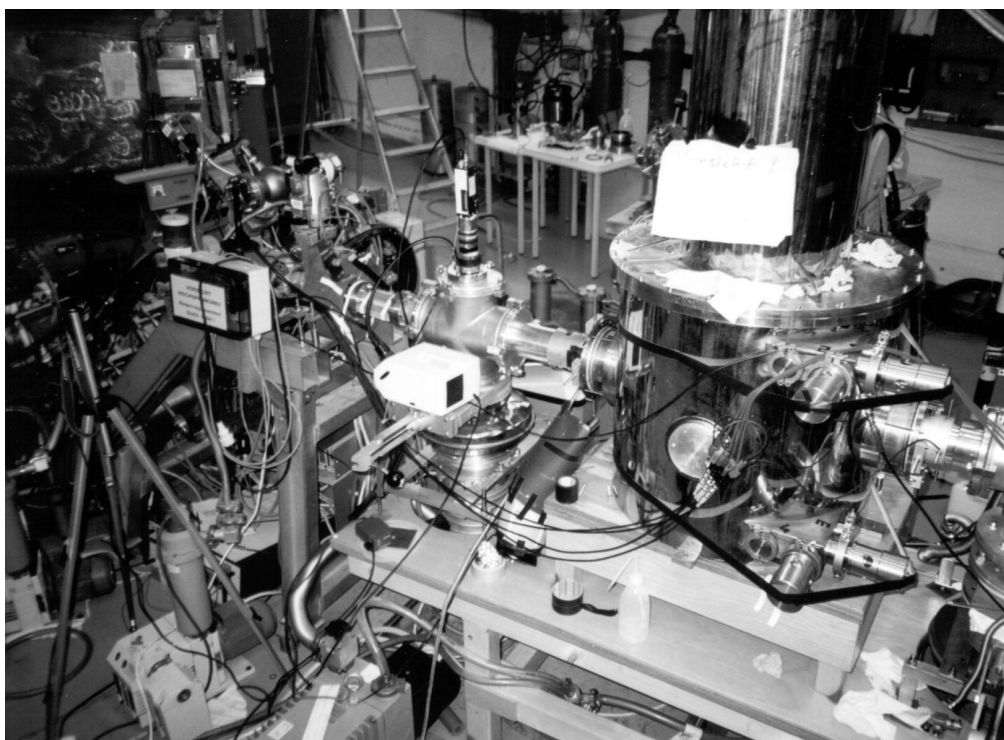


Abbildung C.2: Beim Aufbau des Niedrigenergie-Experiments. In der Mitte des Bildes ist das vordere Kreuzstück des Strahlrohres mit Diffusionspumpe zu erkennen, rechts davon der NMR-Magnet. Links außerhalb des Bildes befindet sich das Zyklotron, unter dem die polarisierte Quelle aufgebaut ist. Foto: C. Juchem

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung von $B_{\text{eff}}$ im rotierenden Koordinatensystem. . . . .	6
2.2	Einfluß des $B_0$ -Feldes auf die Energiebänder unterschiedlicher Spinzustände	7
2.3	Zerfall und Präzession der Kernmagnetisierung im rotierenden Koordinatensystem . . . . .	10
2.4	Bragg-Kurve . . . . .	13
2.5	„number-distance curve“ . . . . .	13
3.1	Schema des Aufbaus . . . . .	14
3.2	Schaltbild zur Gütebestimmung und Abgleichung des Schwingkreises . . . .	16
3.3	Schema der NMR-Elektronik . . . . .	17
3.4	Wicklung der Shimspulen, Beispiel der $d_{x^2-y^2}$ -Spule. . . . .	21
3.5	Die Strahlführung der Hochenergieexperimente . . . . .	22
3.6	Strahlführung und Strahlplatz beim Niedrigenergieexperiment . . . . .	26
3.7	Schema des 4-Sektor-Cups, aus Strahlrichtung gesehen. . . . .	28
4.1	NMR-Spektrum von Ethanol mit Beimischungen von Wasser und Aceton. .	32
4.2	Vektoren $I$ und $Q$ in der komplexen Ebene. . . . .	34
4.3	Summation der Kanäle $I$ und $Q$ . . . . .	35
4.4	Vergleich des Rauschens mit und ohne Quadraturauswertung . . . . .	36
4.5	Das Simplexverfahren . . . . .	38
4.6	Spektrum einer $D_2O$ -Probe als Beispiel für das Auflösungsvermögen nach dem Einstellen der Shimspulen . . . . .	39
5.1	NMR-Spektrum von $D_2O$ ohne Protonenstrahl. . . . .	43
5.2	NF-Frequenz der $D_2O$ -Spektren mit und ohne Protonenstrahl gegen die Aufnahmezeit. (HF=49,5 MHz) . . . . .	45
5.3	NMR-Spektrum des $D_2O$ mit polarisierten Protonen . . . . .	47
5.4	NMR-Spektrum von $HCOONa$ . . . . .	49
5.5	NMR-Spektrum von $DCOOK$ ohne implantierte Protonen . . . . .	50
5.6	NF-Frequenz der $DCOOK$ -Spektren mit und ohne Protonenstrahl gegen die Aufnahmezeit, HF=50,15 MHz. . . . .	51
5.7	Zeitlicher Verlauf der NMR-Spektren (Spin UP) von $DCOOK$ mit polarisierten Protonen . . . . .	53
5.8	NMR-Spektren von $DCOOK$ mit polarisierten Protonen. . . . .	54
B.1	Reichweite der Protonen in Silber bei niedrigen Energieen . . . . .	66
C.1	Der Probenträger beim Niedrigenergie-Experiment . . . . .	67
C.2	Aufbau des Niedrigenergie-Experiments . . . . .	68

# Literaturverzeichnis

- [1] H. H. Andersen, J. F. Ziegler: *Hydrogen stopping powers and ranges in all elements*, Pergamon Press (1977)
- [2] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard: Phys. Rev. 69 (1946), p. 127
- [3] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross: *Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radical in Aqueous Solution*, J. Phys. Chem. Ref, Data 17 (1988), p. 513-886
- [4] G. V. Buxton, D. A. Lynch, C. R. Stuart: *Radiation chemistry of D<sub>2</sub>O* J. Chem. Soc., Faraday Trans., (1998), **94**(16), p. 2379-2383
- [5] A. Carrington, A. D. McLachlan: *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper&Row (1969)
- [6] D. Chapman, P. D. Magnus: *Introduction to Practical High Resolution NMR Spectroscopy*, Academic Press Inc. London (1966), p. 35
- [7] G. L. Closs: *Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarisation* In: J. S. Waugh (Ed): *Advances in Magnetic Resonance*, Volume 7, Academic Press, New York/London (1974)
- [8] J. W. Cooley, J. W. Tukey: Math. Comput., 19, (1965), p. 297.
- [9] P.-D. Eversheim: *Prinzipielle Überlegungen zur Beschleunigung polarisierter Teilchen am COSY Ring*, private Aufzeichnungen.
- [10] H. Günther: *NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1992), p. 56
- [11] J. D. Jackson: *Classical electrodynamics*, Wiley-Verlag (1975), p. 559

- [12] H. J. Jansch et.al., Chem.Phys.Lett. 296 (1998) 146
- [13] G. Lampel: Phys. Rev. Lett. 20, 491-4 (1968)
- [14] W. R. Leo: *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer-Verlag, Berlin (1994)
- [15] G. Musiol et al.: *Kern- und Elementarteilchenphysik*, VCH-Verlag, New-York (1988)
- [16] J. A. Nelder, R. Mead: Computer Journal, vol. 7 (1965), p. 308-313
- [17] G. G. Ohlsen, P. W. Keaton Jr.: *Kernphysikalische Meßmethoden und ihre Anwendungen*, B.G.Teubner-Verlag (1992)
- [18] W. H. Press et al.: *Numerical recipes in C: the art of scientific computing*, Cambridge University Press, Cambridge (1992)
- [19] E. M. Purcel, H. C. Torrey, R. V. Pound: Phys. Rev. 69 (1946), p. 37
- [20] G. Schatz, A. Weidinger: *Nukleare Festkörperphysik*, Teubner-Verlag (1992)
- [21] J. Schüth, P.-D. Eversheim, P. Herzog, K. Maier, G. Majer, P. Meyer, E. Roduner: Chem. Phys. Lett. 303 (1999), p. 453
- [22] J. Schüth, P.-D. Eversheim, P. Herzog, K. Maier, G. Majer, P. Meyer, E. Roduner: Physica B 289-290 (2000), p. 672-675
- [23] D. Shaw (second edition): *Fourier Transform N.M.R. Spectroscopy*, Elsevier Science Publishers B.V. (1984)
- [24] N. J. Stone, W.D.Hamilton: Hyperfine Interactions 10 (1984) p. 1219
- [25] H. Vetter: *Hochfrequenztechnik*, Springer-Verlag, Berlin (1999)
- [26] [http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs\\_sea.cre\\_frame\\_disp?sdbno=3694](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs_sea.cre_frame_disp?sdbno=3694)
- [27] <http://www.zyklotron.iskp.uni-bonn.de/zyklo/technik/technik.html>

# Danksagung

Mein erster und herzlichster Dank gilt gleich zwei Personen: Bei Prof. Dr. K. Maier möchte ich mich für seine stete Unterstützung in allen fachlichen und persönlichen Fragen sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Immer wenn es brenzlich wurde, war er mit Rat und Tat zur Stelle.

Dr. Joachim Schüth danke ich, ebenfalls an erster Stelle, für seine endlose Geduld, meine neugierigen Fragen zu beantworten, für seine Hilfsbereitschaft und Tatkraft.

Ob eine erneute Reparatur der polarisierten Quelle anstand oder Klärungsbedarf an Strahlführung und Vakuumsystem bestand, zu jeder Tages- und Nachtzeit konnte ich mit der Hilfe von Dr. P.-D. Eversheim rechnen; ihm sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Herrn Prof. P. Herzog gebührt mein Dank für seine Hilfsbereitschaft sowie für die Übernahme des Korreferats.

Auch Christoph Juchem war beim Aufbau des Niedrigenergie-Experiments von mir kräftig in die Mangel genommen worden. Es hat mir sehr viel Freude bereitet, mit ihm zusammenzuarbeiten, und ich danke ihm sehr für seine Hilfe, jene ebenfalls zu jeder Uhrzeit.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe, als da wären Moritz Beckmann, Karsten Bennowitz, Christoph Bommas, Jakob Graichen, Matthias Haaks, Marcus Krechel, Ingo Müller und Christiane Zamponi, möchte ich mich herzlich bedanken. Wenn es auch nicht immer nur um fachliche Dinge ging, (sondern eher ums Segeln, Segelfliegen, Canada, Tischtennis, Schweißen, Joghurtkulturen, Hobby-Filme oder Hörspiele), so gaben sie mir sehr viel Rückhalt und Kraft.

Wesentlich zum guten Arbeitsklima trug Frau Maier bei, auch Ihr ein herzliches Dankeschön.

Bedanken möchte ich mich beim gesamten Zyklotron-Team und bei den Werkstätten für die gute Zusammenarbeit.

Bei meiner Familie und insbesondere bei meiner Frau Tina-Maria werde ich mich wohl lieber persönlich bedanken, denn ohne sie...