

# **Polarized Beam-NMR mit Protonen in Metallen**

von  
Christoph Juchem

Diplomarbeit in Physik  
angefertigt im  
Institut für Strahlen- und Kernphysik

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

August 2001

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. David

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Motivation</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Physikalische Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
2.1 <i>Theorie der Kernspinresonanz</i> .....	3
2.1.1 LAMOR-Gleichung .....	4
2.1.2 BOLTZMANN-Verteilung .....	4
2.1.3 Spin-Gitter-Relaxation .....	5
2.1.4 Spin-Spin-Relaxation .....	6
2.1.5 KNIGHT-Shift in Metallen .....	7
2.1.6 KORRINGA-Relation .....	9
2.1.7 Motional Narrowing .....	10
2.2 <i>Durchführung von NMR-Messungen</i> .....	11
2.2.1 Free Induction Decay .....	11
2.2.2 Frequenzspektrum .....	13
2.3 <i>Wasserstoff in kristallinen Festkörpern</i> .....	13
2.3.1 Kristalline Festkörper .....	13
2.3.2 Wasserstoff in Metallen.....	13
2.3.3 Wasserstoff in Halbleitern.....	15
2.3.4 Diffusion und der Einfluß von Fehlstellen .....	16
2.4 <i>Wasserstoff in D<sub>2</sub>O</i> .....	17
<b>3. NMR an Wasserstoff in kristallinen Festkörpern</b> .....	<b>18</b>
3.1 <i>Polarized-Beam-NMR</i> .....	18
3.1.1 Grundidee .....	18
3.1.2 Hochenergie-Experiment.....	19
3.1.3 Aufgabenstellung der Diplomarbeit / Niederenergie-Experiment.....	19
3.2 <i>Die totale Spin-Gitter-Relaxationsrate</i> .....	21
3.2.1 KORRINGA-Rate .....	21
3.2.2 Magnetische Dipol-Relaxationsrate .....	22
3.2.3 Sonstige Relaxationsmechanismen.....	23
3.3 <i>Auswahl des Mess-Systems</i> .....	23
3.3.1 Skin-Tiefe .....	25
3.3.2 Eindringtiefe der Protonen .....	25
3.3.3 Metalle und Halbleiter .....	28
<b>4. Erzeugung des polarisierten Strahls</b> .....	<b>29</b>
4.1 <i>Polarisierte Ionenquelle</i> .....	30
4.1.1 Dissoziierer .....	30
4.1.2 Erzeugung der Kernspinpolarisation .....	31
4.1.3 ECR-Ionisierer .....	31

4.2 Strahlengang.....	32
<b>5. Experimenteller Aufbau der NMR-Anlage.....</b>	<b>35</b>
5.1 Vakuumsystem .....	35
5.2 Supraleitender Magnet .....	36
<b>6. Probenträger .....</b>	<b>37</b>
6.1 Anforderungen und Überblick.....	37
6.2 Kryosystem .....	38
6.2.1 Kühlung .....	38
6.2.2 Heizung.....	41
6.2.3 Temperaturmessung .....	41
6.3 Sektorblende .....	43
6.4 Messelektronik.....	44
6.4.1 Primärschwingkreis .....	44
6.4.2 Abstimmung .....	45
6.4.3 Frequenzeichung und Magnetfeld-Homogenisierung .....	47
6.4.4 Pickup-Spule.....	47
<b>7. Erste Messversuche .....</b>	<b>48</b>
7.1 ‚Messergebnis‘ .....	48
7.2 Problematiken und Lösungsansatz .....	49
<b>8. Strahlwegoptimierung.....</b>	<b>51</b>
8.1 Niederenergetische PB-NMR an D <sub>2</sub> O .....	51
8.2 Neuer Probenträger.....	51
8.3 Durchführung .....	55
8.4 Interpretation.....	57
<b>9. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>58</b>
<b>10. Anhang.....</b>	<b>59</b>
<b>11. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>61</b>
<b>12. Danksagung.....</b>	<b>65</b>

## 1. Einleitung und Motivation

Die unabhängigen Entdeckungen des Effekts der Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance, NMR) durch PURCELL in Harvard [PUR46] und BLOCH in Stanford [BLO46] gegen Ende des Jahres 1945 bedeuteten die Eröffnung völlig neuer Möglichkeiten auf dem Gebiet der physikalischen Forschung. Schon in den darauffolgenden Jahren 1946/47 bestimmten ROLLIN und HATTON von der Universität Oxford die charakteristischen Relaxationszeiten verschiedener Materialien, sowie deren Temperaturabhängigkeiten bis hinunter zu wenigen Kelvin [ROL47]. Diese Experimente offenbarten zum ersten Mal die Bedeutung der Molekularbewegung und die durch sie verursachte Modulation der Kerndipolwechselwirkungen als eine mögliche Ursache der Kernspinrelaxation. Es zeigte sich, dass die Untersuchung der NMR-Spektren von Festkörpern aufgrund der Winkelabhängigkeit der magnetischen Dipolwechselwirkung Informationen über die Verteilung der Kerne im Festkörper liefern kann. Die Temperaturabhängigkeit der Spinrelaxation lässt zudem Aufschlüsse über das dynamische Verhalten etwa von Molekülen in einem Festkörper zu. Im Jahr 1948 publizierte die Gruppe um PURCELL in der als BPP-Paper bekannt gewordenen Veröffentlichung eine umfassende Betrachtung der NMR in Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen und legte so den Grundstein für das Verständnis der Kernspinrelaxation in allen Arten von Materie [BPP48].

Seitdem wurden eine Vielzahl von Entdeckungen gemacht von denen nur die KNIGHT-Shift als Frequenzverschiebung des NMR-Signals von Metallen [KNI49] und die Erkenntnis, dass elektrische Quadrupoleffekte neben der magnetischen Dipolwechselwirkung als kompetitive Relaxationsmechanismen in Frage kommen [POU50], erwähnt seien.

Die Ergebnisse von weiteren Jahrzehnten angestrebter Forschung und nicht zuletzt der technische Fortschritt haben schließlich dazu geführt, dass heute die NMR neben ihren immer zahlreicher werdenden Anwendungen in der Physik auch längst Einzug in andere Disziplinen gehalten hat. Sie wird in der Chemie zur Strukturanalyse von Molekülen und Verbindungen oder in der Medizin zur Bildgebung, vornehmlich von Weichteilgeweben, aber auch zur Darstellung der Lunge, sowie metabolischer Vorgänge genutzt.

Bei den bisherigen NMR-Experimenten an Festkörpern handelt es sich um Untersuchungen an bestimmten Kernen mit einem magnetischen Moment in Festkörperumgebungen beliebiger Art und Zusammensetzung. Hierbei werden in besonderem Maße mit Hilfe von Wasserstoff, der in beträchtlichen Mengen in ein Wirtsgitter eingebracht worden ist, die Eigenschaften von Festkörpern erforscht.

Durch solche Messungen ist es möglich, atomare Abstände und somit die Gitterstruktur der Festkörper genau zu bestimmen. Messungen an Metall-Wasserstoff-Verbindungen erlauben weiterhin Aussagen über die elektronische Struktur solcher Systeme, mögliche Phasenübergänge und die Diffusion von Wasserstoff in Metallen [WIP97].

Die grundlegende Gemeinsamkeit der bisherigen Forschung besteht darin, dass nur die äußerst kleine aus dem thermischen Gleichgewicht resultierende Kernpolarisation zur Messung herangezogen werden kann.<sup>1</sup> Aus diesem Grund kommen bei Metall-Wasserstoff-Systemen nur solche Metalle für Untersuchungen am darin enthaltenen

---

<sup>1</sup> Eine Ausnahme bilden NMR-Untersuchungen an hyperpolarisiertem <sup>3</sup>He [HEI96]

Wasserstoff in Betracht, die in der Lage sind, einige Atomprozent Wasserstoff in sich zu lösen, weil Messungen erst dann technisch möglich werden. Bisher musste man sich bei physikalischen Aussagen bzgl. kleiner Wasserstoffkonzentrationen mit zweifelhaften Extrapolationen aus dem Bereich höherer Konzentrationen oder mit mehr oder weniger vergleichbaren Ergebnissen aus  $\mu$ SR-Messungen<sup>2</sup> begnügen.

Am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn wurde in den letzten Jahren eine Messmethode entwickelt, deren prinzipieller Unterschied zur beschriebenen ‚konventionellen‘ Methode darin besteht, dass durch eine geeignete Anlage polarisierte Protonen extern bereitgestellt und dann in eine Messprobe implantiert werden. Die erreichte Polarisation ist um mehrere Größenordnungen höher als die des thermischen Gleichgewichts, so dass eine entsprechend geringere Protonendichte nötig ist, um zu einem entsprechenden Signal-Rausch-Verhältnis zu gelangen. Die auf diese Weise durchgeführte Messungen beschränken sich bislang auf flüssige Messproben, Untersuchungen von Festkörpern und hierbei insbesondere von Metallen sind mit dieser Methode noch nicht möglich.

Die Zielsetzung der Diplomarbeit besteht darin, einen experimentellen Messaufbau zu konzipieren und aufzubauen, der es ermöglicht, polarisierte Protonen in Metalle zu implantieren und NMR-Messungen daran durchzuführen. Hierdurch würden zum ersten Mal direkte NMR-Messungen an Wasserstoff in Metallen bei sehr kleinen Konzentrationen möglich. Physikalisch ist gerade dieser Bereich von besonderem Interesse, denn je kleiner die Wasserstoffkonzentration ist, desto wahrscheinlicher werden die Messergebnisse durch Wechselwirkungen der Protonen mit dem interessierenden Kristall dominiert und nicht durch Wechselwirkungen der Protonen untereinander.

Neben der Erweiterung des Messbereichs auf geringe Wasserstoffkonzentrationen bei bereits untersuchten Systemen eröffnet die schnelle Implantierung durch Beschuss die Möglichkeit, jeden Festkörper mit den als Mess-Sonden fungierenden polarisierten Protonen zu untersuchen; die Problematik einer begrenzten Wasserstofflöslichkeit existiert somit nicht mehr.

---

<sup>2</sup> Myon-Spin-Rotation

## 2. Physikalische Grundlagen

Nach der Entdeckung der Kernspinresonanz im Jahre 1945 folgte bereits wenige Jahre später mit dem BPP-Paper [BPP47] eine weitgehende theoretische Beschreibung der NMR, die durch eine Veröffentlichung von KUBO und TOMITA aus dem Jahre 1954 [KUB54] ergänzt wurde. Heute ist die NMR in vielerlei Hinsicht sehr gut verstanden und kann sowohl klassisch als auch quantenmechanisch beschrieben werden [SLI92]. An dieser Stelle soll eine kurze Einführung einen Überblick über die wichtigsten Grundlagen und Relationen verschaffen; eine vollständige Beschreibung kann dies natürlich nicht leisten.

### 2.1 Theorie der Kernspinresonanz

Die magnetische Resonanz ist ein Phänomen, das in Systemen auftritt, die sowohl magnetische Momente als auch Drehimpuls besitzen. Aus dem WIGNER-ECKART-Theorem folgt, dass die zugehörigen Vektoroperatoren des magnetischen Gesamtmoments  $\vec{\mu}$  und des Gesamtdrehimpulses  $\vec{J}$  parallel zueinander stehen und linear voneinander abhängen<sup>3</sup> [SLI92]

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{J}$$

Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  bezeichnet man als gyromagnetisches Verhältnis. Betrachtet man ein von außen angelegtes statisches Magnetfeld  $\vec{B}_0$ , das mit dem magnetischen Moment  $\vec{\mu}$  des Kernsystems wechselwirkt, so ist der zugehörige HAMILTON-Operator  $\mathbf{H}$  gegeben durch

$$\mathbf{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

Bezüglich einer in Magnetfeldrichtung gewählten Quantisierungsachse (z-Achse) ergeben sich die möglichen Energien des Systems aus den Eigenwerten  $E$  des HAMILTON-Operators zu:

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m \quad m = I, I-1, \dots, -I$$

- $E_m$  : mögliche Energien der Spinzustände
- $B_0$  : Magnetfeldkomponente von  $\vec{B}_0$  in Richtung der z-Achse
- $m$  : Magnetquantenzahl

Der Energiedifferenz zweier ZEEMAN-Niveaus ist nach der Energie-Frequenz-Beziehung eine entsprechende Frequenz  $\square$  äquivalent.

---

<sup>3</sup> In dieser Arbeit gelte die Notation: skalare Größen in Normalschrift; Vektoren mit Vektorpfeil; Operatoren in Fettschrift

### 2.1.1 LAMOR-Gleichung

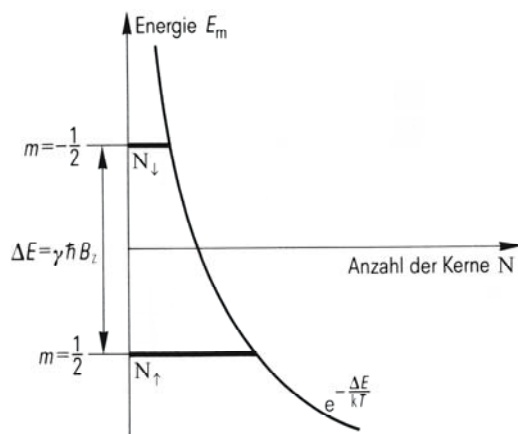
Betrachtet man die Wahrscheinlichkeit spektraler Übergänge, so ergibt sich eine Bedingung, die Übergänge nichtbenachbarter Niveaus ausschließt und schließlich zur sog. „Grundgleichung der Kernspinresonanz“ oder „LAMOR-Gleichung“ führt.

$$\omega = \gamma \cdot B_0$$

Das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  ist kernspezifisch. Die in dieser Diplomarbeit für NMR-Messungen benutzten Wasserstoffkerne besitzen das größte gyromagnetische Verhältnis aller bekannten stabilen Kerne ( $\gamma=42,577\text{MHz/T}$ ). Bei experimentell üblichen Magnetfeldstärken von wenigen Tesla resultieren hieraus Resonanzfrequenzen im Bereich der Radiofrequenzen.<sup>4</sup>

### 2.1.2 BOLTZMANN-Verteilung

In einer unmagnetisierten Probe sind die verschiedenen Kernspinzustände energetisch entartet und gleichverteilt. Bringt man eine solche Probe in ein statisches Magnetfeld, so wird die Entartung aufgehoben, so dass der Übergang vom energetisch höher liegenden Niveau zum niedrigeren Niveau gegenüber dem umgekehrten Übergang begünstigt ist. Die daraus resultierende Energieabgabe des Spinsystems bedeutet einen Wärmetransfer an das als Wärmereservoir fungierende Probengitter. Diesem Einfluss des Magnetfeldes wirkt die thermische Bewegung der Atome entgegen, so dass sich nicht alle Spins nach dem Feld ausrichten, d.h. ins tiefere Energieniveau übergehen. Schließlich wird sich im thermodynamischen Gleichgewicht die BOLTZMANN-Verteilung der Besetzungszahlen einstellen, die sich aus dem Quotient der energetischen Aufspaltung  $\Delta E$  der Spinzustände zur thermischen Energie  $kT$  des Gitters ergibt [GÖP94].



$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$N_{\uparrow/\downarrow}$ : Besetzungszahl der Zustände mit Spin up ( $\uparrow$ ) bzw. down ( $\downarrow$ )<sup>5</sup>  
 T: absolute Temperatur

Abbildung 1: thermische Gleichgewichtsverteilung eines Spinsystems mit zwei möglichen Spinstellungen [MOR95]

Aus dieser Ungleichbesetzung folgt der Erwartungswert der

<sup>4</sup> einige bis einige Hundert MHz

<sup>5</sup> die Darstellung berücksichtigt, dass ein Proton nur 2 mögliche Spinstellungen besitzt



Gesamtmagnetisierung<sup>6</sup>  $\vec{M}_0$ , d.h. des auf das Gesamtvolumen der Probe bezogenen magnetischen Gesamtmoments nach dem CURIE-Gesetz für  $\square B \ll kT$  zu

$$\vec{M}_0 = \chi_n \cdot \vec{B}_0 = N\gamma^2 \frac{I(I+1)}{3kT} \cdot \vec{B}_0$$

- $\chi_n$  : Kernsuszeptibilität  
 $N$  : Anzahl der Kerne pro Volumeneinheit  
 $I$  : Kernspin

Das Magnetfeld  $B_0$  übt außerdem ein Drehmoment auf die Magnetisierung aus und erzwingt so eine Präzession der Magnetisierung um die Magnetfeldachse (LAMOR-Präzession)

### 2.1.3 Spin-Gitter-Relaxation

Genügen die Besetzungszahldifferenzen der Zustände eines Kernspinsystems nicht einer BOLTZMANN-Verteilung, d.h. befindet es sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, so wird das System diesem Gleichgewicht zustreben; es wird relaxieren. Die charakteristische Zeitkonstante  $T_1$  für die Relaxation der Magnetisierungskomponente in Richtung des Magnetfeldes („Längsmagnetisierung“) bezeichnet man als Spin-Gitter-Relaxationszeit. Sie wurde ursprünglich von BLOCH als phänomenologische Größe in den BLOCH-Gleichungen eingeführt [BLO46\*] und beschreibt hier das als exponentiell angenommene Relaxationsverhalten eines Spinsystems in einem angelegten Magnetfeld.

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(0) - M_0)e^{-\frac{t}{T_1}}$$

- $M_z$  : Magnetisierungskomponente in Richtung von  $B_0$   
 $M_0$  : Gleichgewichts-Längsmagnetisierung  
 $T_1$  : Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation

---

<sup>6</sup> im folgenden Magnetisierung genannt

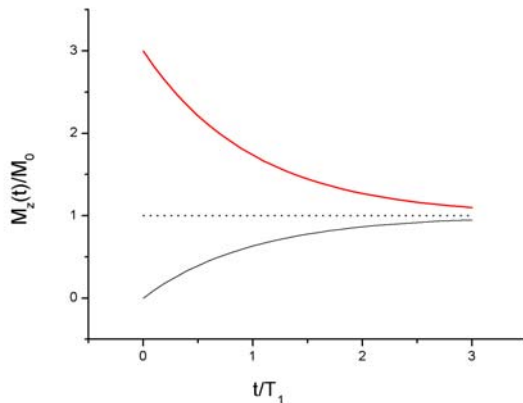


Abbildung 2

Spin-Gitter-Relaxationsverhalten eines Spinsystems im Magnetfeld. Die Längsmagnetisierung  $M_z$  strebt im Laufe der Zeit ihrem Gleichgewichtswert  $M_0$  zu. Dargestellt ist der Fall einer zur Zeit  $t=0$  unmagnetisierten Probe (schwarz), sowie die zeitliche Entwicklung eines Spinsystems, das eine Anfangsmagnetisierung größer  $M_0$  besitzt (rot).

Die Magnetisierung  $M_z(t)$  wird also im Laufe der Zeit  $t$  ihrem thermischen Gleichgewichtswert  $M_0$  zustreben.  $T_1$  hängt dabei nicht nur von den möglichen Wechselwirkungen des äußeren Feldes mit den magnetischen Kernmomenten ab, sondern auch von der Wahrscheinlichkeit, dass das als Wärmereservoir fungierende Probengitter sich in einem Energiezustand befindet, der die mit dem Umklappen von Spins verbundenen thermischen Übergänge möglich macht.

### 2.1.4 Spin-Spin-Relaxation

Die Magnetisierung ist eine vektorielle Größe, die sich aus der Summe der einzelnen magnetischen Kernmomente bezogen auf das entsprechende Volumen ergibt. Als Quermagnetisierung bezeichnet man die Komponente der Magnetisierung, die senkrecht zur Magnetfeldrichtung  $\vec{B}_0$  steht. Durch Wechselwirkungen von Kernspins mit Nachbarkernspins unterscheiden sich die einzelnen LAMOR-Frequenzen geringfügig und die Phasenkorrelation eines Ensembles von Kernmomenten mit anfänglich gleicher Richtung geht im Laufe der Zeit verloren. Die statistische Verteilung der Phasen der Magnetisierungskomponenten senkrecht zum Feld  $\vec{B}_0$  führt dazu, dass die Quermagnetisierung  $M_\perp$  ihrem Gleichgewichtswert 0 zustrebt. Die für diese Relaxation charakteristische Zeitkonstante bezeichnet man als Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ .

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp 0} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}$$

$M_{\perp}$  : Quermagnetisierung

$M_{\perp 0}$  : Anfangswert der Quermagnetisierung

$T_2$  : Zeitkonstante der Spin-Spin-Relaxation

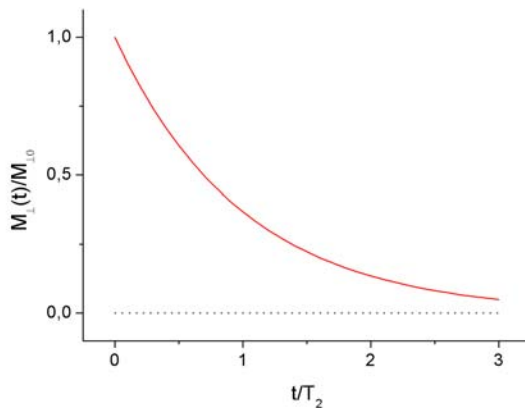


Abbildung 3:  
Spin-Spin-Relaxationsverhalten  
eines Spinsystems. Die  
Quermagnetisierung  $M_{\perp}$  strebt  
im Laufe der Zeit ihrem  
Gleichgewichtswert  $M_{\perp 0}$  zu.

Das Auseinanderlaufen der Spinphasen ist ein reiner Entropieeffekt im Unterschied zur Spin-Gitter-Relaxation, welche eine Umbesetzung der Energiezustände darstellt.

### 2.1.5 KNIGHT-Shift in Metallen

Im Jahre 1949 entdeckte KNIGHT, dass die Resonanzlinien von Kernen in Metallen bei gegebener Radiofrequenz bei höheren magnetischen Feldstärken liegen, als dies bei den gleichen Kernen in nichtmetallischen Salzen der Fall ist. Diese als KNIGHT-Shift bezeichnete Feldstärkendifferenz hat ihren Ursprung darin, dass polarisierte Elektronen ein zusätzliches Feld am Kernort erzeugen.

Setzt man ein Metall einem Magnetfeld aus, so werden durch die Wechselwirkung der magnetischen Momente der Leitungselektronen mit dem angelegten Feld die Energieniveaus der Elektronen in Abhängigkeit ihrer Spinrichtung verschoben. Dies führt zur Anhebung des Leitungsbandes mit zum Magnetfeld antiparallelem Spin bei gleichzeitiger Absenkung des Bandes mit zum äußeren Feld parallelem Spin, also zu einer Änderung der jeweiligen Zustandsdichte  $D$ .

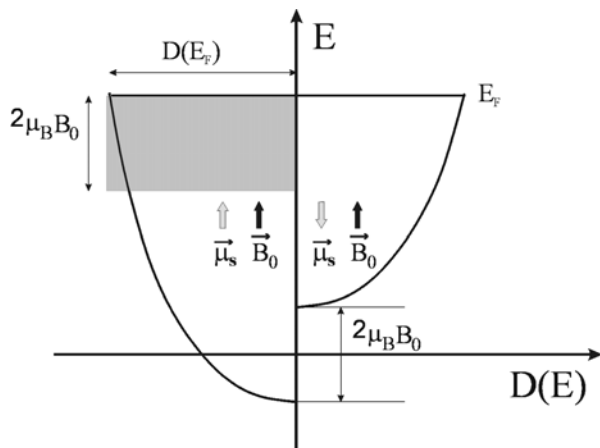


Abbildung 4: Verschiebung der Energiebänder im äußeren Feld  $\vec{B}_0$

Eine Magnetisierung bzw. die Polarisation der Probe entsteht dadurch, dass beide Bänder bis zur FERMI-Energie  $E_F$  gefüllt sind, so dass die Anzahl der Elektronen mit Spin parallel zum Magnetfeld größer ist als die mit antiparallelem Spin. Die Zustandsdichte der Elektronen ist proportional zur Wurzel der Elektronenenergie und für Energien in der Größenordnung der FERMI-Energie nahezu konstant, woraus die Proportionalität der Magnetisierung sowohl von der Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Energie  $D(E_F)$ , als auch zum Feld  $B_0$  folgt. Die Differenz

aus den Integralen über die jeweiligen Zustandsdichten ist in der obigen Abbildung als graue Fläche widergegeben.

$$M = N\gamma_e \langle S_z \rangle = \chi \frac{B_0}{\mu_0}$$

- M : Magnetisierung
- $\gamma_e$  : gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons
- $S_z$  : Spinkomponente in Richtung der Quantisierungsachse z
- N : Zahl der Elektronen pro Volumen
- $\chi$  : PAULI-Suszeptibilität

Das durch diese Magnetisierung am Kernort erzeugte Magnetfeld führt zu einer magnetischen Hyperfein-Wechselwirkung. Man unterscheidet die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die durch Elektronen außerhalb des Kernvolumens zustande kommt, von der durch Elektronen innerhalb des Kernvolumens hervorgerufene FERMI-Kontakt-Wechselwirkung. Aus dem statischen (zeitgemittelten) Hyperfeinfeld resultiert eine Magnetfeldänderung, deren Komponente  $\Delta B$  in Richtung von  $B_0$  eine entsprechende als KNIGHT-Shift bezeichnete Verschiebung der LAMOR-Frequenz zur Folge hat. Von besonderem Interesse ist schließlich der KNIGHT-Shift-Parameter K, der die relative Magnetfeldänderung in Richtung von  $B_0$  bzw. die relative Verschiebung der LAMOR-Frequenz beschreibt.

$$K = \frac{\Delta B}{B_0} = \frac{\Delta \omega}{\omega_0}$$

- $B_0$  : magnetische Induktion am Kernort
- $\Delta B$  : Änderung der magnetischen Induktion  $B_0$
- $\omega_0$  : LAMOR-Frequenz bei Anliegen von  $B_0$
- $\Delta \omega$  : Änderung der LAMOR-Frequenz  $\omega_0$

Der KNIGHT-Shift-Parameter  $K$  ist sowohl zur Zustandsdichte der Elektronen an der FERMI-Kante  $D(E_F)$  als auch zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Kernort proportional. Er ist i.a. eine Größenordnung größer als chemische Verschiebungen, aufgrund der Temperaturunabhängigkeit der Spinpolarisation nahezu temperaturunabhängig und tendenziell größer für Elemente mit größerer Kernladungszahl<sup>7</sup>.

Durch eine experimentelle Bestimmung der relativen Verschiebung  $K$  werden somit umgekehrt Aussagen über die Umgebung der Atomkerne im Festkörper möglich.

### 2.1.6 KORRINGA-Relation

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung dafür, dass ein Zustand der Energie  $E$  von Metallelektronen (als entartetem Fermigas) im thermischen Gleichgewicht besetzt ist, besitzt die Form einer FERMI-Funktion.

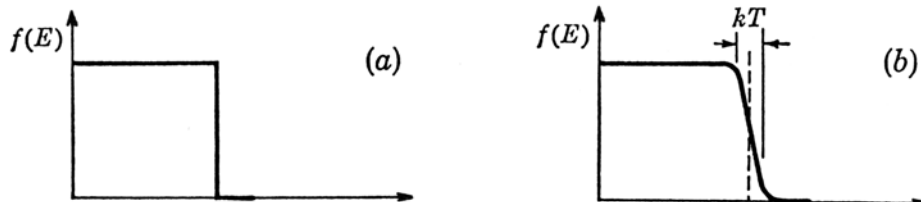


Abbildung 5: (a) FERMI-Funktion  $f(E)$  am absoluten Nullpunkt und (b) bei einer Temperatur  $T > 0K$  [SLI92]

Hieraus ergibt sich, dass für kleine Elektronenenergien gegen die FERMI-Energie beide Spinzustände komplett besetzt sind, während für große Energien beide Zustände leer sind. Die bei Spinaustausch-Streuungen von Protonen und Elektronen an die Elektronen abgegebenen Energien sind sehr klein im Vergleich zu Energien  $kT$ , so dass faktisch nur Elektronen in diesem engen Energiebereich um die FERMI-Energie zu einer Spin-Gitter-Relaxation der Kerne führen können, weil nur sie nahegelegene unbesetzte Zustände besitzen, in die sie übergehen können.

Die charakteristische Zeitkonstante  $T_1$  beschreibt den Übergang eines Systems von Kernspins ins thermische Gleichgewicht. GORTER verknüpfte  $T_1$  mit den Wahrscheinlichkeiten für die Induktion von Übergängen im Kernspinsystem [GOR47] und KORRINGA leitete daraus schließlich die nach ihm benannte Relation ab [KOR50].

<sup>7</sup> in der Literatur wird gelegentlich der Quotient  $K$  als KNIGHT-Shift bezeichnet

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

- $T_1$  : Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation  
 $T$  : absolute Temperatur  
 $\gamma_e$  : gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons  
 $\gamma_N$  : gyromagnetisches Verhältnis des Kerns  
 $K$  : KNIGHT-Shift-Parameter

Aus ihr geht die Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation sowohl von der Elektronenzustandsdichte an der Fermi-Kante als auch von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Kern hervor. Die Proportionalität der Relaxationsrate  $\square_1 = 1/T_1$  zur absoluten Temperatur  $T$  hat ihre Ursache in der Aufweichung der FERMI-Kante hin zu höheren Temperaturen, die dazu führt, dass mehr Elektronen nahegelegene unbesetzte Zustände besitzen und so an Spinaustausch-Prozessen teilnehmen können.

### 2.1.7 Motional Narrowing

Vergleicht man die Resonanzkurven von NMR-Messungen an Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern, so fällt auf, dass die Linienbreiten an Flüssigkeiten und Gasen gemessener Spektren viel schmäler sind, als die bei Messungen in Festkörpern. BLOEMBERGEN konnte zeigen, dass dieser als „Motional Narrowing“ bezeichnete Effekt durch die erhöhte Molekularbewegung in Gasen und Flüssigkeiten verursacht wird, die zu schnellen Fluktuationen der lokalen Dipol-Felder führt, so dass sich mögliche magnetische Kerndipol-Wechselwirkungen wegmitteln [BPP47]. Die schnelle Bewegung eines Kerns und somit seines Spins bewirkt also, dass er viele verschiedene Felder  $B_z$  erfährt. Manche dieser Felder führen zu höheren LAMOR-Frequenzen, also einem Vorlaufen in der Phase, andere wiederum zu niedrigeren Resonanzfrequenzen und somit zu einem Nachlaufen der Phase. Zwar findet auch hier letztlich eine Dephasierung der Magnetisierung statt, aber dadurch, dass alle Kerne nahezu dasselbe statistisch gemittelte Feld erfahren, geschieht dies langsamer.

In einem festen Kristallgitter hingegen ist das von einem Dipol am Ort eines anderen Dipols erzeugte Feld durch die Kristallgeometrie fest vorgegeben und somit konstant. Ein möglicher Vorlauf, wie auch ein Nachlauf in der Phase eines einzelnen Spins relativ zum Spin-Ensemble wird sich also im Laufe der Zeit sicher verstärken und zu einer schnelleren Dephasierung der Magnetisierung führen.

## 2.2 Durchführung von NMR-Messungen

Die in den vorangegangenen Kapiteln dargelegten charakteristischen Relaxationsprozesse macht man sich zur Erforschung der beteiligten Wechselwirkungen zu nutze. Aufgrund der räumlichen Abhängigkeit der magnetischen Dipolwechselwirkung werden zusätzlich Untersuchungen der Struktur des Festkörpers (z.B. der Atomabstände) möglich. Praktisch geschieht dies durch die gezielte Umbesetzung der Kern-ZEEMAN-Niveaus in einen thermischen Ungleichgewichtszustand und der anschließenden Beobachtung von Präzession und Zerfall der so erzeugten Quermagnetisierung, wodurch die charakteristischen Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  zugänglich werden.

### 2.2.1 Free Induction Decay

Die durch eine BOLTZMANN-Verteilung gegebene Gleichgewichtsmagnetisierung eines Spinsystems in einem konstanten Magnetfeld  $\vec{B}_0$  zeigt in Richtung der durch  $\vec{B}_0$  definierten z-Richtung (a).

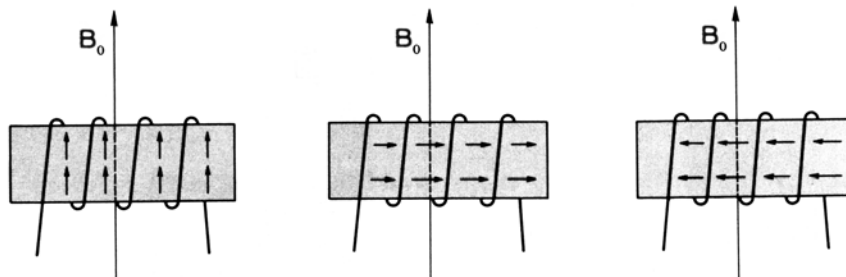


Abbildung 6: Mess-Spule mit darin enthaltener Probe. Im thermischen Gleichgewicht steht die Magnetisierung parallel zu  $\vec{B}_0$  (a), nach einem  $90^\circ$ -Puls (b) präzediert die ausgelenkte Magnetisierung um  $\vec{B}_0$  (c) [SLI92]

Wird mittels einer Spule, deren Achse senkrecht zum Hauptmagnetfeld  $\vec{B}_0$  liegt, ein zirkular polarisiertes Hochfrequenzfeld  $\vec{B}_1$  der LAMOR-Frequenz  $\omega_L$  eingestrahlt, so erfährt die Magnetisierung ein Drehmoment und wird um dieses Feld rotieren. Sind die Magnetfeldstärke  $\vec{B}_1$  und die Dauer der Einstrahlung so bemessen, dass die Magnetisierung gerade um  $90^\circ$  in die Ebene senkrecht zum statischen Grundfeld  $\vec{B}_0$  gedreht wird, so spricht man von einem  $90^\circ$ -Puls (b). Nach dem Abschalten von  $\vec{B}_1$  führt die Magnetisierung eine nun freie, d.h. von  $\vec{B}_1$  unabhängige Präzession in der x-y-Ebene senkrecht zu  $\vec{B}_0$  durch (c), bis die Quermagnetisierung als Projektion der Magnetisierung in diese Ebene verschwunden (free induction decay, FID) und die Längsmagnetisierung auf den ursprünglichen Wert  $M_0$  relaxiert ist. Zur besseren Anschauung wird die Überlagerung der gleichzeitigen Magnetisierungspräzessionen um  $\vec{B}_0$  und  $\vec{B}_1$  gelegentlich in dem mit der LAMOR-Frequenz mitgedrehten Koordinatensystem (rotating frame) betrachtet, wodurch die Präzession der Magnetisierung um das Hauptfeld  $\vec{B}_0$  von der um  $\vec{B}_1$  abgekoppelt

werden kann. Die Überlagerung des Feldes  $\vec{B}_0$  mit einem magnetischen Wechselfeld  $\vec{B}_1$  führt zu einer Drehung der Magnetisierung um die im mitgedrehten Koordinatensystem feste Achse der HF-Einstrahlrichtung  $x'$ . Der Betrag der Magnetisierung bleibt konstant, die Spitze des Magnetisierungsvektors bewegt sich also auf einer Kreisbahn.

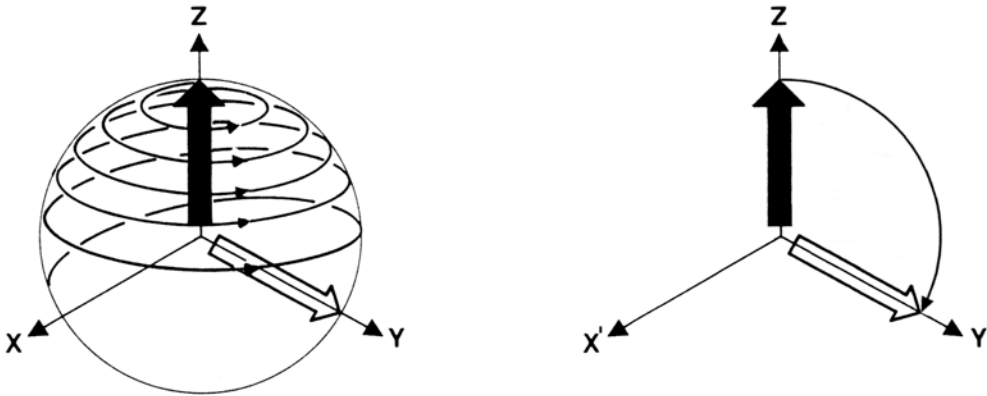


Abbildung 7: Darstellung der Magnetisierung vor (schwarzer Pfeil), ihres Verhaltens während (Spiralbahn/Kreisbahn) und der Position am Ende eines 90°-Pulses (weißer Pfeil). Im Laborsystem (links) vollführt die Magnetisierung eine gleichzeitige Präzession um  $B_0$  und das Hochfrequenzfeld  $B_1$ , sie bewegt sich auf einer Spiralbahn. In einem mit der LAMOR-Frequenz mitgedrehten Koordinatensystem entfällt die Präzession um die z-Achse und die Magnetisierung beschreibt unter der Wirkung des HF-Feldes eine Kreisbahn [VLA99].

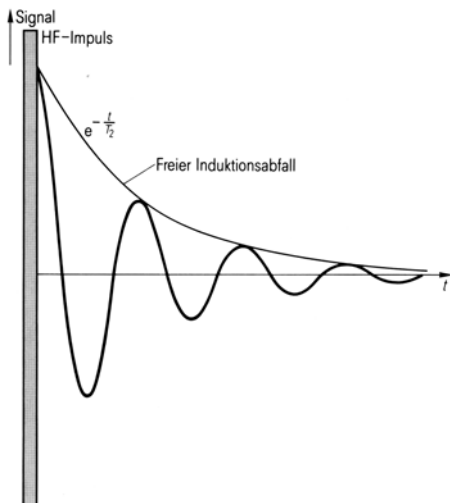


Abbildung 8: Freier Induktionsabfall [MOR95]

Die Präzession der Quermagnetisierung in der x-y-Ebene senkrecht zu  $\vec{B}_0$  führt zu einer Oszillation des magnetischen Flusses durch die in dieser Ebene empfindlichen Sendespule, die durch eine geeignete Schaltung i.a. ebenfalls als Empfangsspule fungiert. Das resultierende Spannungssignal, dessen Amplitude um Größenordnungen kleiner ist als die zur Erzeugung des  $\vec{B}_1$ -Feldes angelegte Spannung, hat die Form einer Sinusfunktion, deren Periode entsprechend der LAMOR-Präzession der Magnetisierung durch die LAMOR-Frequenz gegeben ist. Die Sinusfunktion besitzt aufgrund des (annähernd) exponentiellen Zerfalls der Quermagnetisierung eine (annähernd) exponentiell kleiner werdende Einhüllende. Die Anfangsamplitude des FID ist der Anzahl der angeregten Spins in der Probe direkt proportional.



## 2.2.2 Frequenzspektrum

Im Jahre 1957 zeigten LOWE und NORBERG [LOW57], dass es mittels einer FOURIER-Transformation möglich ist, den nach einem  $90^\circ$ -Puls gemessenen FID als Signal der Zeitdomäne in eine entsprechende Information der Frequenzdomäne umzurechnen. Die Kosinus-Transformierte des FID hat die Form einer Absorptionslinie; sie ist demzufolge LORENTZ-förmig. Die charakteristische Relaxationszeit  $T_2$  ist aus der Linienbreite bestimmbar, die sich aus zwei Teilen zusammensetzt. Ein Anteil resultiert aus der Streuung der z-Komponenten des Magnetfeldes (vgl. Kapitel 2.1.4), zum anderen hat die begrenzte Lebensdauer der Energiezustände eine natürliche Linienverbreiterung zur Folge.

Die Stärke dieser FOURIER-Spektralanalyse liegt darin, dass im FID enthaltene mögliche weitere Frequenzkomponenten in der Frequenzdarstellung bei genügend guter Auflösung zu weiteren Peaks führen. Man kann auf diese Weise mögliche Frequenzverschiebungen (KNIGHT-Shift, dia-/paramagnetische Verschiebung) messen, selbst wenn sie nur von der Größe weniger ppm (parts per million) sind. Durch Analyse der Intensität der Absorptionslinien werden quantitative Aussagen über die zur Magnetisierung beitragende Kernanzahl möglich. Aus dem quantitativen Vergleich der Intensitäten mehrerer Linien sind schließlich auch relative Aussagen in Bezug auf die absolute Anzahl der zum jeweiligen Peak beitragenden Kerne möglich.

Hierin liegt der besondere Wert eines anderen Anwendungsfeldes der Kernspinresonanz, der NMR-Spektroskopie, begründet. Chemische Bindungen von Atomen zu Nachbaratomen haben eine veränderte Elektronenbewegung und somit veränderte hierdurch generierte Magnetfelder am Kern zur Folge. Dies macht man sich z.B. in der Medizin mittels NMR-Spektroskopie an  $^{31}\text{P}$ -Kernen zur Beschreibung des Energiestoffwechsels zu nutze, in dessen verschiedenen metabolischen Schritten Phosphor in charakteristischen chemischen Verbindungen vorliegt.

## 2.3 Wasserstoff in kristallinen Festkörpern

### 2.3.1 Kristalline Festkörper

Ein Festkörper wird als kristallin bezeichnet, wenn er eine periodische Struktur in allen drei Raumrichtungen besitzt. Die Atome besitzen also eine Fernordnung, die sich über den kompletten makroskopischen Kristall erstreckt.

### 2.3.2 Wasserstoff in Metallen

Ein knappes Jahrhundert nachdem LAVOISIER den Wasserstoff entdeckt hatte, beobachtete GRAHAM 1866, dass Palladium in der Lage ist, Wasserstoff in sich aufzunehmen.

Heute weiß man, dass die meisten Metalle Wasserstoff absorbieren können und dies zur Bildung von Metallhydriden führt. Durch die Teilnahme der Wasserstoffelektronen am Elektronengas des Metalls verhalten sich solche metallischen Hydride wie Metalllegierungen. Die Bildung einer Metallhydridphase kann schon bei sehr geringen Wasserstoffkonzentrationen maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Wirtsmetalls nehmen.

So erfährt die Kristallstruktur des Wirtsmetalls eine Symmetriereduktion, die Elektronen und Phononen werden gestört und die elektrischen, sowie magnetischen Eigenschaften werden verändert. Schließlich kann Wasserstoff Versetzungen im Metall fixieren und so zur Versprödung führen („Wasserstoff-Krankheit“).

In ein Metall eingebrachter Wasserstoff besetzt in atomarer Form interstitielle Zwischengitterplätze, so dass die Abstände zu den Gitterplätzen maximal werden. Bei fcc-Metallen<sup>8</sup> (Ag, Au) sind dies Oktaederplätze, während sich in bcc-Metalle<sup>9</sup> (Nb, Ta) eingebrachte Protonen auf Tetraederplätzen befinden [WIP97].

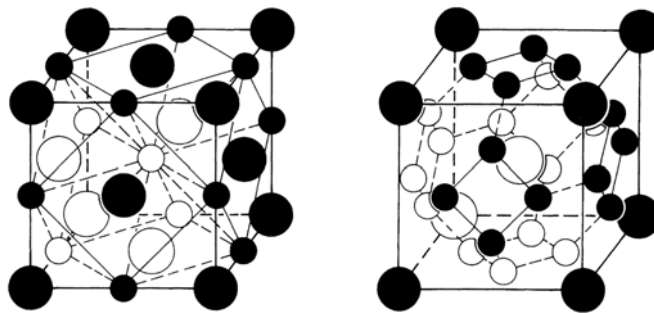


Abbildung 9: Oktaedrische Zwischengitterplätze in einem fcc-Gitter (links) und tetraedrische Zwischengitterplätze in einem bcc-Gitter (rechts). Die großen Kreise entsprechen den Wirtsgitterplätzen, die Zwischengitterplätze sind durch kleine Kreise dargestellt [WIP97].

Die Wasserstoffatome sind jedoch keineswegs auf einen einzigen solchen Platz im Metall festgelegt. Vielmehr springen sie von einem Zwischengitterplatz zu einem anderen, wobei die beobachteten Sprungraten von Wasserstoff die von schwereren Elementen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff um ein Vielfaches übersteigen. Die Dynamik der damit verbundenen Diffusion wird je nach Temperatur von verschiedenen Sprungmechanismen dominiert, nimmt jedoch generell mit steigender Temperatur zu [SCL92]. Besonders zu erwähnen ist die starke Abhängigkeit der Wasserstoffdiffusion von der Fehlstellenkonzentration des Gitters bei allen Temperaturen. Diese Gitterfehler können als Fallen (traps) fungieren und so die Diffusion stark einschränken [ORI70]. Durch quasielastische Neutronenstreuung konnte gezeigt werden, dass Diffusion zwischen wohldefinierten Plätzen stattfindet und die mittleren Verweildauern viel länger sind, als die Sprungzeiten. Außerdem zeigte sich, dass mögliche Vibrationszustände von Wasserstoffatomen während ihrer Verweildauern an den einzelnen Zwischengitterplätzen mit der Diffusion unkorreliert sind [SCL92].

<sup>8</sup> face centered cubic = kubisch flächenzentriert

<sup>9</sup> base centered cubic = kubisch raumzentriert

### 2.3.3 Wasserstoff in Halbleitern<sup>10</sup>

Im Gegensatz zu metallischen Bindungen durch COULOMB-Wechselwirkung der nahezu ortsfesten Atomrümpfe mit dem dazwischen verteilten nichtlokalisierten Elektronengas, besitzen Halbleiter wie Silizium oder Germanium in hohem Maße gerichtete kovalente Bindungen. Die  $sp^3$ -Hybridisierung, also die Bildung neuer Elektronenzustände durch eine Linearkombination der Atomorbitale, führt zur tetraedrischen Diamantstruktur dieser beiden Halbleiter. Bedingt durch diese  $sp^3$ -Konfiguration der kleinen Koordinationszahl 4 ist die Packungsdichte der Atome klein und ebenfalls die Dichte der gesamten Halbleiterkristalle. Andererseits sind die Bindungsenergien aufgrund der starken kovalenten Bindungen sehr hoch. [BER92]

Bereits Mitte der 50er Jahre wurde durch Messungen des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in kristallinem Silizium die nötige als Aktivierungsenergie bezeichnete Mindestenergie zum Verlassen des lokalen Potentialminimums zu 0,48eV bestimmt. Man schloss aus diesen Daten, dass der Wasserstoff sich am wahrscheinlichsten auf Zwischengitterplätzen des tetraedrischen Siliziumkristalls befinden sollte [VAN56], was SINGH 1977 durch entsprechende theoretische Rechnungen untermauerte [SIN77]. Außerdem wurde gezeigt, dass die Energie eines gebundenen Wasserstoffatoms kleiner ist, als die eines freien Wasserstoffatoms, woraus direkt seine Tendenz eine „hängende“ Siliziumbindung (dangling bond) abzusättigen folgt.

Bisher wurde Wasserstoff noch nie in molekularer Form in kristallinem Silizium nachgewiesen, jedoch gibt es Hinweise darauf, dass molekularer Wasserstoff auch in kristallinem Silizium existieren sollte [SHI84].

Die Diffusion von Wasserstoff in Silizium besitzt qualitativ eine analoge Temperaturabhängigkeit wie die Diffusion von Wasserstoff in Metallen, jedoch gestaltet sich eine zuverlässige Beschreibung des Diffusionsverhaltens von Wasserstoff in Silizium schwierig, weil der Wasserstoff in einer Reihe verschiedener Ladungszustände und Modifikationen auftreten kann (atomar, molekular, an eine Fehlstelle oder ein Fremdatom gebunden). Die Wahrscheinlichkeiten hierfür hängen stark von den entsprechenden Konzentrationen ab und nicht zuletzt von der Art, durch die der Wasserstoff in den Kristall eingebracht worden ist [PEA92].

---

<sup>10</sup> der Halbleiter Silizium ist im Rahmen des Hochenergie-Experiments erfolgreich als Targetmaterial verwendet worden und wird deshalb zur Etablierung des Niederenergieaufbaus für PB-NMR-Messungen an Metallen als Testtarget verwendet.

### 2.3.4 Diffusion und der Einfluß von Fehlstellen

Die Diffusion  $D$  von Wasserstoff in Halbleitern und Metallen lässt sich über weite Temperaturbereiche, in denen Tunneleffekte gegenüber dem klassischen Überspringen einer Potentialbarriere vernachlässigt werden können, in Form eines ARRHENIUS-Gesetzes mit einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit beschreiben.

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{kT}}$$

$D_0$  : temperaturunabhängige Diffusionskonstante

$E_A$  : Aktivierungsenergie

Vergleicht man die Energie eines idealen Kristalls mit der eines Kristallgitters, in das ein Punktdefekt (Leerstelle, eigenes Zwischengitteratom) eingeführt wurde, so unterscheiden sie sich um die Bildungsenergie des Defektes, welche durch die elastische Deformation des Kristallgitters verursacht wird. Ein realer Kristall besitzt im Gegensatz zum Modell des idealen fehlerstellenfreien Kristalls immer zahlreiche solcher „nulldimensionaler“ Störungen der Nahordnung und somit eine gewisse Fehlordnung. Viele dieser Defekte lassen sich durch geeignete Präparationen minimieren, jedoch niemals auf Dauer ganz vermeiden, weil sich im durch das Minimum der freien Enthalpie gegebenen thermodynamischen Gleichgewicht immer eine von Null verschiedene Eigenfehlordnung des Kristalls einstellt. Die entsprechenden Konzentrationen an Leerstellen und Zwischengitteratomen nehmen exponentiell mit dem Verhältnis von Bildungsenergie zur thermischen Energie ab. So folgt aus der experimentell bestimmten etwa dreimal höheren Bildungsenergie von Zwischengitteratomen als der von Leerstellen in Metallen, dass die Zwischengitteratome zahlenmäßig bezüglich der Leerstellen vernachlässigbar sind.

Bei den im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Polarized Beam-NMR-Experimenten<sup>11</sup> werden die Protonen durch Beschuss in die entsprechenden Kristalle implantiert. Ihre kinetische Energie können die Protonen auf dem Weg durch den Kristall zum einen an die Elektronenhülle abgeben; sie führt dort zu Anregung bzw. Ionisation. Zum anderen kann es durch elastische Stöße mit den Gitteratomen zu einem direkten Impulsübertrag kommen, der so groß sein kann, dass Atome ihren Gitterplatz verlassen (FRENKEL-Defekte). Aus der BETHE-Formel ergibt sich ein ausgeprägtes Maximum des Energieübertrags in dem Bereich, in dem das Proton zur Ruhe kommt.

Schließlich verbleibt das Proton als Punktdefekt an einem interstitiellen Zwischengitterplatz. An dieser Stelle führt es eine im zeitlichen Mittel ortsfeste Schwingung aus, bis es aufgrund von Fluktuationen der thermischen Energie die zum Überwinden der lokalen Potentialschwelle und damit zum Verlassen seines Zwischengitterplatzes nötige Aktivierungsenergie erreicht. Außerdem kann es zum Durchtunneln der Potentialschwelle kommen, wodurch das Proton ebenfalls auf einen Nachbarplatz gelangt.

---

<sup>11</sup>vgl. nächstes Kapitel

Die letztlich als self-trapping bezeichnete Lokalisierung des Protons auf einem interstitiellen Zwischengitterplatz bringt eine Gitterdilatation mit sich, ist jedoch in realen Kristallen nicht die einzige mögliche Position des Protons [SEE75]. Vielmehr besitzen sowohl Leerstellen als auch andere Fehlorderungen wie Korngrenzen oder Versetzung einen ausgeprägten Fallencharakter für diffundierende Protonen und sind in der Lage, die Diffusion um Größenordnungen zu reduzieren.

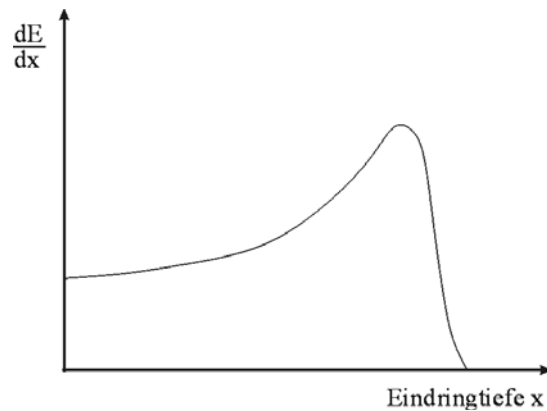


Abbildung 10: Energieverlust implantierter Protonen als Funktion der durchlaufenen Wegstrecke (BRAGG-Kurve)

## 2.4 Wasserstoff in D<sub>2</sub>O

Schweres Wasser als einer Verbindung von Sauerstoff- und Deuteriumatomen besteht nicht komplett aus D<sub>2</sub>O-Molekülen. Vielmehr enthält es entsprechend dem Ionenprodukt gewisse Konzentrationen an D<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, sowie an OH. Diese Moleküle entstehen, weil die Deuteriumatome nicht fest an einem Sauerstoffatom fixiert sind, sondern nach Pikosekunden von einem Sauerstoffatom zu einem anderen springen. Die elektronische sp<sup>3</sup>-Hybridstruktur des Sauerstoffs bleibt hierbei unverändert, sie liegt also bei allen drei Molekülvarianten vor.

Der Kern des Deuteriums unterscheidet sich von dem des Wasserstoffs lediglich durch ein zusätzliches Neutron. Hieraus resultierende Isotopieeffekte spielen jedoch bezüglich der chemischen Eigenschaften keine Rolle. Befindet sich atomarer Wasserstoff in schwerem Wasser, so wird er analog zum Deuterium an Austauschreaktionen des schweren Wassers teilnehmen. Kleine Wasserstoffkonzentrationen in schwerem Wasser haben zur Folge, dass die Bildung von H<sub>2</sub>O bedeutend unwahrscheinlicher ist, als die von HDO, weshalb der Wasserstoff hauptsächlich in Form dieser Verbindung vorliegen wird.

## 3. NMR an Wasserstoff in kristallinen Festkörpern

### 3.1 Polarized Beam-NMR

#### 3.1.1 Grundidee

Wird eine wasserstoffhaltige Probe in ein statisches Magnetfeld eingebracht, so stellt sich im thermodynamischen Gleichgewicht eine BOLTZMANN-Verteilung der möglichen Kernspinzustände. Der Kern des Wasserstoffatoms besteht aus einem einzelnen Proton, ist also ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen und besitzt somit zwei mögliche Spinstellungen. Die mit den Eigendrehimpulsen der Protonen in der Wasserprobe verbundenen magnetischen Momente sind gleich groß, so dass die Magnetisierung der Probe als vektorielle Größe letztlich nur aus den magnetischen Kernmomenten gebildet wird, die kein Pendant in entgegengesetzter Richtung besitzen. Eine Betrachtung der BOLTZMANN-Verteilung bei Raumtemperatur in einem technisch üblichen Magnetfeld von wenigen Tesla führt auf einen Polarisationsgrad von  $10^{-5}$ . Bisher war man bei der Durchführung von NMR-Messungen an Wasserstoff auf die aus dieser sehr kleinen thermischen Ungleichbesetzung resultierende Magnetisierung angewiesen. Trotz der äußerst geringen Sensitivität dieser Methode wird in der Wasserprobe nur deshalb ein Signal messbar, weil schon in einem exemplarischen Volumen von  $1\text{mm}^3$  die sehr große Zahl von etwa  $10^{20}$  Wasserstoffkernen enthalten ist, so dass letztlich etwa  $10^{15}$  Kerne zur Magnetisierung beitragen und die technische Schwelle von  $10^{13}$  Kernen übertreffen. Die magnetischen Flussänderungen in der Mess-Spule sind also groß genug, einen Wechselstrom mit hinreichendem Signal-Rausch-Verhältnis zu induzieren, so dass die Präzession der Magnetisierung nach Beendigung des  $90^\circ$ -Pulses und ihr zeitlicher Zerfall (FID) detektiert werden können.

Der grundlegende Unterschied der in dieser Diplomarbeit benutzten und als Polarized Beam-NMR (PB-NMR) bezeichneten zur beschriebenen ‚konventionellen‘ Methode besteht darin, dass nicht das aus der Besetzungszahldifferenz der BOLTZMANN-Verteilung resultierende magnetische Moment zur Messung herangezogen wird, sondern es werden außerhalb der Probe polarisierte Protonen „erzeugt“, die dann durch Beschuss in die Probe implantiert werden. Eine „Polarisierte Ionenquelle“ (vgl. Kapitel 4.1.) ist in der Lage, einen Protonenstrahl bereitzustellen, dessen Polarisationsgrad bis zu 60% beträgt. Das Besetzungszahlverhältnis ist somit um fast 5 Größenordnungen größer als das der BOLTZMANN-Verteilung, woraus folgt, dass die Sensitivität der Methode weitaus besser ist und die nötige Gesamtprotonenzahl entsprechend kleiner wird. Ein einsekündiger polarisierter Protonenstrahl mit einem Strom von einem Mikroampere reicht bereits aus, die für diese Methode nötige Schwellengesamtanzahl von nur noch  $10^{13}$  Protonen (statt  $10^{18}$  im Fall BOLTZMANN-verteilter Spinzustände) in der Probe zu akkumulieren.<sup>12</sup>

---

<sup>12</sup>  $10^{13}$  Protonen besitzen eine Ladung von etwa  $1,6\mu\text{C}$

### 3.1.2 Hochenergie-Experiment

Polarized Beam-NMR wurde am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn für NMR-Messungen an Flüssigkeiten entwickelt und am Bonner Isochron-Zyklotron erfolgreich eingesetzt [SCÜ99]. Hierzu werden aus einer Ionenquelle stammende polarisierte Protonen im Isochron-Zyklotron auf eine Energie von 14,5MeV beschleunigt, bevor sie über eine geeignete Strahloptik z.B. in deuteriertes Wasser ( $D_2O$ ) geschossen werden.<sup>13</sup> Die Protonen werden so implantiert, dass ihre Polarisationsrichtung von Messung zu Messung abwechselnd parallel bzw. antiparallel zur Richtung des Magnetfeldes steht. Anschließend wird die Magnetisierung der Probe mit einem  $90^\circ$ -Puls ausgelenkt und das FID-Signal aufgenommen. Die Vorzeichen der Resonanzpeaks im Realteil des FOURIER-Spektrums kehren sich je nach der Polarisationsrichtung der implantierten Protonen um, so dass sich durch eine Subtraktion zweier solcher Spektren die Amplitude des Peaks verdoppelt. Mögliche Untergrundsignale, etwa durch Verunreinigungen des  $D_2O$  mit HDO, besitzen durch die feste Hauptmagnetfeldrichtung immer das gleiche Vorzeichen und heben sich bei der Subtraktion zweier Spektren weg, so dass schließlich eine Resonanzkurve übrig bleibt, die ihren Ursprung bis auf ein gewisses Rauschen ausschließlich in der NMR-Messung der implantierten Protonen hat.

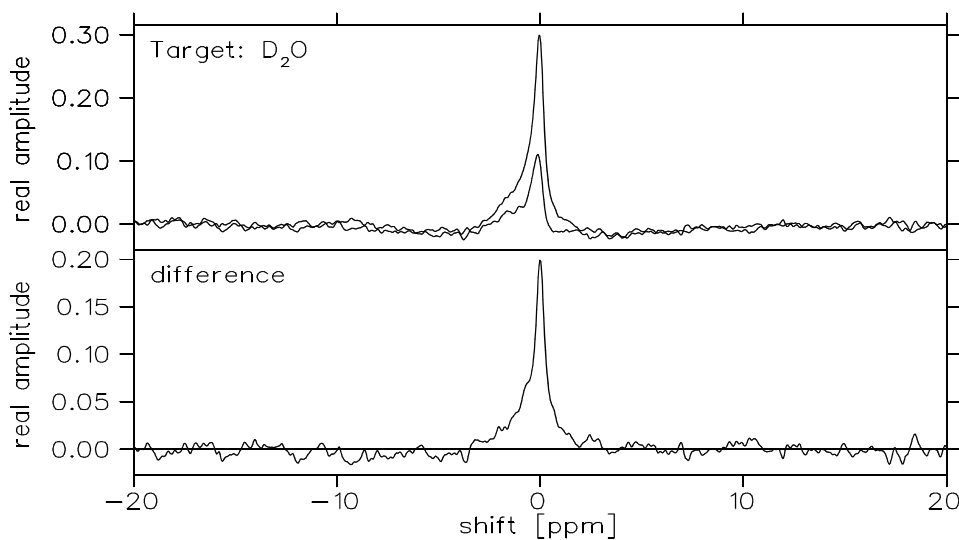


Abbildung 11: PB-NMR-Spektrum einer  $D_2O$ -Probe mit einer kleinen Verunreinigung an HDO. Die horizontale Achse ist angegeben in ppm relativ zu einer Frequenz von ungefähr 48,7MHz; die vertikale Skala besitzt willkürliche Einheiten. Die zwei oberen Kurven stellen die für jede Spinrichtung getrennten Mittel der implantierten Protonen dar (70 Messungen insgesamt). Die Differenz der beiden Spektren ist unten wiedergegeben. [Sciü99]

### 3.1.3 Aufgabenstellung der Diplomarbeit / Niederenergie-Experiment

<sup>13</sup> fortan als „Hochenergie-Experiment“ bezeichnet; im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendeten Protonenenergien weniger keV („Niederenergie-Experiment“). Die Strahlführung des Hochenergie-Experiments ist in der Abb. 13 ersichtlich.

Prinzipiell kann man Protonen durch Beschuss in alle Arten von Materie implantieren, so dass die Idee nahe liegt, analoge Messungen auch an Festkörpern durchzuführen. Die im Vergleich zur konventionellen NMR um Größenordnungen höhere Sensitivität eröffnet bis dahin ungeahnte Möglichkeiten der Erforschung des Verhaltens von Wasserstoff sehr geringer Konzentration in den verschiedensten Festkörpern. Das bedeutet für Systeme wie Palladium, die in der Lage sind große Mengen von Wasserstoff in sich aufzunehmen, eine Erweiterung des mit den Mitteln der konventionellen Kernspinresonanz beobachtbaren Messbereichs hin zu kleineren Konzentrationen. Für viele andere Festkörper (z.B. kristallines Silizium), die nicht in der Lage sind, mehrere Atomprozent Wasserstoff in sich zu lösen, bedeutet dies hingegen, dass NMR-Messungen überhaupt erst möglich werden und so ein zusätzliches Instrument der physikalischen Forschung bereitgestellt werden kann.

Untersuchungen des Verhaltens von Wasserstoff in diesen Festkörpern (Diffusionsverhalten, Bindungsstellen) sollten hierdurch möglich werden. Wie sich an den Beispielen der „Wasserstoff-Krankheit“ von Metallen oder der elektrischen Passivierung von Dotierungsatomen in Halbleitern durch Wasserstoffatome deutlich zeigt, ist gerade diese Fragestellung für technische Anwendungen von besonderer Bedeutung.

Durch den Gebrauch der Protonen als Sonden werden zusätzlich Aussagen z.B. über die Verteilung und Konzentration möglicher darin enthaltener Eigenfehlstellen und somit über den Festkörper selbst möglich.

Schließlich ist kein Grund bekannt, sich auf NMR-Messungen von implantiertem Wasserstoff zu beschränken. Die kleineren gyromagnetischen Verhältnisse der Kerne anderer Elemente können analoge Messungen zwar technisch schwieriger machen, sie sollten aber prinzipiell genauso möglich sein.

Im Rahmen des Hochenergie-Experiments wurden bereits erste Versuche an Siliziumtargets erfolgreich durchgeführt, deren Ergebnisse noch nicht vollständig interpretiert werden konnten.

Die Aufgabe dieser Diplomarbeit besteht darin, eine geeignete Messapparatur für NMR-Messungen an polarisierten Protonen, die in Metalle implantiert worden sind, zu entwickeln und aufzubauen.

Im folgenden werden zunächst die besonderen physikalischen Zusammenhänge der Messung an Metalltargets im Vergleich zu den bisher verwendeten Silizium- und Flüssigkeitstargets dargelegt. Dies hat einerseits direkte Auswirkungen auf die Wahl derjenigen Metalle, die als Mess-Systeme eine erste NMR-Messung am wahrscheinlichsten möglich machen sollten. Weiterhin folgt die Beschränkung auf niederenergetische Protonen, im Gegensatz zum erwähnten Hochenergie-Experiment, bei dem Protonen mit 14,5 MeV implantiert wurden. Schließlich ergeben sich spezielle Anforderungen an Funktionalität und Gestalt des Probenträgers, d.h. der zu Messung verwendeten Apparatur.



### 3.2 Die totale Spin-Gitter-Relaxationsrate

In Metalle implantierte Protonen stoppen innerhalb weniger Pikosekunden ab. Magnetfelder, die in der Lage wären die Magnetisierung merklich zu verändern, sind unrealistisch hoch, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Polarisation der Protonen auch nach der Implantierung noch vorhanden ist. Der Polarisationsgrad der implantierten Protonen wird jedoch im Laufe der Zeit dem durch die BOLTZMANN-Verteilung gegebenen thermischen Gleichgewichtswert zustreben. Damit verbundenen ist der zeitliche Zerfall der Magnetisierung, der einen näherungsweise exponentiellen Verlauf besitzt. (Genau genommen zerfällt die Magnetisierung nicht komplett, sondern reduziert sich auf einen durch das BOLTZMANN-Verhältnis gegebenen thermischen Gleichgewichtswert, der aber aufgrund der geringen Protonendichte technisch nicht mehr messbar ist.) Zur entsprechenden totalen Spin-Gitter-Relaxationsrate der Protonen in einem Metall  $\square_1=1/T_1$  tragen verschiedene Wechselwirkungen bei, die in der Lage sind, Übergänge der Spinzustände zu induzieren.

$$\Gamma_1 = \Gamma_{1,e} + \Gamma_{1,dip} + \Gamma_{1,s}$$

- $\square_1$  : totale Spin-Gitter-Relaxationsrate;  $[\square_1] = s^{-1}$
- $\square_{1,e}$  : Beitrag zu  $\square_1$  durch Leitungselektronen;  $[\square_{1,e}] = s^{-1}$
- $\square_{1,dip}$  : Beitrag zu  $\square_1$  durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit Wirtskernen oder anderen Protonen<sup>14</sup>;  $[\square_{1,dip}] = s^{-1}$
- $\square_{1,s}$  : Sonstige Beiträge zu  $\square_1$ ;  $[\square_{1,s}] = s^{-1}$

#### 3.2.1 KORRINGA-Rate

Betrachtet man bei einem Metall ohne eingeschlossenen Wasserstoff den Einfluss der fluktuierenden Komponente des Hyperfeinfeldes an den Gitterplätzen der Metallkerne, so führt dies zur KORRINGA-Rate, d.h. zu einem von den Leitungselektronen des Metalls verursachten (i.a. zur absoluten Temperatur proportionalen) Beitrag zur totalen Spin-Gitter-Relaxationsrate der Metallkerne. Sie wird beschrieben durch den KORRINGA-Parameter  $C_e = \square_{1,e}/T$ , dessen Wurzel in den meisten Fällen direkt proportional zur Elektronen-Zustandsdichte  $D(E_F)$  an der FERMI-Grenze, sowie zum Betragsquadrat der Elektronenwellenfunktion am Kernort ist [SLI92].

Die im durchgeführten Experiment vorliegende Situation, bei der sich Wasserstoffatome an Zwischengitterplätzen des Metallgitters befinden, stimmt also mit der obigen eines idealen Gitters aus den Kernen eines einzigen Elements nicht überein. Von Bedeutung ist hier nicht die eventuelle Änderung der Magnetfeldkomponente in Richtung des äußeren Feldes  $B_0$  am Ort eines Wirtskerns, sondern die am vom Wasserstoffkern besetzten Zwischengitterplatz. Die bekannten KNIGHT-Shift-Daten verschiedener Metalle besitzen somit keine Aussagekraft bzgl. der gegebenen Problematik und konsequenterweise wären hieraus bestimmte KORRINGA-Parameter und  $T_1$ -Relaxationszeiten falsch. Eine sinnvolle Abschätzung der zu erwartenden  $T_1$ -

<sup>14</sup> „andere Protonen“ bezeichnet andere Wasserstoffkerne und nicht etwa Kernprotonen des Wirtsmetalls

Relaxationszeiten ist aber gerade in Bezug auf die technische Messbarkeit und die sich hieraus ergebende Wahl eines geeigneten Messtargets äußerst wichtig.

Es besteht jedoch die Möglichkeit, die KNIGHT-Shift-Parameter von Myonen in Metallen zu messen und diese gleich denen des Wasserstoffs anzunehmen. Diese Näherung ist dadurch zu rechtfertigen, dass ein Myon mit einem Neuntel der Protonenmasse ebenfalls schwer gegen ein Elektron ist und sich somit chemisch einem Proton ähnlich verhalten sollte.

Als KORRINGA-Rate sei im Zusammenhang der PB-NMR-Messungen von Wasserstoff in Metallen der elektronische Beitrag  $\square_{1,e}$  zur totalen Spin-Gitter-Relaxationsrate der Projektionprotonen bezeichnet, der sich aus der Wechselwirkung der magnetischen Momente dieser Protonen mit den Leitungselektronen ergibt. Obwohl aus den genannten Gründen der KORRINGA-Parameter mit den bisher bekannten Daten nicht exakt berechnet werden kann, heißt das nicht, dass die KORRINGA-Relation als solche nicht mehr gilt. Dies sei an dieser Stelle nochmals hervorgehoben und wird bei der Wahl einer geeigneten Targettemperatur von Bedeutung sein.

### 3.2.2 Magnetische Dipol-Relaxationsrate

Die magnetische Dipol-Relaxationsrate wird verursacht durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des magnetischen Moments eines Protons mit den magnetischen Momenten von Nachbarprotonen und Wirtskernen des Metalls. Sie ist gegeben durch die spektralen Dichten der zeitlich zufällig variierenden Dipolfelder und hängt maßgeblich sowohl von den LAMOR-Frequenzen der beteiligten Kerne, als auch von den atomaren Sprungraten der diffundierenden Protonen ab. Wie erwähnt, nimmt die Diffusion der Protonen und somit ihre Sprungrate mit der Temperatur zu und kann (bei nicht zu tiefen Temperaturen) durch ein ARRHENIUS-Gesetz genähert werden. Bei tiefen Temperaturen werden die Sprungraten der Protonen kleiner; die Diffusion geht zurück. Dieser als „rigid-lattice regime“ bezeichnete Bereich kommt in Form einer verbreiterten GAUSS-förmigen Resonanzlinie zum Ausdruck. Ein Anstieg der Temperatur erhöht die Mobilität der Protonen im Metallgitter und führt dazu, dass die Wasserstoffkerne auf ihrem Weg durch den Kristall die radial- und winkelabhängigen konstanten Dipolfelder der Kristallatome als zeitlich fluktuierende Felder sehen. Schließlich kommt es zu Motional Narrowing, also zu einer Verschmälerung der Resonanzlinie, die nun LORENTZ-Charakter besitzt.

An dieser Stelle werden qualitativ zwei Punkte klar. Zum einen bedeutet eine kleine Wasserstoffkonzentration eine geringe Wahrscheinlichkeit für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zweier Protonen miteinander, woraus direkt eine geringe Relaxationsrate und somit eine entsprechend lange  $T_1$ -Zeit folgt.

Zum anderen wird deutlich, dass der Beitrag der magnetischen Dipol-Relaxationsrate zur totalen Spin-Gitter-Relaxationsrate aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Diffusion bei tiefen Temperaturen mit steigender Temperatur zunächst zunimmt und bei hohen Temperaturen schließlich wieder abnimmt; er besitzt also ein Maximum. Die KORRINGA-Rate, die nicht von der Bewegung der Protonen im Metall abhängt, sollte demnach die totale Spin-Gitter-Relaxationsrate bei tiefen und sehr hohen Temperaturen bestimmen.

### 3.2.3 Sonstige Relaxationsmechanismen

Die in den vorigen Kapiteln betrachteten Relaxationsmechanismen dominieren in vielen Fällen die totale Spin-Gitter-Relaxationsrate, jedoch gibt es noch zwei weitere Beiträge, die unter bestimmten Umständen relevant sein können und deshalb an dieser Stelle zusammengestellt werden.

Zum einen existiert ein als Kreuz-Relaxation bezeichneter Mechanismus, der durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung eines Protonenspins mit einem nahegelegenen Spin eines Metallkerns mit Quadrupolmoment entsteht. Dies wird möglich, wenn die ZEEMAN-Aufspaltung des Protonenspins gleich der Summe von ZEEMAN- und Quadrupolaufspaltung des Metallkerns ist [WIP97].

Zum anderen können paramagnetische Ionen mit ihren ungepaarten Spins als Relaxationszentren fungieren, wobei durch Fluktuationen der mit den Spins verbundenen magnetischen Dipolfelder Protonen relaxiert werden können. (Der beschriebene Relaxationsmechanismus beruht analog zu dem des vorherigen Kapitels auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, trotzdem sei er aus didaktischen Gründen an dieser Stelle aufgeführt.) Selbst bei Protonen, die sich nicht in unmittelbarer Nähe eines paramagnetischen Zentrums befinden, kann es durch Spinaustausch-Prozesse mit anderen Protonen zu einer Spin-Diffusion und schließlich zur Relaxation kommen. Ist die Temperatur im Metall hoch genug, dass eine beachtliche Diffusion der Protonen stattfinden kann, so steigt die Wahrscheinlichkeit, sich einmal in der Nähe eines paramagnetischen Ions aufzuhalten stark an. Schließlich wird bei noch höheren Temperaturen die Zeit, während der es aufgrund der Nähe zu einem paramagnetischen Zentrum zu einer magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung kommen kann, durch die schnelle Bewegung der Protonen so verkürzt, dass kein relevanter Beitrag zur Relaxationsrate mehr möglich ist.

Aufgrund der hierdurch begründeten Verkürzung der  $T_1$ -Relaxationszeit werden paramagnetische Gd-Ionen in klinischen Kernspinresonanz-Anwendungen in Form von Gd-DTPA<sup>15</sup> gezielt als „positives“ Kontrastmittel (proton relaxation enhancement, PRE) eingesetzt. Die zur Relaxation führende Dipol-Dipol-Wechselwirkung besitzt eine quadratische Abhängigkeit bzgl. der beteiligten magnetischen Momente, so dass die paramagnetische Wechselwirkung eines Protons mit einem Gd-DTPA-Komplex etwa um einen Faktor  $5 \cdot 10^5$  größer ist, als die zweier Protonen miteinander. Dies führt zu einer starken Verkürzung der  $T_1$ -Zeit und einer Signalverstärkung der entsprechenden Region in einer Spin-Echo-Bildgebungssequenz [REI92] [MOR95].

Dieser in der Medizin-Physik gezielt herbeigeführte Effekt hätte für PB-NMR-Experimente, auch wenn die magnetischen Momente anderer Ionen nicht ganz so groß sind wie die des Gadolinium, verheerende Folgen. Denn bereits geringe Konzentrationen paramagnetischer Ionen würden die totale Spin-Gitter-Relaxationszeit drastisch reduzieren und eine NMR-Messung praktisch unmöglich machen.

## 3.3 Auswahl des Mess-Systems

Die grundsätzliche Problematik der Messprobenwahl besteht darin, ein Metal zu finden, bei dem sowohl die Spin-Gitter- als auch die Spin-Spin-Relaxationszeit implantierter Protonen groß genug sind, eine PB-NMR-Messung technisch möglich zu machen.

---

<sup>15</sup> DTPA = Diethylentriaminepentaacetic acid

Es muss zum einen eine  $T_1$ -Zeit gefordert werden, die nicht viel kleiner ist als 1 Sekunde. Eine ausreichend lange  $T_1$ -Zeit ist bezüglich der mit einem gegebenen polarisierten Protonenstrahl maximal zu erzielenden Magnetisierung von Bedeutung, denn nur bei hinreichend langen  $T_1$ -Zeiten kann man durch längere Strahldauern größere Magnetisierungen akkumulieren. Ist die  $T_1$ -Zeit der Protonen zu kurz, so wird sich rasch ein dynamisches Gleichgewicht einstellen, bei dem in gleichem Maße Magnetisierung im Target zerfällt, wie durch fortlaufende Bestrahlung nachgeliefert wird. Die maximal in der Probe erreichbare Protonenmagnetisierung wird also bei gegebenem Strahlstrom und Polarisationsgrad des Strahls durch die  $T_1$ -Zeit limitiert. Ist diese Magnetisierung erreicht, führt eine weitere Bestrahlung zu keiner Vergrößerung der Magnetisierung, wohl aber zu einer unnötigen Steigerung der Wasserstoffkonzentration und somit schneller zu signifikant veränderten Versuchsbedingungen.

Zum anderen sollte die Linienbreite des Resonanzsignals maximal im kHz-Bereich liegen, was eine minimale  $T_2$ -Zeit der Protonen im Metall in der Größenordnung von Millisekunden voraussetzt. Die Antiproportionalität der Resonanzlinienbreite zur  $T_2$ -Zeit ergibt sich aus der Bestimmung des Frequenzspektrums durch FOURIER-Transformation des FID, in die  $T_2$  als Zeitkonstante des exponentiellen Zerfalls direkt eingeht.

Aus den genannten Gründen wird man demnach kein Metall wählen, dessen Kerne ein elektrisches Quadrupolmoment besitzen, um den Mechanismus der Kreuz-Relaxation von vorneherein auszuschließen.

Zweitens sollte das Wirtsmetall diamagnetisch sein und die magnetischen Kernmomente so klein wie möglich, so dass die magnetische Dipol-Relaxationsrate klein und  $T_1$  entsprechend lang wird.

Die Bestimmung des genauen KORRINGA-Parameters zur Beschreibung der elektronischen Relaxation ist wegen der nicht bekannten KNIGHT-Shift-Parameter von Wasserstoff in Metallen zwar nicht exakt möglich, jedoch hat dies keine Bedeutung für die aus der KORRINGA-Relation folgende Proportionalität von KORRINGA-Rate und absoluter Temperatur. Zur Minimierung der KORRINGA-Relaxation sollten die PB-NMR-Messungen an Metallen also bei tiefer Temperatur durchgeführt werden.

Die sehr ausgeprägte Abhängigkeit des Diffusionsverhaltens der Protonen von der Metalltemperatur kommt in verschiedenen vom jeweiligen Temperaturbereich abhängigen Effekten zum Ausdruck:

Bei tiefen Temperaturen ist die Diffusion der Protonen stark unterdrückt. Somit ist die Wahrscheinlichkeit einem eventuell im Kristall enthaltenen paramagnetischen Zentrum zu begegnen geringer als bei höheren Temperaturen.

Außerdem hat eine geringere Diffusion kleinere mittlere Driftlängen zur Folge und verhindert, dass der Wasserstoff zur Metalloberfläche diffundieren kann, bevor die Messung beendet worden ist.<sup>16</sup>

Andererseits führen hohe Temperaturen zu einer ausgeprägten Diffusion der Protonen im Metall und dementsprechend zu kurzen Korrelationszeiten. Ist die Zeit, während der sich ein Proton in unmittelbarer Nähe eines Metallkerns befindet schließlich so kurz, dass die (kurzreichweitigen) magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Proton und Wirtskern vernachlässigbar werden, so wird die magnetische Dipol-Relaxationsrate ab- und die  $T_1$ -Zeit entsprechend zunehmen.

---

<sup>16</sup> vgl. Kapitel 3.3.2.

Bezüglich der Spin-Spin-Relaxationszeit haben tiefe Temperaturen zur Folge, dass durch Hemmung der Protonendiffusion die Resonanzlinie verbreitert ist (rigid-lattice regime). Bezüglich der Resonanzlinienbreite wären also wiederum hohe Temperaturen sinnvoller, da die Sprungfrequenzen der Protonen zunehmen und zu einer Mittelung über die lokalen Felder und einem daraus resultierenden Motional Narrowing der Resonanzlinie führen.

Der genaue Einfluss der Protonendiffusion auf die Relaxationszeiten ist schwer zu beschreiben. Weil jedoch eine Diffusion an die Metalloberfläche verhindert werden muss und man weiterhin annimmt, dass die KORRINGA-Relaxation die Spin-Gitter-Relaxationszeit von Wasserstoff in Metallen dominiert, liegt es nahe, bedingt durch die KORRINGA-Relation die Temperatur des Metalls zunächst möglichst tief zu wählen.

Es gilt also, den geeigneten Kompromiss der verschiedenen teilweise konträren Anforderungen an die Metalltemperatur durch Probieren zu ermitteln.

Man könnte sogar daran denken, die Probe zu heizen, anstatt sie zu kühlen, um unter Inkaufnahme einer verstärkten KORRINGA-Relaxation durch eine erhöhte Diffusion  $T_1$  und  $T_2$  effektiv zu verlängern.

### 3.3.1 Skin-Tiefe

Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem Medium hängt maßgeblich davon ab, ob es sich bei dem Medium um einen elektrischen Leiter oder einen Isolator handelt. Die Lösung der MAXWELL-Gleichungen zeigt, dass transversale Felder in einem Leiter hoher Leitfähigkeit einen komplexen Wellenvektor besitzen, woraus eine exponentiellen Dämpfung der Stromdichte bei der Ausbreitung im Leiter resultiert. Die magnetische Komponente vergrößert sich im Vergleich zur elektrischen und eilt ihr in der Phase um  $45^\circ$  nach [JAC62].

Wird ein Metall von außen mit einem elektromagnetischen Wechselfeld bestrahlt, ist die Stromdichte innerhalb des Metalls eine Funktion des Abstands zur Oberfläche. Die Tiefe  $d$ , nach der die Stromamplitude auf  $1/e$  des ursprünglichen Wertes abgefallen ist, wird als Skin- oder Eindring-Tiefe bezeichnet.

$$d = \left( \frac{\rho}{\pi \mu_0 f} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- $d$  : Skintiefe
- $\rho$  : spezifischer Widerstand
- $\mu$  : magnetische Feldkonstante
- $f$  : Frequenz der elektromagnetischen Welle

Aus diesem Grund sinkt die Skin-Tiefe z.B. von Kupfer von 2mm bei 1kHz auf nur 2  $\mu$ m bei 1 GHz [BER99].

### 3.3.2 Eindringtiefe der Protonen

Will man die bei PB-NMR-Experimenten ins Metall implantierte Magnetisierung durch Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes auslenken, so müssen sich die polarisierten

Protonen innerhalb der Skin-Tiefe befinden. Die kinetische Energie der implantierten Protonen muss also so dimensioniert sein, dass ihr BRAGG-Peak innerhalb der Skin-Tiefe liegt.

Betreibt man den supraleitenden Magneten mit einem Feld von 1,1T, so resultiert hieraus eine LAMOR-Frequenz der Magnetisierung von 47MHz. Das zur Auslenkung der Protonenmagnetisierung verwendete Hochfrequenzfeld muss diese Frequenz besitzen, für die die Skin-Tiefe in Silber  $10\mu\text{m}$  beträgt. Werden Protonen mit einer kinetischen Energie von 1,3MeV in Silber implantiert, so ergibt sich ein Tiefenprofil der Protonen, dessen Mittelwert gerade im Bereich dieser Skintiefe liegt. Hieraus folgt, dass die Implantationsenergien der Protonen unter diesen Bedingungen kleiner sein müssen, damit NMR-Experimente an ihnen möglich bleiben. Die Zyklotronanlage des ISKP ist jedoch lediglich in der Lage, Protonen auf Energien zwischen 7 und 14MeV zu beschleunigen. Einen Ausweg stellen Protonen dar, die direkt aus einer der beiden Ionenquellen stammen und ohne Nachbeschleunigung durch das Zyklotron direkt für PB-NMR-Experimente an Metallen verwendet werden. Die zu diesem Zweck gewählte Ionenquelle kann polarisierte Protonen mit kinetischen Energien zwischen 4 und 10keV bereitzustellen und ist Thema des nächsten Kapitels.

Im folgenden sind einige mit TRIM<sup>17</sup> berechnete MONTE-CARLO-Simulationen von Tiefenprofilen dargestellt, die bei einer Implantation von Protonen in Silber zu erwarten sind. Die kinetischen Energien decken exemplarisch den Bereich ab, aus dem mittels der Ionenquelle (ohne Nachbeschleunigung) Protonen bereitgestellt werden können.

---

<sup>17</sup>Programm zur Simulation von Strahlungsereignissen auf der Grundlage der Ziegler-Tabellen xx

## Implantierung von Protonen in Silber

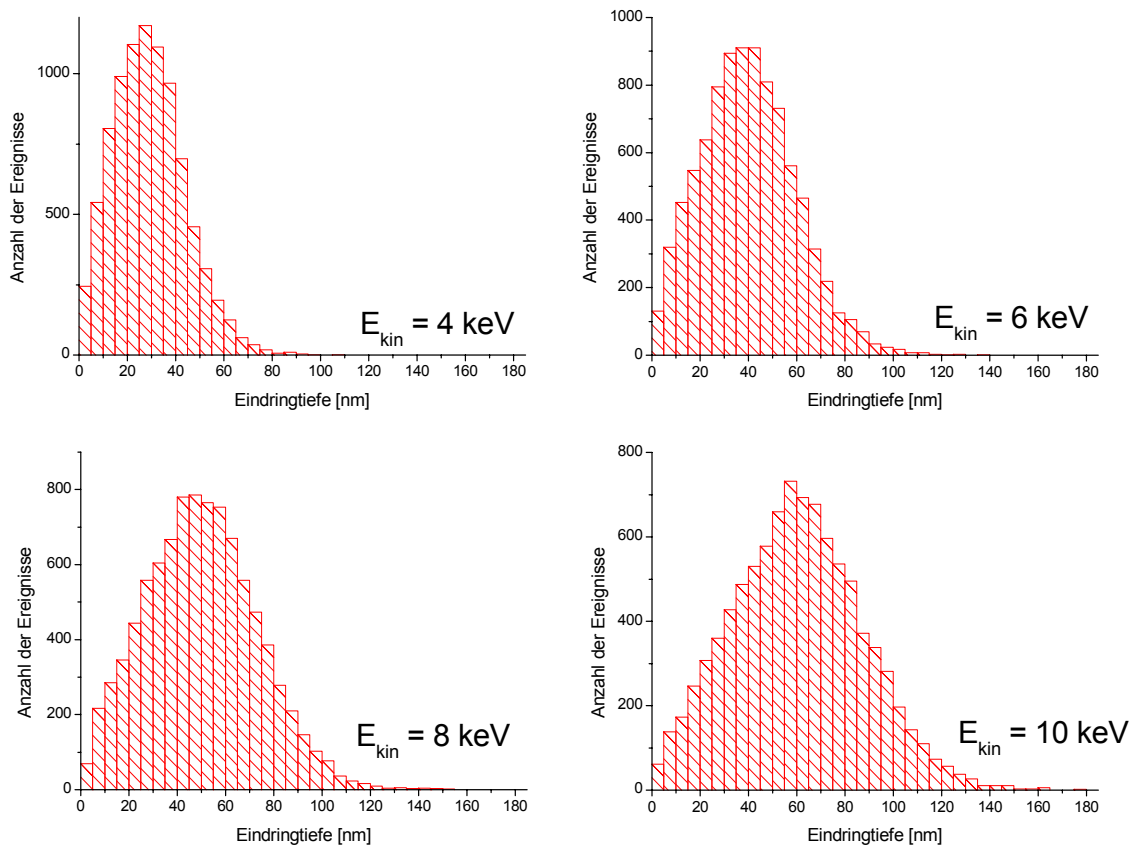


Abbildung 12: Mittlere Eindringtiefen von Protonen in Silber in Abhängigkeit der Implantierungsenergie

Die Polarisierete Ionenquelle ist also geeignet, Protonen mit kinetischen Energien bereit zu stellen, so dass die Protonen auch nach der Implantierung einem entsprechenden Hochfrequenzfeld noch zugänglich sind. Jedoch zeigen die obigen Simulationen auch, dass die Reichweiten solch niederenergetischer Wasserstoffkerne in Silber kleiner als 200nm sind, und die Protonen somit nicht weiter als in die oberflächennahen Schichten vordringen können. Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Silber liegt bei 300 K in der Größenordnung von  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Aus der Aktivierungsenergie von 0,2eV und der Annahme, dass die Diffusion nach einem ARRHENIUS-Gesetz bei tieferen Temperaturen exponentiell weiter abnehmen sollte, ergibt sich für eine Silbertemperatur von 200K und einer exemplarischen Zeitdauer von 1s bereits eine mittlere Driftstrecke im Bereich von wenigen Nanometern. Somit kann bei entsprechend niedrigen Metalltemperaturen trotzdem davon ausgegangen werden, dass die Implantationstiefe größer ist, als die Driftstrecke, welche die Protonen durch Diffusion im Rahmen der Messdauer zurücklegen können. Die polarisierten Protonen werden sich also zum Zeitpunkt einer Messung im Silbertarget befinden und nicht etwa an seiner Oberfläche.

### 3.3.3 Metalle und Halbleiter

Die Tatsache, dass im Rahmen des Hochenergie-Experiments bereits PB-NMR-Messungen in Silizium durchgeführt wurden, hat dazu geführt, auch beim Niederenergieexperiment Halbleiter als Targetmaterial zu benutzen. Auf diese Weise kann die Messapparatur getestet und optimiert werden, bevor sie schließlich zur Metallforschung eingesetzt werden kann.

Es wurden einige Metalle ausgewählt, die am wahrscheinlichsten für eine erste PB-NMR-Messung an Protonen in Metallen geeignet scheinen. Ihre Eigenschaften sind (zusammen mit denen von Wasserstoff, Silizium und Kalzium) in folgender Tabelle zusammengestellt:

Element	Massenzahl	natürl. Häufigkeit [%]	Spin	magn. Moment [Kernmagneton]	elektr. Quadrupolmoment [barn] bzw. [ $10^{-24}\text{cm}^2$ ]
H	1	99,99	1/2	+2,793	0
Si	28	95,30	0	0	0
Si	29	4,70	1/2	-0,555	0
Pd					
Pd	105	22,23	5/2	-0,639	0????
Ag	107	51,82	1/2	-0,113	0
Ag	109	48,18	1/2	-0,130	0
Au	197	100	3/2	+0,143	0,59

Tabelle 1: Systemparameter [HAN83], [SCA97] xx



## 4. Erzeugung des polarisierten Strahls

Die NMR-Messungen an in Festkörper implantierten polarisierten Protonen wurden am Isochron-Zyklotron des Instituts für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn durchgeführt<sup>18</sup>. Die folgende Abbildung zeigt die verwendete Anlage

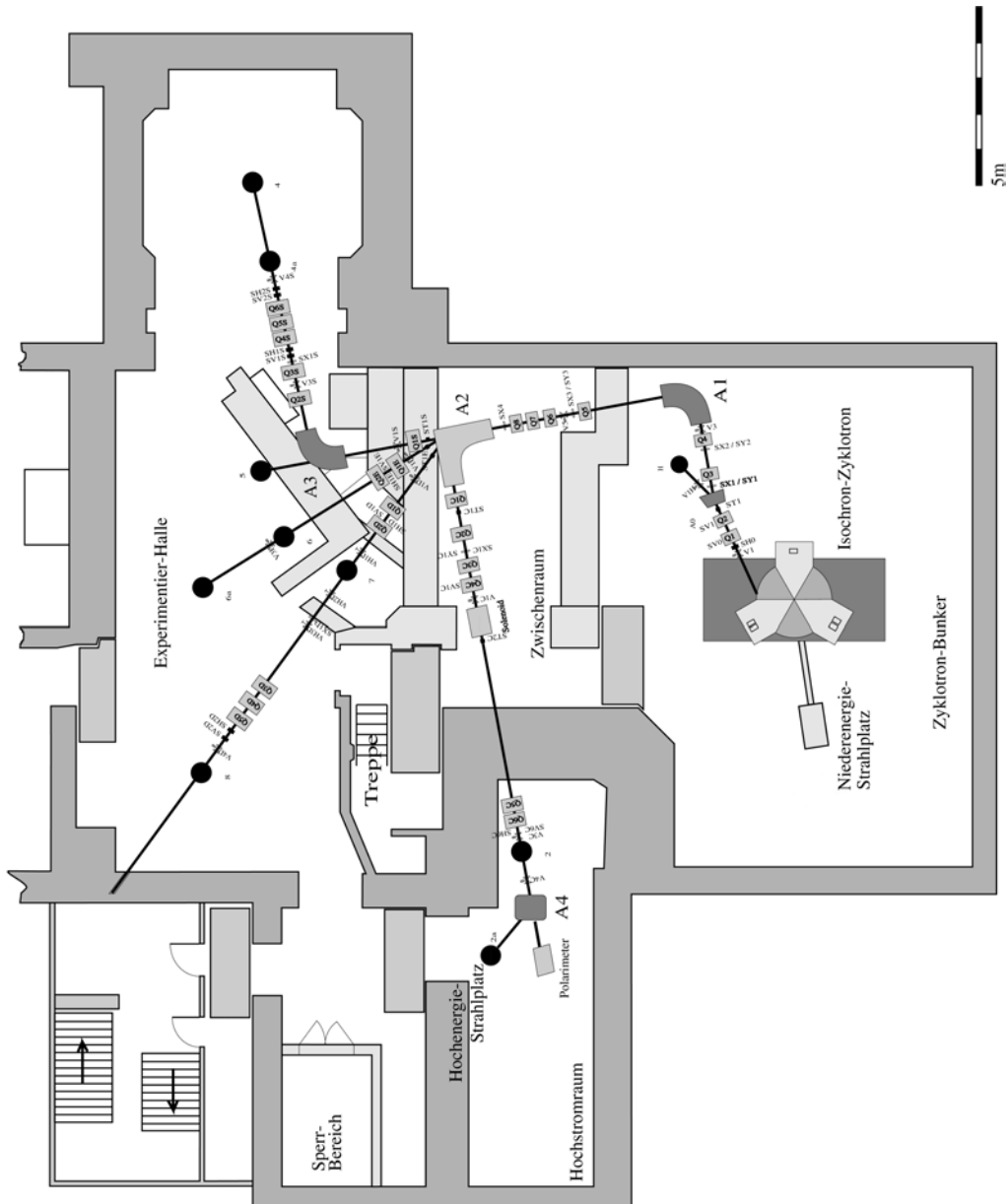


Abbildung 13: Grundriss der Beschleunigeranlage des ISKP<sup>1</sup> mit Isochron-Zyklotron, Hoch- und Niederenergiestrahlsplatz

<sup>18</sup> <http://www.zyklotron.iskp.uni-bonn.de/>

## 4.1 Polarisierte Ionenquelle

Die Protonen mit ungleich verteilten Spinzuständen werden in der Polarisierten Ionenquelle „erzeugt“, die sich unter dem Zyklotronmagneten befindet und durch eine mit der entsprechenden Strahloptik versehene Vakuumanlage auf die Messprobe im NMR-Magneten geschossen. Die Quelle besteht aus mehreren Komponenten, die im folgenden erläutert werden.

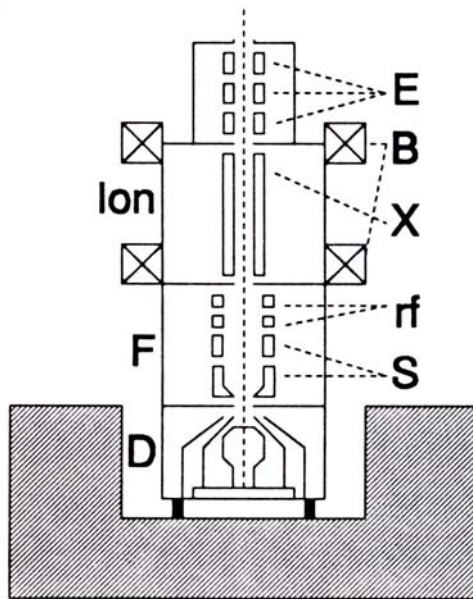


Abbildung 14: Polarisierte Quelle

Atomstrahl mit Dissoziierer (D), Sechspolraum (F), Sechspole (S) und HF-Übergangseinheiten (rf); ECR-Ionisierer (Ion) mit axialen Feldspulen (B), Sechspol (X) und den Extraktionselektroden (E) [Scm91]

### 4.1.1 Dissoziierer

Zunächst wird mittels einer durch Hochfrequenzeinstrahlung unterhaltenen Gasentladung molekularer Wasserstoff zu atomarem Wasserstoff dissoziiert. Aufgrund des beschränkten Wirkungsgrades dieses Prozesses und eventueller Rekombinationen verlässt ein Strahl den Dissoziierer, der noch mindestens 20% Wasserstoffmoleküle enthält.

6-Pol-Magnete sind in der Lage neutrale Atome zu fokussieren, deren Elektronenspins parallel zum Magnetfeld stehen. Dies macht man sich in Verbindung mit mehreren Blenden zu Nutze, um den atomaren Anteil mit  $m_j = +\frac{1}{2}$  aus dem Dissoziiererstrahl zu selektieren. Nur Atome, deren Elektronenspinprojektionen diese Bedingung erfüllen, können aufgrund der Fokussierung das Blendensystem passieren, während der weitaus größte Anteil der nichtfokussierten Atome und Moleküle den kleinen Raumwinkel des Blendensystems nicht trifft. Man erhält somit einen Strahl von neutralen Wasserstoffatomen mit einer Elektronenspinpolarisation; die Kernspins sind an dieser Stelle noch unpolarisiert.

### 4.1.2 Erzeugung der Kernspinpolarisation

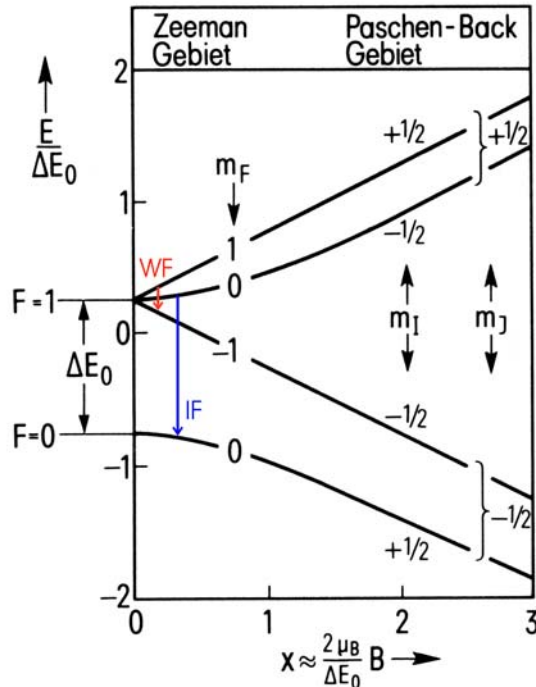


Abbildung 15: Feldabhängigkeit der Hyperfeinstrukturaufspaltung von Wasserstoff im schwachen und starken Magnetfeld (ZEEMAN-/PASCH-BACK-Gebiet). Der WF-Übergang führt auf eine magnetische Quantenzahl des Kerns  $m_I = -1/2$ , der IF-Übergang auf  $m_I = +1/2$  [MAY94].

Betrachtet man die Energieaufspaltung der verschiedenen Spinzustände des Wasserstoffs ( $I=1/2$ ,  $J=1/2$ ) in Anhängigkeit von der magnetischen Induktion und die Auswahlregeln für mögliche Strahlungsübergänge, so ergeben sich zwei Möglichkeiten, die gewünschte Kernpolarisation zu erzeugen. Einerseits kann im Bereich der äquidistanten ZEEMAN-Aufspaltung bei einem schwachen Feld (weak field, WF) senkrecht zur Strahlrichtung eine entsprechende Hochfrequenz eingestrahlt werden, so dass die beiden möglichen Übergänge mit  $\Delta F=0$  und  $\Delta m_F=-1$  induziert werden. Die andere Möglichkeit besteht darin, bei einer mittleren Feldstärke (intermediate field, IF) in Strahlrichtung durch entsprechende Hochfrequenz-Einstrahlung den Übergang  $\Delta F=-1$ ,  $\Delta m_F=0$  zu ermöglichen. In jedem Fall entsteht ein weiterführender Strahl von Wasserstoffatomen mit einer definierten Spinpolarisation der Kerne.

### 4.1.3 ECR-Ionisierer

Die Elektronen der Wasserstoffatome werden im ECR-Ionisierer (Electron Cyclotron Resonance) durch Mikrowellenfelder (2,5GHz, 40W) unter Ausnutzung der Elektron-Zyklotron-Resonanz stark beschleunigt, während sie von einem statischen Magnetfeld auf Zyklotronbahnen gehalten werden. Durch geeignete Extraktionselektroden werden die Protonen aus dem erzeugten Plasma abgezogen, so dass letztlich polarisierte Protonen die Anlage verlassen.

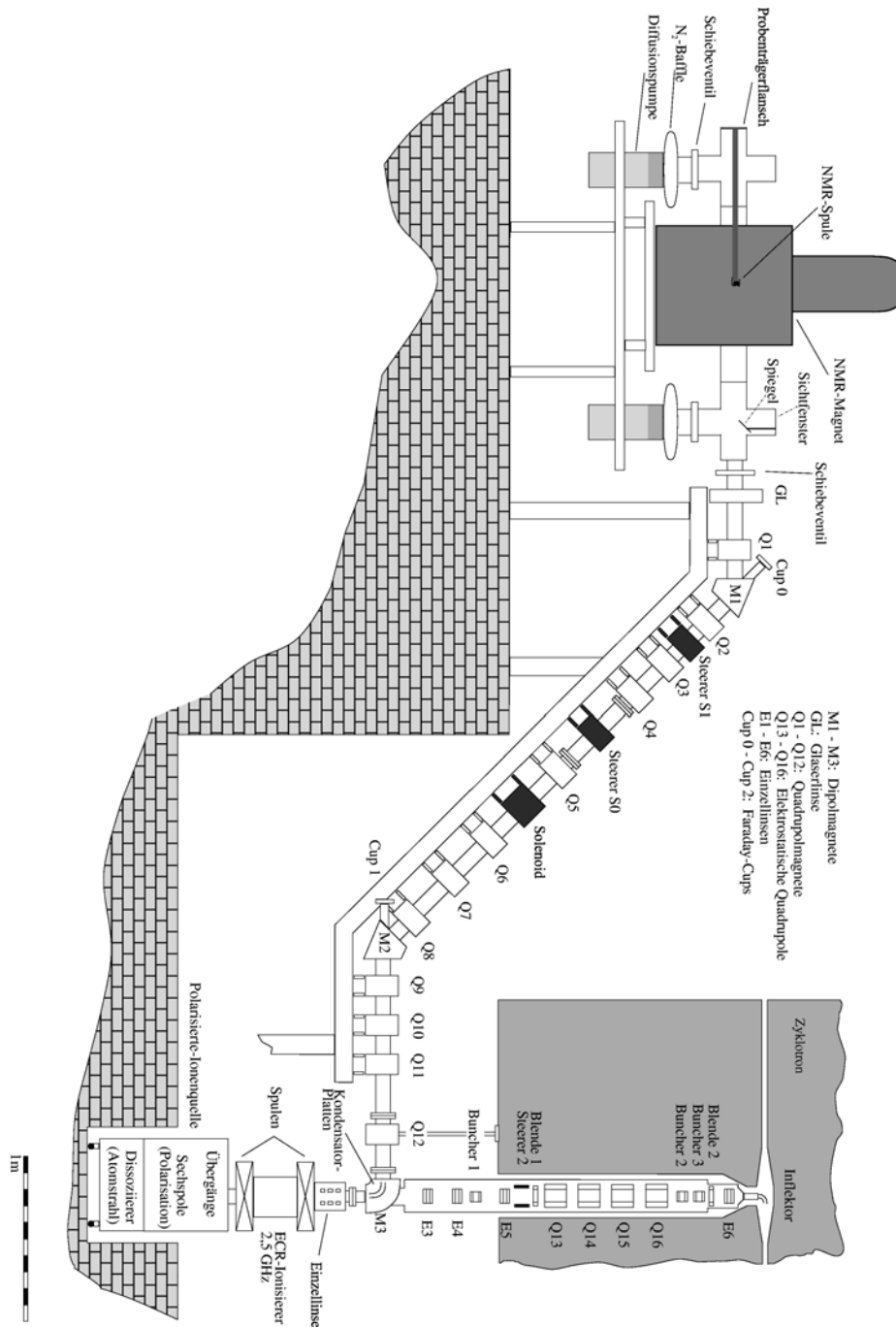
Die Polarisierte Ionenquelle ist auf diese Weise in der Lage, Protonen mit Energien zwischen 4 und 10keV und einem Polarisationsgrad von bis zu 60% zu erzeugen.<sup>19</sup>

Der Polarisationsgrad der Protonen kann aus der Asymmetrie des Streuquerschnitts bei elastischer Streuung an den Atomen einer dünnen Folie ( $300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) aus natürlichem Kohlenstoff bestimmt werden [OHL73].

<sup>19</sup> Als Polarisationsgrad bezeichnet man das Besetzungszahlverhältnis von Spinzuständen bezogen auf die Gesamtanzahl der betrachteten Teilchen. Ein Polarisationsgrad von 60% bei einem System mit zwei möglichen Spineinstellungen bedeutet somit, dass viermal (!) so viele Spins in die eine Richtung stehen wie in die andere.

## 4.2 Strahlengang

Abbildung 16: Strahlführung und Strahlplatz des Niederenergie-Experiments



Für den normalen Betrieb des Isochron-Zyklotrons stehen zwei Ionenquellen zur Verfügung, von denen wahlweise die eine oder die andere benutzt werden kann. Die zweite, obere Ionenquelle ist in der Abbildung nicht enthalten, weil an ihrer Stelle bei PB-NMR-Experimenten mit niederenergetischen Protonen der NMR-Magnet steht. Der Strahlengang ist also im Vergleich zu dem des normalen Zyklotronbetriebs umgedreht,

wobei die Strahloptik bis auf wenige Modifikationen unverändert bleibt. Aus diesem Grund passiert der Protonenstrahl die verschiedenen Ablenkmagnete, Quadrupollinsen und Steerer in Richtung abwärts laufender Nummerierung.

Ziel der Strahlführung ist es, mittels geeigneter elektrostatischer und magnetischer Felder den polarisierten Protonenstrahl mit unveränderter Energie möglichst verlustfrei auf das Target zu lenken und dabei die Spinpolarisation so mitzudrehen, dass ihre Richtung beim Auftreffen auf die Messprobe wieder in bzw. entgegen der Flugrichtung steht. Dies hat zur Folge, dass die ins Metall implantierte Magnetisierung in bzw. entgegengesetzt zum Hauptmagnetfeld  $\vec{B}_0$  zeigt, analog zur BOLTZMANN-Magnetisierung bei ‚herkömmlichen‘ NMR-Experimenten.

Der komplette Strahlweg der polarisierten Protonen liegt in der Ebene des Schnittes durch die Anlage und beginnt mit ihrer Bereitstellung durch die ECR-Ionenquelle. Die aus dem ECR-Ionisierer kommenden Protonen fliegen zunächst senkrecht nach oben, wobei ihre Spinrichtung entsprechend des bei der Erzeugung der Spinpolarisation gewählten Übergangs in Flugrichtung bzw. entgegengesetzt zur Flugrichtung steht.

Eine elektrostatische Linse direkt über dem Ionisierer sorgt dafür, dass die Emittanz des Protonenstrahls verringert wird und sich die Protonen der Sollbahn annähern [DAR75].

Der Magnet M3 lenkt die Protonen in die Waagerechte ab. Gleichzeitig führt das senkrecht zur Magnetisierung stehende Magnetfeld zu einer Präzession der Protonenspins um die Magnetfeldrichtung und somit zu einer Drehung der Magnetisierung in der Schnittebene, die aufgrund des von 2 verschiedenen g-Faktors des Protons von  $90^\circ$  abweicht. Durch Einbau zweier gebogener Kondensatorplatten in den Magneten M3 ist es möglich, die Ablenkung des Protonenstrahls teilweise elektrostatisch durchzuführen. Das zur kompletten Ablenkung um  $90^\circ$  nötige Potential ergibt sich durch Lösung der LAPLACE-Gleichung unter Berücksichtigung des speziellen Radienverhältnisses der Kondensatorplatten und einer angenommenen Protonenenergie von 7keV zu 4kV [DEM95]. Für eine Kombination der beiden senkrecht zur Flugrichtung stehenden elektrischen und magnetischen Felder resultiert aus der THOMAS-Gleichung, dass bei einer  $90^\circ$ -Ablenkung des Protonenstrahls, die zu 64% elektrischen und zu 36% magnetischen Ursprungs ist, die Magnetisierung auf die Strahlachse mitgedreht wird [SCI00], [JAC62].

Nachdem die Protonen die Quadrupollinse Q12 und das anschließende symmetrische Triplet Q11, Q10 und Q9 passiert haben, werden sie durch den Magneten M2 so abgelenkt, dass sie die schräge Rampe hinauf fliegen. Auf ihr befinden sich zwei weitere symmetrische Quadrupol-Triplets (Q8,Q7,Q6; Q4,Q3,Q2) und eine weitere Einzellinse (Q5), sowie zwei Steerer (S0, S1).

Ein Quadrupolsinglett, d.h. ein einzelner Quadrupolmagnet wirkt in einer Ebene fokussierend und in der dazu senkrechten Ebene defokussierend, wodurch Manipulationen an der Phasenraumverteilung des Strahls möglich werden. Das einfachste doppeltfokussierende System besteht aus einer Kombination zweier solcher Quadrupolmagnete mit entgegengesetzten Polungen. Die entlang der Rampe realisierten Quadrupoltripletts lassen sich jeweils als Kombination zweier solcher entgegengesetzt gepolter Dupletts verstehen. Sie besitzen fokussierenden Charakter wie auch die Glaserlinse, die einen Spezialfall einer Polschuhlinse darstellt. Die Umlenkmagnete M1 bis M3 und die Steerer S0 und S1 hingegen dienen zur direkten Strahlführung [HIN97].

Nachdem der Strahl den Umlenkmagneten M2 verlassen hat, wird die Flugrichtung aus den genannten Gründen nicht mehr mit der Spinrichtung übereinstimmen. Dies ist an

dieser Stelle prinzipiell kein Problem, denn aufgrund der Symmetrie der weiteren Strahloptik sollte sich der Effekt am Umlenker M1 wieder wegheben. Im realen Betrieb kann der auftretende Winkel zwischen Polarisation und Strahlrichtung jedoch sehr wohl zum Problem werden, denn das Streufeld des NMR-Magneten besitzt eine Longitudinalkomponente entlang dieser Schräge, die zu einer nicht definierten Präzession der Polarisation führen kann. Aus diesem Grund wurde zwischen den Quadrupollinsen Q5 und Q6 ein mit Wasser gekühlter Solenoid um das Strahlrohr herum angebracht, mit dem die Polarisation (im Idealfall ohne Einfluss auf die kinetische Energie und die Richtung der Protonen) gezielt gedreht werden kann. Die Windungszahl ist bei dem entsprechenden maximalen Magnetstrom so bemessen, dass eine Präzession um  $\pm 90^\circ$  erzwungen und somit jede beliebige Präzession aufgrund äußerer Felder ausgeglichen werden kann.<sup>20</sup>

Schließlich verlässt der Strahl den Umlenkmagneten M1 waagrecht, passiert eine weitere Quadrupollinse (Q1) sowie die Glaserlinse (GL) bis er schließlich durch das Streufeld des supraleitenden NMR-Magneten nochmalig fokussiert auf das Target in der Mess-Spule trifft.

---

<sup>20</sup> vgl. Kapitel 7.2

## 5. Experimenteller Aufbau der NMR-Anlage

Die NMR-Anlage als solche lässt sich thematisch in drei Abschnitte teilen, die im folgenden dargestellt werden.

### 5.1 Vakuumsystem

Eine Reflexion des Vakuumsystems beim Hochenergie-Experiment lässt die Notwendigkeit für einen grundlegend geänderten Aufbau zum Zeck von Niederenergie-PB-NMR-Experimenten an Metallen schnell augenscheinlich werden.

Der Vakuumbereich beim Hochenergie-Experiment endet kurz vor der NMR-Spule durch Abschluss des noch in den Magneten hineinragenden Strahlrohrs mit einer 10  $\mu$ m dicken Aluminiumfolie als Austrittsfenster. Die im Zyklotronmagneten auf 14,5 MeV beschleunigten polarisierten Protonen werden durch diese Folie hindurchgeschossen, fliegen einige Millimeter unter Atmosphärendruck, bis sich schließlich durch die NMR-Spule und zwei ineinander gesteckte Quarzglasröhrchen hindurch in die jeweilige Flüssigkeit implantiert werden [SCÜ99] [SCI00].

Die für PB-NMR-Experimente an Metallen verwendeten Protonen besitzen hingegen kinetische Energien im Bereich weniger keV. Solch ein Protonenstrahl würde bereits in besagtem Aluminiumfenster komplett absorbiert werden und selbst die Reichweite in Luft beträgt unter Atmosphärendruck weniger als 1mm. Dies bedeutet, dass der Strahl das Vakuum nicht verlassen darf und demzufolge die Probe samt NMR-Spule in den Vakuumbereich verlagert werden müssen.

Zu diesem Zweck ist der reguläre hinter der Glaserlinse (GL) endende Strahlweg mit einem Kreuzstück, einem durch den homogenem Feldbereich des supraleitenden Magneten hindurchgehenden Strahlrohr und einem weiteren Kreuzstück hinter dem Magneten verlängert worden. Unter den Kreuzstücken sind Diffusionspumpen angeschlossen, denen jeweils eine Drehschieberpumpe zur Unterschreitung des kritischen Vorvakuumdrucks vorgeschaltet wird.<sup>21</sup> Das dem Strahl zugewandte Kreuzstück wird von oben mit einem Flansch abgeschlossen, der die Möglichkeit besitzt, mittels einer daran angeschlossenen Glühbirne das Strahlrohr im Magneten zu beleuchten. Außerdem kann an der Innenseite des Flanschs ein schräg gestellter Spiegel angebracht werden, der durch ein Fenster im Flansch von außen die direkte Einsicht ins Strahlrohr ermöglicht. Der obere Abschluss des Kreuzstückes auf der strahlabgewandten Seite beinhaltet u.a. zwei Vakuummessgeräte, ein Wärmeleitungsvakuummeter (PIRANI) für den Grob- und Feinvakuumbereich bis  $10^{-3}$  mbar und ein PENNING-Vakuummeter für den Hochvakuumbereich bis  $10^{-7}$  mbar. Die strahlabgewandte Öffnung des Kreuzstücks wird benutzt, um den Probenträger in den Vakuumbereich einzuführen. Der hintere Teil dieses Probenträgers besteht aus einem Flansch, der das Vakuumsystem abschließt.

Mit dieser Anordnung kann der Bereich bis zum Schiebeventil, dass die Rampe mit der NMR-Anlage verbindet, innerhalb weniger Minuten auf unter  $10^{-5}$  mbar evakuiert werden.

---

<sup>21</sup> entsprechende Grundlagen der Vakuumtechnik befinden sich in [WUT82]

## 5.2 Supraleitender Magnet

Das Herzstück des Magneten besteht aus einem HELMHOLTZ-Spulenpaar, dessen Windungen aus supraleitenden Niob-Titan-Drähten gewickelt sind. Die Spulen werden zur Erlangung des supraleitenden Zustands mit flüssigem Helium bis unter ihre Sprungtemperatur abgekühlt. Die Anordnung befindet sich zu diesem Zweck komplett in einem Helium-Kryostaten, der durch einen Vakuumbereich, einen Strahlungsschild der Temperatur flüssigen Stickstoffs und einen weiteren Vakuumbereich thermisch gegen die Umgebung abgeschirmt ist. In diesen beiden gegeneinander offenen Isoliervakua herrscht ein Druck im Bereich von  $10^{-6}$  mbar, so dass ein Wärmeaustausch durch Konvektion praktisch ausgeschlossen ist; ein möglicher Wärmeaustausch durch Wärmestrahlung wird mittels einer zusätzlichen Kapselung der beiden Tanks mit reflektierenden Folien (Superisolation) drastisch reduziert. Der Sinn des Stickstofftanks ergibt sich aus einer Betrachtung des STEFAN-BOLTZMANN-Gesetzes, das die spezifische Ausstrahlung eines schwarzen Körpers, d.h. der Energie, die seine Oberfläche in alle Richtungen abstrahlt, in Abhängigkeit der absoluten Temperatur darstellt. Aus der Proportionalität der spezifischen Ausstrahlung zur vierten Potenz der Temperatur folgt, dass der Heliumtank letztlich nur noch einen Anteil im Subprozentbereich im Vergleich zu der Wärmestrahlungsenergie aufnehmen muss, die von der äußersten auf Raumtemperatur befindlichen Hülle des Magneten abgestrahlt wird. Schließlich bedingt somit der weitaus niedrigere Preis für flüssigen Stickstoff im Vergleich zum dem des flüssigen Heliums die Anordnung.

Das Strahlrohr ist durch eine horizontale kreisrunde Aussparung hindurch direkt in die HELMHOLTZ-Spulen geschoben, so dass Target und Mess-Spule genau in die Mitte des HELMHOLTZ-Spulenpaares und somit in den Bereich größter Magnetfeldhomogenität platziert werden können. Das Strahlrohr ist von außen mit 8 Shim-Spulen umgeben, die derart gewickelt sind, dass sie eventuelle Feldgradienten erster und zweiter Ordnung ausgleichen können (drei für Gradienten in x-,y-,z-Richtung und fünf weitere entsprechend der Kugelflächenfunktionen mit  $l=2$ ). Die optimalen Ströme werden durch ein modifiziertes Simplex-Verfahren ermittelt [SCI00].



## 6. Probenträger

### 6.1 Anforderungen und Überblick

Die Betrachtungen des 3. Kapitels verlangen bei der Konstruktion der Messapparatur die Umsetzung ganz bestimmter Charakteristika, die zu einer Reihe konkreter Anforderungen an den als Probenträger bezeichneten Einschub ins Vakuumsystem führen.

Primär muss der Probenträger natürlich in der Lage sein, das jeweilige Mess-Target am Ort größter Magnetfeldhomogenität des supraleitenden Magneten zu positionieren und NMR-Messungen an einer in die Probe implantierbaren Magnetisierung durchzuführen. Des weiteren soll ein Maß für die Abstimmung des benutzten Schwingkreises vorhanden sein, um ihn im eingebauten Zustand des Probenträgers optimieren zu können.

Es muss möglich sein, das Target bis auf wenige Kelvin abzukühlen bzw. wieder auf Raumtemperatur aufzuwärmen und die aktuellen Temperaturen zu messen.

Ein Probenwechsel soll in vertretbarer Zeit möglich sein. Hierzu zählen primär das Aufwärmen des Probenträgers auf Raumtemperatur, der Austausch des Targets, die anschließende Evakuierung des Vakuumsystems, sowie das Abkühlen des neuen Targets.

Zur Justage des polarisierten Protonenstrahls auf das Mess-Target soll ein Maß für Abweichungen von der optimalen Strahlposition zur Verfügung stehen.

Schließlich müssen im eingebauten Zustand des Probenträgers wenige  $\text{mm}^3$  normalen Wassers ( $\text{H}_2\text{O}$ ) in die Mess-Spule eingebracht werden können, um Referenzmessungen zur Optimierung der Shim-Ströme und zur Bestimmung der aktuellen Schwingkreis-Charakteristika durchzuführen. Dieses Wasser soll anschließend ohne einen Ausbau des Probenträgers wieder aus der Spule zu entfernen sein.

Die Realisierung eines Aufbaus, der all den genannten Charakteristika genügt, hat schließlich zu dem Probenträger geführt, der im Anschluss ausführlich beschrieben wird. Die folgende Skizze zeigt den prinzipiellen Aufbau des Probenträgers; seine Position im NMR-Magneten ist in der Abbildung des Niederenergie-Strahlplatzes ersichtlich.



Abbildung 17: Schematische Darstellung des Probenträgers

Das Target und die das Target umgebende Mess-Spule befinden sich im vorderen Teil des Probenträgers (rechts). Die speziellen Bauteile und Komponenten in ihrer direkten Umgebung erfüllen die obige Anforderungen und sind Gegenstand der nächsten Kapitel. Der Vorderbau ist über einen Messingstab starr mit einem Flansch verbunden, der das Vakuumsystem nach hinten abschließt. Die Länge dieser Stange ist dabei so bemessen, dass sich die Spule nach Einbringen des Probenträgers ins Strahlrohr automatisch in der Mitte des HELMHOLTZ-Spulenpaares und somit im homogenen Feldbereich befindet. An dieser Stange sind die verschiedenen Zu- und Ableitungen der Komponenten aus dem Bereich der Mess-Spule angebracht, die mittels entsprechender vakuumdichter Durchführungen im Flansch den Vakuumbereich verlassen.

## 6.2 Kryosystem

### 6.2.1 Kühlung

Die aus den verschiedenen Materialien bestehenden Metalltargets sind 35 bis 40 mm lang, genau 4 mm breit und mehrere  $\mu\text{m}$  dick. Sie werden von oben in die Mess-Spule eingebracht und dann oben und unten mittels Exzenter-Klemmvorrichtungen durch jeweils zwei Bügel festgehalten.<sup>22</sup> Beide Klemmvorrichtungen sind auf einer rechteckigen Halterung montiert, die wie die Bügel aus dem sehr gut Wärme leitenden Kupfer besteht.<sup>23</sup>

<sup>22</sup> Die Exzenter-Klemmvorrichtungen sind in den folgenden Abbildungen der besseren Übersichtlichkeit halber durch Schrauben ersetzt

<sup>23</sup> Die Wärmeleitfähigkeit beträgt für Kupfer (zwischen 0°C und 100°C) 395J/msK [FR190]

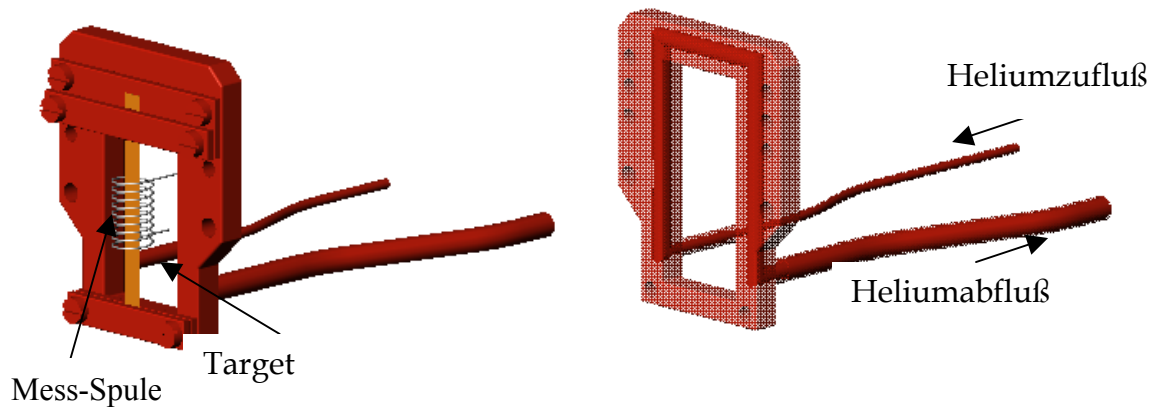


Abbildung 18: mit Helium gekühlte Targethalterung

Zur Kühlung der Targethalterung und damit des Targets selbst lässt man flüssiges Helium durch einen Kanal in der Halterung fließen. Die Erzeugung eines Unterdrucks von wenigen Hundert Millibar im Abfluss größeren Querschnitts erzwingt eine Verwirbelung am Übergang der verschiedenen Querschnitte, sowie ein Sieden des flüssigen Heliums. Die durch die CLAUDIUS-CLAPEYRON-Gleichung gegebene Verdampfungswärme kühlt schließlich den Rahmen.

Positionierte man das an seinen beiden Enden fixierte Target direkt im Strahlrohr, so würde Wärmestrahlung, die von der Innenwand des sich auf Raumtemperatur befindenden Strahlrohrs kommt, das Target aufwärmen. Aus diesem Grund ist die komplette Targethalterung zum Schutz vor Wärmestrahlung durch ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Kupfergehäuse als Strahlungsschild gekapselt. Es besteht kein Kontakt der Targethalterung zum Gehäuse, so dass beide Bereiche thermisch voneinander getrennt sind. An dieser Stelle sei nochmals explizit auf das STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz, sowie die aus dem sehr kleinen Targetquerschnitt resultierende kleine absolute Wärmeleitfähigkeit des Messstreifens selbst hingewiesen. Wärmeleitung durch Gase bei Drücken unter  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  mbar vernachlässigt werden. Die vom Protonenstrahl selbst im Metall deponierte Leistung ist von der Größenordnung weniger mW und kann somit zu einer Erwärmung des Targets, die 1 bis  $2^\circ\text{K}$  jedoch nicht überschreitet.

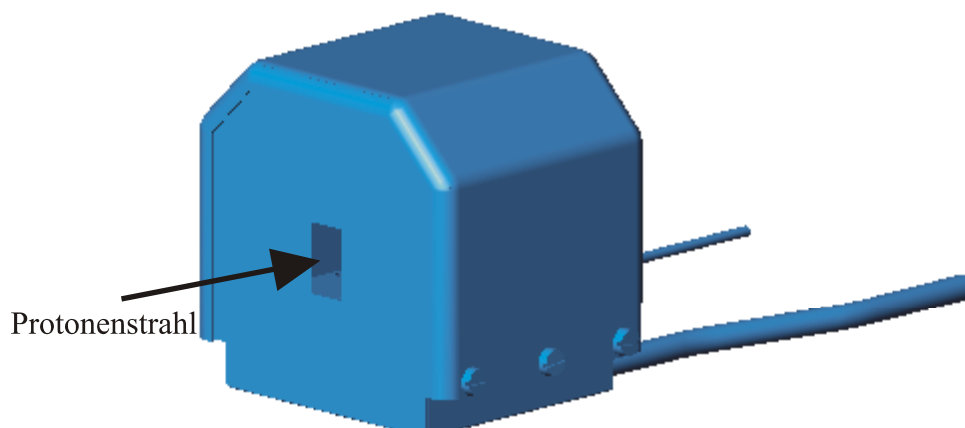


Abbildung 19: mit Stickstoff gekühltes Gehäuse als Strahlungsschild

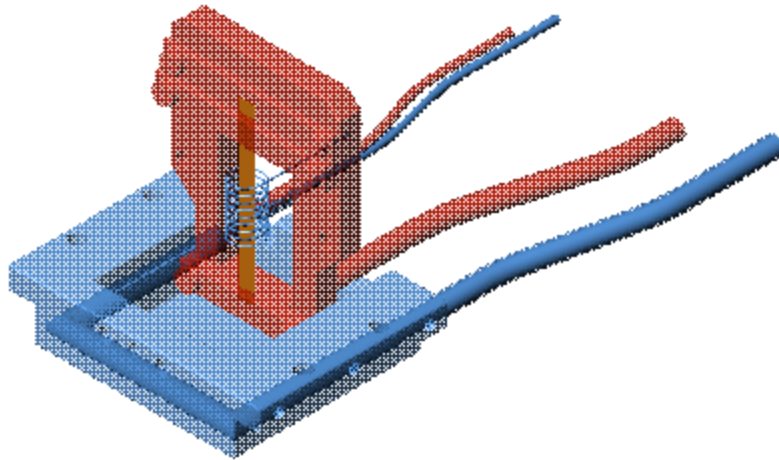


Abbildung 20: Grundrahmen des mit Stickstoff gekühlten Gehäuses (blau) mit darin enthaltener Helium gekühlter Targethalterung (rot) samt Messprobe (orange)

Der Strahlungsschild bringt bezüglich der Qualität des Vakuumsystems noch einen weiteren Vorteil mit sich.

Im betrachteten Aufbau werden zwei Diffusionspumpen dazu verwendet, das Vakuumsystem zu evakuieren. Selbst durch geeignete Dampfsperren (Baffles) ist es bei solchen Pumpen nicht zu vermeiden, dass eine gewisse Anzahl der Ölmoleküle des hochmolekularen Treibmittels entgegen der Pumprichtung nach oben in den Vakuumbereich gelangt. Schießt man den Protonenstrahl direkt auf das Target ohne dieses mit einem Stickstoff gekühlten Gehäuse zu kapseln, so kann es zum cracken<sup>24</sup> targetnaher Ölmoleküle kommen, deren Crack-Produkte sich auf dem Target niederschlagen und es so unbrauchbar machen. Auf der Targetoberfläche adsorbierten Ölmolekülen könnte das gleiche widerfahren. Das Gehäuse wirkt hingegen als Kryopumpe, auf dessen Oberfläche Gase als feste Phase mit entsprechend niedrigem Dampfdruck kondensieren können. Dadurch, dass die Dampfdrücke von Wasser, Kohlendioxid und höheren Kohlenwasserstoffen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bereits Werte unter  $10^{-9}$  mbar erreichen [WUT82], wird die obige Problematik durch diesen Aufbau vermieden.

---

<sup>24</sup> (engl.) ,cracken' = spalten

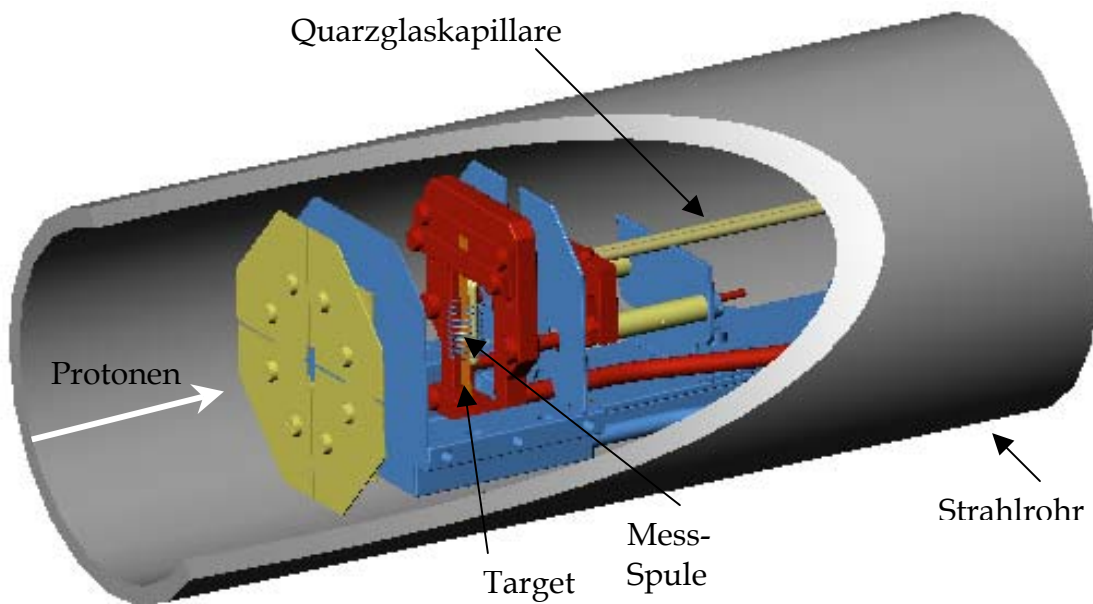


Abbildung 21: Proben­träger (ohne Deckel des Strahlungsschildes) im Strahlrohr. Bauteile mit einer Temperatur gleich der des flüssigen Stickstoffs sind blau dargestellt, solche mit einer Temperatur gleich der des flüssigen Heliums rot. Gelbe Teile besitzen eine nicht definierte Temperatur. (zur Quarzglaskapillare vgl. Kapitel 6.4.3.)

## 6.2.2 Heizung

Durch die im vorherigen Kapitel beschriebenen Kühlmechanismen ist man in der Lage, die Targethalterung samt Target und den Strahlungsschild nahezu auf die Siedetemperaturen von flüssigem Helium bzw. flüssigem Stickstoff abzukühlen.

Ein Belüften des Vakuumsystems im Zustand eines kalten Proben­trägers z.B. zum Zweck eines Probenwechsels würde zur Kondensation von Luftfeuchtigkeit auf den kalten Oberflächen und zu einer starken Reifbildung führen. Dies kann verhindert werden, indem der Proben­träger auf Raumtemperatur gebracht wird, bevor das Vakuumsystem belüftet wird. Dies wird von zwei 10 Watt Heizwiderständen geleistet, die an den verschiedenen Temperaturbereichen angebracht sind. Eine direkte Temperaturregulierung, d.h. ein Einstellen einer bestimmten Temperatur ungleich den Siedetemperaturen von Wasserstoff und Stickstoff ist in begrenztem Maße ebenfalls möglich.

Die Heizung am mit Helium gekühlten Bereich dient außerdem dazu, diesen auf Raumtemperatur zu halten während die Kapillare vor Beginn der Kühlung mit Heliumgas gespült wird. Es kann so verhindert werden, dass bei Versuchsbeginn in der Kapillare enthaltene Luftfeuchtigkeit gefriert und die Kapillare verschließt.

## 6.2.3 Temperaturmessung

Die Bestimmung der Temperaturen der mit flüssigem Helium gekühlten Targethalterung und des mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gehäuses geschieht durch die Messung von Thermospannungen. Als Thermospannung bezeichnet man die Potentialdifferenz, die zwischen zwei elektrischen Leitern etwa verschiedener Metalle messbar wird, wenn man diese beiden sog. Thermoschenkel zu einem geschlossenen

Kreis (Thermokreis) verbindet und die Temperaturen an den beiden Verbindungsstellen nicht identisch sind. Unter Vernachlässigung von JOULEscher Wärme und von Wärmeleitungsverlusten kann mittels der PELTIER-Spannungen an den Kontaktstellen und der (kleineren) THOMSON-Spannungen in den Schenkeln die Thermospannung des Thermopaars bestimmt werden. Umgekehrt wird durch Kenntnis der Thermospannung und der Messung der Temperatur an einer der beiden Verbindungsstellen die Temperatur an der anderen Verbindungsstelle zugänglich.

Die Bestimmung der Temperatur der Helium gekühlten Targethalterung geschieht über einen Draht einer Gold-Eisen-Legierung in Verbindung mit einem Chromel-Draht. Würde man die Drähte direkt aufeinander befestigt an dem Werkstück anbringen, so würde man die Temperatur an der Kontaktstelle der Drähte messen, die nicht zwingend mit der Temperatur des Werkstücks identisch sein muss. Deshalb sind die Thermoschenkel von zwei Seiten in eine dünne Kupferkapillare gesteckt, die an der Rückführung der Heliumleitung befestigt ist. Aufgrund der sehr großen Wärmeleitfähigkeit von Kupfer kann davon ausgegangen werden, dass die Steckkapillare dieselbe Temperatur besitzt wie die Heliumrückleitung. Der Einbau eines Zwischenleiters bedeutet das Auftreten von Thermospannungen sowohl von dem Au-Fe-Draht zur Cu-Steckkapillare als auch von der Cu-Steckkapillare zum Chromel-Draht. Gemessen wird aber letztlich die Potentialdifferenz an den beiden Thermodrähten, also die mittlere Temperatur der beiden Verbindungsstellen und somit die der Heliumrückleitung.

Die Temperatur des mit Stickstoff gekühlten Strahlungsschildes bestimmt man in analoger Weise. Hierzu werden ein Kupfer- und ein Constantan-Draht als Thermoschenkel, ebenfalls in eine Cu-Kapillare gesteckt, unter dem Cu-Rahmen befestigt.

Der thermische Bezugspunkt beider Thermoschenkel ist der Flansch, an dem der Probenträger befestigt ist und durch den hindurch mittels elektrischer Vakuumdurchführungen die Thermospannungen von außen erst zugänglich werden. Bei allen Temperaturmessungen wird die Temperatur des Flanschs, der thermischen Kontakt zur Umgebung hat, gleich einer als konstant angenommenen Raumtemperatur von 20°C angenommen. Die sich aus den gemessenen Spannungen ergebenden Temperaturen sind der Literatur [Lie76] zu entnehmen.

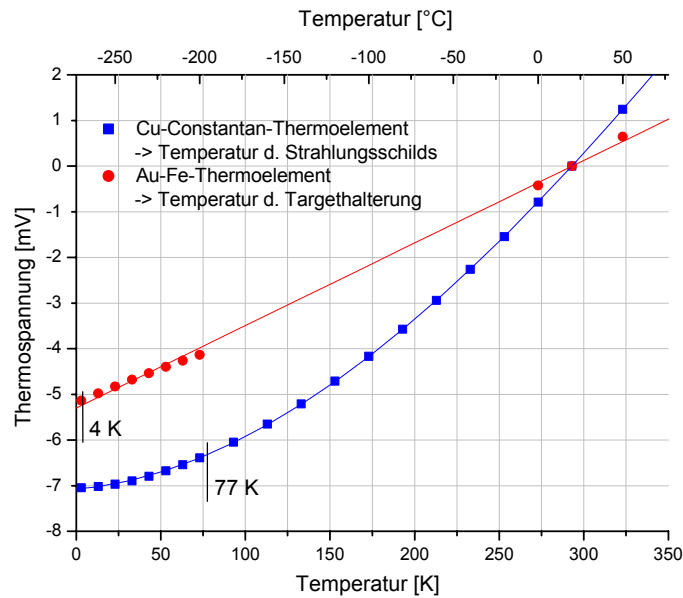


Abbildung 22: Funktionaler Zusammenhang von Temperatur und Thermospannung für Cu-Constantan- bzw. Au-Fe-Thermoelemente [LIE76]

Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung wird bei dem verwendeten Aufbau vornehmlich durch die Unsicherheit der Bezugstemperatur limitiert und übersteigt einen geschätzten absoluten Fehler von  $5^{\circ}\text{C}$  nicht.

### 6.3 Sektorblende

Ein Protonenstrahl besitzt immer eine gewisse laterale Ausdehnung, wodurch es nicht möglich ist, dass alle Protonen exakt die Idealbahn der Strahloptik beschreiben. Aus diesem Grund wird im Strahlbetrieb ein Maß für die aktuelle Position des Strahlflecks, sowie auf seine Emittanz und Form benötigt. Geleistet wird dies durch ein dem Spulenbereich vorgelagertes Plattenarray, dessen vier Sektoren den größten Teil des Rohrdurchmessers abdecken. Ausgespart ist lediglich die zentrale Rechteckfläche, die sich als Projektion des Mess-Targets auf die Sektorblende ergibt. Durch sie und eine weitere gleichförmige Öffnung im Strahlungsschild können die Protonen direkt auf das Target fallen, das sich in der Spule

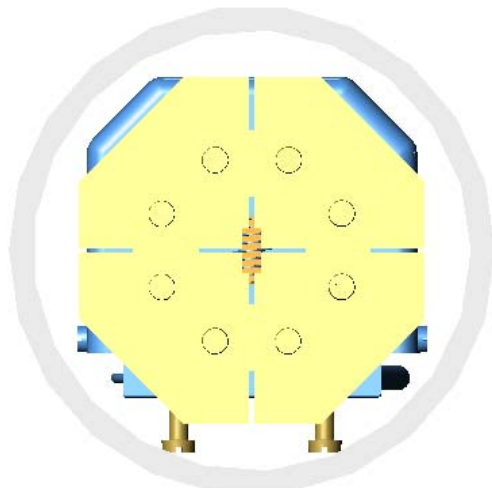


Abbildung 23: Sektorblende (gelb); Frontalansicht des Probenträgers in Strahlrichtung (im Zentrum sieht man die rückgelagerte Mess-Spule samt Metallprobe)

befindet.<sup>25</sup> Die vier Sektoren sind galvanisch voneinander und vom auf Massenpotential liegenden Rest des Probensträgers getrennt, so dass an den einzelnen Platten abgegriffene Ströme Informationen über einen möglichen Strahlversatz geben können. Des Weiteren sind die dem Strahl zugewandten Oberflächen der vier Sektorblenden mit einer Verbindung auf Europiumoxid-Basis beschichtet. Trifft der Protonenstrahl auf eine Sektorblende, so kann dies durch ein Fenster im Flansch des vorderen Kreuzstücks und einen um etwas mehr als 45° gekippten Spiegel direkt darunter in Form von rotem Fluoreszenzlicht beobachtet werden. Zusätzlich zu diesen ‚negativen‘ Maßen, wird der auf das Target fallende Strahlstrom direkt abgegriffen.

In der Praxis hat sich gezeigt, dass bei exakt zentrischer Justierung des Messtargets das Streufeld des supraleitenden Magneten faktisch den kompletten ins Streufeld eintretenden Strahlstrom auf das Target fokussiert. Aus diesem Grund besitzt nur die Messung des Targetstroms eine praktische Relevanz, denn zum einen kann so die Strahlführung von der Polarisierten Ionenquelle bis zum Magneten optimiert werden und zum zweiten ist diese Größe für eine Abschätzung der zu erwartenden Magnetisierung in der Probe nötig.

## 6.4 Messelektronik

Der Aufbau der Messelektronik ist bis auf die Elektronik des Probensträgers, d.h. des abstimmbaren Schwingkreises, dieselbe wie bei den vorangegangenen PB-NMR-Experimenten mit hochenergetischen Protonen [SCÜ99], [SCÜ00]. Im folgenden werden daher nur relevante Einzelheiten beschrieben; für ausführlichere Informationen sei auf die Diplomarbeit von Thomas Schieder verwiesen [SCI00]. In ihr werden sowohl der Aufbau und die Eigenschaften der gesamten Elektronik, als auch die anschließende Auswertesoftware ausführlich dargelegt.

### 6.4.1 Primärschwingkreis

Das Herzstück der Messelektronik wird von einem Parallelschwingkreis („Primärschwingkreis“, vgl. Abb.24) gebildet, der aus einem Glimmerkondensator (83pF) und einer aus 0,4mm dickem Kupferdraht gewickelten Spule (200...300nH) besteht.<sup>26</sup> Das zu messende Target ist durch die Probenhalterung in dieser Schwingkreisspule fixiert, wobei es durch Glimmerplättchen galvanisch von der Halterung isoliert wird.

Zu Beginn einer Messung werden typischerweise 2...3s lang polarisierte Protonen ins Target implantiert. Nach einer wählbaren Verzögerungszeit von z.B. 0,1s liefert ein externer Frequenzgenerator den 90°-Puls. Dies ist ein Signal mit einer Leistung von 300mW und einer Frequenz, die sich aus der LAMOR-Resonanzbedingung ergibt.

Das aus der Wechselspannung resultierende Magnetfeld übt ein Drehmoment auf die Magnetisierung des Targets aus, die daher bei geeigneter Pulslänge (etwa 15µs) um 90° in die Ebene senkrecht zum Hauptmagnetfeld des supraleitenden Magneten gekippt wird. Nach Abschalten der Hochfrequenz präzediert die Magnetisierung mit der

<sup>25</sup> siehe Abbildung 17 xx

<sup>26</sup> Streng genommen sind alle galvanisch oder hochfrequenztechnisch angeschlossenen Bauteile ebenfalls Teil des Schwingkreises



LAMOR-Frequenz um die Richtung des Hauptmagnetfeldes, bis sie aufgrund von Feldinhomogenitäten und der verschiedenen Relaxationsmechanismen zerfallen ist. Mittels einer externen Diodenschaltung wird die Sendespule nach Beendigung des 90°-Puls auf Empfang umgeschaltet, so dass der durch die Präzession der Magnetisierung in der Spule induzierte sinusförmige Wechselstrom gemessen werden kann. Das weitaus leistungärmere Empfangssignals wird in den Niederfrequenzbereich heruntergemischt und mit einer Verzögerung von 80...100  $\mu$ s nach Beendigung des 90°-Pulses mit einer Abtastfrequenz von 250kHz mehrere Zehntelsekunden lang ausgelesen.

Der Messschwingkreis leistet also zweierlei. Zum einen dient er dazu, einen Hochfrequenzpuls der LAMOR-Frequenz einzustrahlen. Zum anderen detektiert er den anschließenden Freien Induktionsabfall (FID) in Form einer Wechselstromamplitude, aus deren Abtastwerten mittels FOURIER-Transformation das Frequenzspektrum berechnet werden kann.

### 6.4.2 Abstimmung

Die Eigenschaften des Mess-Schwingkreises, insbesondere seine Resonanzfrequenz, sind äußerst empfindlich bezüglich der im Schwingkreis enthaltenen und daran angeschlossenen Widerstände, Induktivitäten und Kapazitäten. Die Charakteristika der aus den verschiedensten Zwecken in den Probenträger eingebauten Kapazitäten sind bekannt und sollten sich (bis auf eine gewisse Temperaturabhängigkeit) nicht ändern. Anders ist dies allerdings bei auftretenden Kapazitäten, die ihren Ursprung in der zufälligen Geometrie am realen Schwingkreis beteiligter Bauelemente wie Kabel, Metallröhrchen, o.ä. haben. Auch ist es beim Probenwechsel nie ganz auszuschließen, dass die Mess-Spule minimal deformiert wird. Die Geometrie der Spule hat jedoch maßgeblichen Einfluss auf seine Induktivität und somit auf die Charakteristika des Schwingkreises.

Entfernt sich die Resonanzfrequenz des Schwingkreises auf diese Weise maßgeblich von der LAMOR-Frequenz, so führen entsprechende  $B_1$ -Felder nicht mehr zur gewünschten Drehung der Protonenmagnetisierung. Nach dem Reziprozitätstheorem ist außerdem ein schlechterer Empfang des FID die Folge. Bedingt durch diese Problematik wurde der Primärschwingkreis um eine geeignete Abstimmelektronik erweitert, die es ermöglicht, die Resonanzfrequenz des Schwingkreises über einen Bereich von etwa 600kHz zu variieren und ihn gleichzeitig reflektionsfrei abzuschließen.

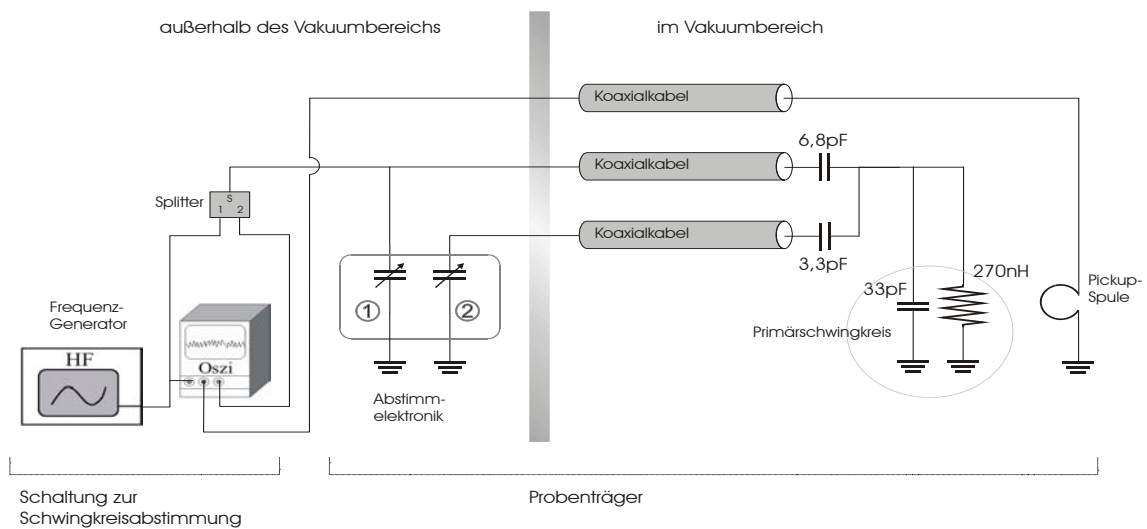


Abbildung 24: Aufbau zur Abstimmung des als Sende- und Mess-Schwingkreis verwendeten „Primärschwingkreis“ des Probenträgers, in dessen Spule bei NMR-Messungen die Probe platziert ist

Die obige Abbildung stellt die Elektronikkomponenten des Probenträgers dar, sowie eine Schaltung zur Abstimmung des Schwingkreises, an deren Stelle beim Experiment die entsprechende Messelektronik steht [SCI00].

Zum Zweck der Abstimmung liefert ein Hochfrequenzgenerator (HF) ein Signal einstellbarer Frequenz und definierten Pegels, das zum einen an einem Oszillographen anliegt und zum anderen zu einem Splitter geführt wird. Ein Splitter ist ein passives Bauteil mit drei Anschlüssen (1,2,S), das die Eigenschaft hat, am S-Anschluss anliegende Signale bei unveränderter Frequenz zu gleichen Leistungsanteilen auf 1 und 2 aufzuteilen. Signale, die von 1 bzw. 2 kommen, werden unverändert ausschließlich auf S übertragen. Das vom HF-Generator kommende Signal wird somit in den „Primärschwingkreis“ eingekoppelt. Der zwischengeschaltete Koppelkondensator der Kapazität 6,8pF dient als hochohmiger Anschluss an Schwingkreis.

Durch Betrachtung des in der Pickup-Spule induzierten Wechselstroms besitzt man ein Maß zur Frequenzoptimierung, die sich durch den Drehkondensator ② (20...120pF) bewerkstelligen lässt. Eine kleinere Kapazität führt zu einer größeren Resonanzfrequenz.

Nachdem die optimale Einstellung von ② gefunden worden ist, wird die Einstellung des baugleichen Koppelkondensators ①, d.h. des Kondensators an dem die HF eingespeist wird, so gewählt, dass die Impedanz des Schwingkreises reelle  $50\Omega$  beträgt und demnach keine Reflexionen über den Splitter-Anschluss 1 den Oszillographen erreichen. Durch Anschluss des Koppelkondensators an Massenpotential bedingt eine kleinere Kapazität eine größere Ankopplung. Eine Abkühlung des Primärschwingkreises führt zu einem geringeren Verlust und somit zu einer geringeren Verlustleistung. Die daraus resultierende gestiegene Ankopplung wird durch einen größeren Wert des Koppelkondensators kompensiert.

### 6.4.3 Frequenzeichung und Magnetfeld-Homogenisierung

Zum Zweck einer Frequenzeichung der Anlage wurde eine Quarzglaskapillare in den Probenträger implementiert, mit der im eingebauten Zustand Wasser in den empfindlichen Messbereich der Spule gebracht werden kann. Die Kapillare ist nach hinten mit ihren beiden Enden vakuumdicht mit zwei Kupferkapillaren verbunden, die mittels entsprechender Durchführungen im Flansch den Vakuumbereich verlassen. Der Vorderteil der Kapillare ist durch eine senkrecht nach unten hängende Schlaufe realisiert, die von oben in die Mess-Spule ragt. Auf diese Weise kann am eingebauten Probenträger ein herkömmliches, d.h. ein das BOLTZMANN-Verhältnis ausnutzendes Wassersignal gemessen und so das Feld des NMR-Magneten auf die Resonanzfrequenz des Schwingkreises eingestellt werden, die sich in der Mitte des abstimmbaren Bereichs befindet. Des weiteren kann die Wasserprobe dazu benutzt werden, das Hauptmagnetfeld im Bereich der Mess-Spule zu homogenisieren. Nachdem dies geschehen ist, wird mittels (trockenem) Stickstoffgas das Wasser aus der Kapillare ausgeblasen und NMR-Messungen mit dem polarisierten Protonenstrahl am eigentlich interessierenden Target sind möglich.

### 6.4.4 Pickup-Spule

Der Schwingkreis ist optimal angepasst, wenn die von außen eingekoppelte Leistung komplett als Verlustleistung im Primärschwingkreis deponiert wird. Es kann von außen abgeschätzt werden, wie groß die in den Probenträger eingekoppelte Leistung ist, jedoch ist zunächst keineswegs klar, dass diese Leistung auch in der NMR-Spule, d.h. in der spulenförmigen Sendeantenne, deponiert wird und nicht z.B. in den zur Spule führenden Koaxialkabeln. Nach dem Reziprozitätstheorem wäre ein im Falle von solchen Leistungsverlusten in den Zuleitungen beim anschließenden Empfang des FID's außerhalb des Probenträgers ankommendes Signal noch mal um den gleichen Faktor geschwächt.

Aus diesem Grund ist im Innenbereich des Strahlungsschildes in direkter Nähe zur Mess-Spule eine einfache Induktionsschleife montiert. Je größer die in der Spule deponierte Leistung ist, desto größer ist auch die Amplitude des oszillierenden magnetischen Flusses durch die Schleife und damit die Amplitude des in der Schleife induzierten Wechselstroms. Der Fluss, der die Schleife durchsetzt, hängt sowohl vom Abstand als auch von der Ausrichtung der Messschleife bzgl. der Spule ab, jedoch folgt aus der Proportionalität des Induktionsstroms zum magnetischen Fluss, dass bei der verwendeten festen relativen Geometrie sehr wohl qualitative Aussagen möglich sind.

Diese als Pickup-Spule bezeichnete Messschleife ist im Gegensatz zum Wassernormal auch im gekühlten Zustand von Target und Gehäuse verwendbar. Es zeigt sich, dass sich die Güte des Schwingkreises beim Abkühlen des Gehäuses (und damit der Spule) auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs von etwa 140 auf etwa 170 verbessert.

Der Grund dafür ist in geringeren dielektrischen Verlusten im Kondensator des Schwingkreises, sowie in der steigenden elektrischen Leitfähigkeit von Metallen durch die Unterdrückung von Phononen bei tiefen Temperaturen zu suchen. Ein kleinerer Widerstand bedeutet bei der gleichen deponierten Leistung, dass ein größerer Strom durch die Spule fließt und das erzeugte  $B_1$ -Feld größer wird. Diese kleinere Dämpfung des Senders bedingt, dass die benötigte Sendezeit von HF-Pulsen zur Auslenkung der Probenmagnetisierung entsprechend kürzer ist.

## 7. Erste Messversuche

In den Monaten März/April 2001 wurden die ersten PB-NMR-Messversuche mit dem neuen Probenträger durchgeführt. Die Apparatur zeigte befriedigende Vakuumeigenschaften, sowie die vollständige Funktionsfähigkeit der implementierten Komponenten.

### 7.1 ‚Messergebnis‘

Als Targetmaterialien wurden Silber, Gold, Graphit und Silizium benutzt, in die bei verschiedenen Temperaturen Protonen mit einem Polarisationsgrad von bis zu 40% und Strahlströmen von bis zu 1  $\mu$ A implantiert wurden. Die NMR-Messungen führten zu Frequenzspektren, aus denen keine eindeutige Überhöhung einer Frequenzamplitude gegenüber dem restlichen Rauschspektrum extrahiert werden kann. Lediglich das über 790 Messungen an einem Goldtarget bei einer Temperatur von etwa 70K gemittelte Spektrum zeigt eine gewisse Überhöhung.<sup>27</sup> Jedoch ist das Signal-Rausch-Verhältnis nicht groß genug, um sicher sein zu können, dass es sich wirklich um einen physikalisch begründeten Effekt und nicht etwa um eine statistische Schwankung handelt.

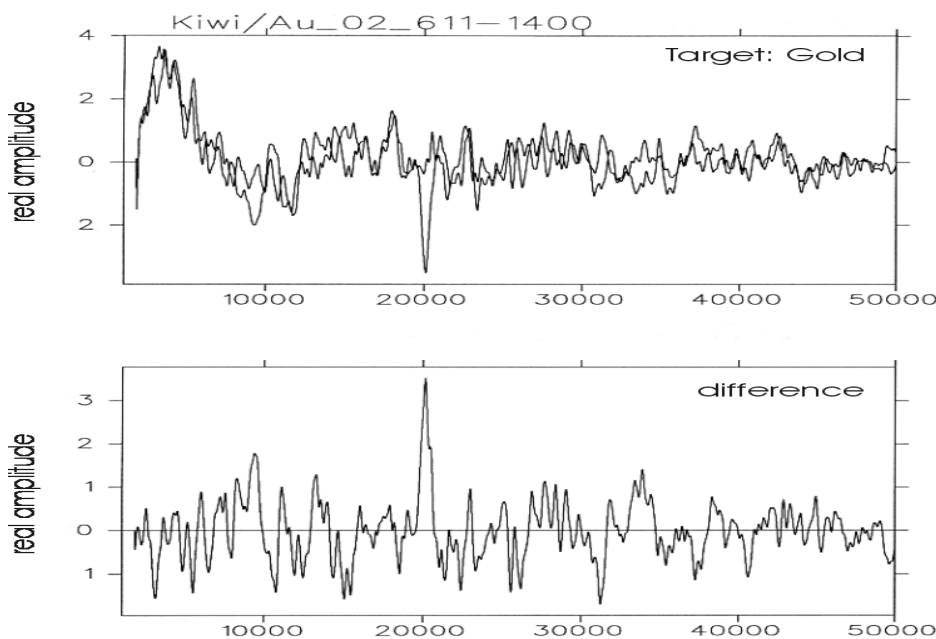


Abbildung 25:  
PB-NMR-Spektrum einer Au-Probe (bei etwa 70K). Die horizontale Achse ist angegeben im NF-Bereich der Auslesung<sup>27</sup>; die vertikale Skala besitzt willkürliche Einheiten. Die zwei oberen Kurven stellen

die für jede Spinrichtung getrennten Mittel der implantierten Protonen dar (790 Messungen insgesamt). Die Differenz der beiden Spektren ist unten wiedergegeben.

Ein Vergleich mit den Rauschamplituden hat ergeben, dass ein nicht deterministischer Peak dieser Höhe im betrachteten Spektrum lediglich mit einer Wahrscheinlichkeit von 1/10.000 auftreten sollte.

<sup>27</sup> Aufgetragen ist die Frequenzamplitude in einem Frequenzfenster um die LAMOR-Frequenz, das zum einfacheren Auslesen (NYQUIST-Theorem) in den Niederfrequenzbereich heruntergemischt worden ist, d.h. das Frequenzfenster wurde in den Bereich niederer Frequenzen verschoben und die speziellen Frequenzen besitzen keinerlei direkte Aussage [SCI00].

## 7.2 Problematiken und Lösungsansatz

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses könnte man weitere Messungen anschließen, weil die Signalamplitude proportional zur Anzahl der Messungen steigt, während die Rauschamplitude nur proportional zur Wurzel der Anzahl der eingehenden Messungen ist.

Zum zweiten könnte man versuchen, in größerem Umfang und über weite Temperaturbereiche hinweg PB-NMR-Messungen an verschiedenen Targetmaterialien durchzuführen und so eine strukturierte Suche zu betreiben.

Jedoch besteht noch eine weitere Problematik, die schließlich zu einer anderen Vorgehensweise geführt hat. Beim Hochenergie-Experiment ist man in der Lage, die Polarisation der Protonen mehr oder weniger am Strahlplatz selbst mittels eines Polarimeters direkt zu kontrollieren.<sup>28</sup> Hierbei wird aus der Asymmetrie der elastischen Streuung von Protonen mit 14,5 MeV kinetischer Energie an einer Folie aus natürlichem Kohlenstoff der Polarisationsgrad der Protonen bestimmt. Dies ist jedoch bei niederenergetischen Protonen aufgrund der ausschließlich schwachen elektromagnetischen Wechselwirkung nicht möglich. Deshalb wird die Polarisation der niederenergetischen Protonen ebenfalls im Polarimeter am Hochenergiestrahlfühler bestimmt, nachdem die Protonen im Isochron-Zyklotron auf mehrere MeV beschleunigt und anschließend über die Strahlführung des Hochenergie-Experiments dorthin geschossen worden sind. Auf diese Weise ist man in der Lage, die atomaren Übergänge in der polarisierten Ionenquelle optimal einzustellen und den Wert der Protonenpolarisation zu bestimmen, mit dem der Strahl die polarisierte Ionenquelle verlassen hat. Jedoch, und das ist die sich stellende Problematik, kann man sich keineswegs sicher sein, dass der Polarisationsgrad auf dem Weg der Niederenergiestrahlführung erhalten bleibt und dem Polarisationsgrad der Protonen entspricht, die schließlich ins Mess-Target implantiert werden.

Die Abschnitte der Strahlführung, bei denen die Spinrichtung der Protonen keine Komponente senkrecht zur Flugrichtung besitzt, sind bzgl. einer eventuellen Drehung der Polarisationsrichtung durch elektrische oder magnetische Felder unkritisch. Fliegen die Protonen jedoch die Rampe hinauf, so sind sie aufgrund des g-Faktors des Protons nahezu transversal polarisiert. Die Schräge befindet sich in direkter Nähe des mit 1,1 T betriebenen NMR-Magneten und somit im Bereich seines Streufeldes. Die Longitudinalkomponente dieses Streufeldes entlang der Schräge nimmt von 0,15 mT direkt hinter dem Umlenkmagneten M2 bis auf 1,5 mT am oberen Ende der Schräge zu. Eine Abschätzung des Präzessionswinkels der Magnetisierung für Protonen mit 7 keV, die eine Strecke von 1 m in einem Longitudinalfeld von 1 mT zurücklegen, führt auf einen Drehwinkel der Polarisation von 13°. Hieran zeigt sich, dass der betrachtete Effekt im Sinne der NMR-Messung durchaus zu einem Verlust der Polarisation führen kann.

---

<sup>28</sup> Vgl. Abb. 13 (Zyklotronanlage)

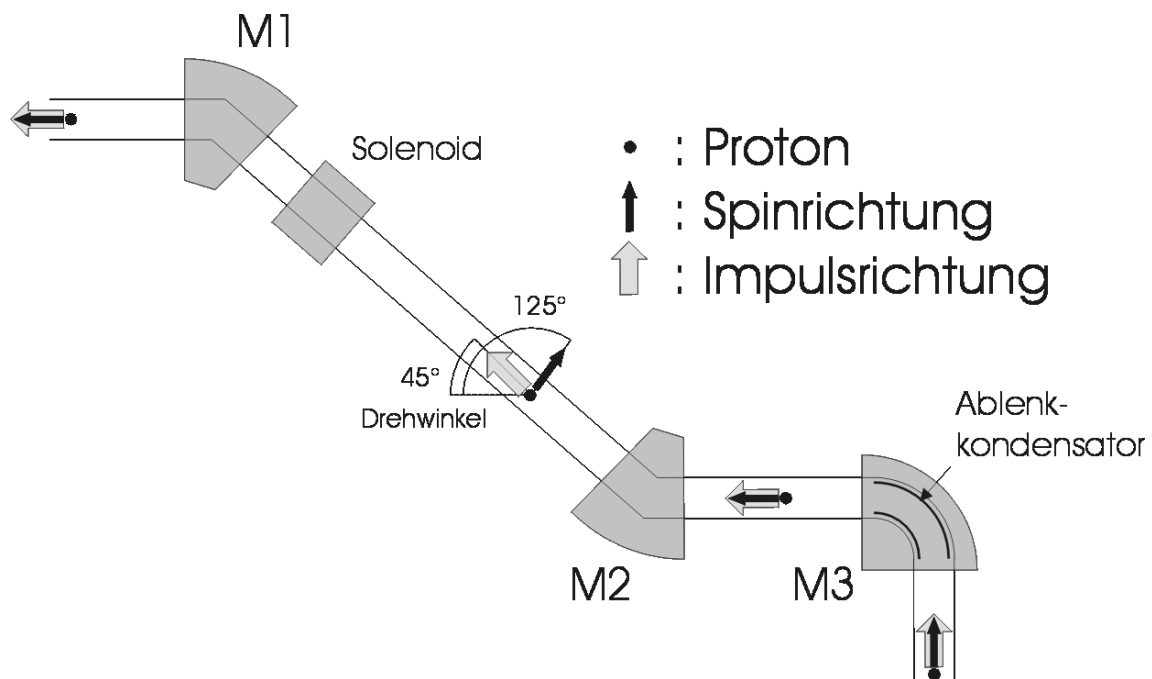


Abbildung 26: Polarisationsrichtung der Protonen im Bezug auf ihre Impulsrichtung entlang der Strahlführung; dargestellt sind die in diesem Zusammenhang maßgeblichen Komponenten der Strahlführung, sowie eine exemplarische Polarisationsrichtung

Weiterhin haben Rechnungen gezeigt, dass bei Protonen mit kinetischen Energien von 7keV ein durch 5600 Ampere-Windungen erzeugtes longitudinales Magnetfeld ausreicht, die Polarisation unabhängig von der ursprünglichen Richtung (und damit von möglichen Streufeldern) wieder in bzw. entgegen die Flugrichtung zu drehen. Aus diesem Grund wurde entlang der Rampe ein entsprechender Magnet (Solenoid) angebracht, der die Flugrichtung der Protonen idealerweise nicht tangiert, durch den aber die Polarisationsrichtung der Protonen gedreht werden kann.

## 8. Strahlwegoptimierung

Eine undefinierte Drehung der Polarisationsrichtung durch äußere Störfelder erfordert nicht nur die experimentelle Möglichkeit zu deren Korrektur, sondern vor allem ein Maß für diese ungewollten Änderungen der Versuchsbedingungen.

### 8.1 Niederenergetische PB-NMR an D<sub>2</sub>O

Die Anfangsamplitude des FID, die sich aus der vorhandenen Quermagnetisierung ergibt, stellt ein solches direktes Maß für die Polarisationsrichtung der implantierten Protonen bzgl. der Hauptmagnetfeldrichtung dar.

Aus dieser Motivation heraus wurde ein komplett neuer zweiter Proben­träger konzipiert und gebaut, um mit ihm niederenergetische PB-NMR-Messungen an flüssigem D<sub>2</sub>O durchzuführen. Schweres Wasser bietet sich als Targetmaterial aufgrund einer langen T<sub>1</sub>-Zeit darin implantierter Protonen an, die eine große Sättigungspolarisation ermöglicht. Lange T<sub>2</sub>-Zeiten haben des weiteren eine hohe Empfindlichkeit zur Konsequenz. Schließlich wurden im Rahmen der PB-NMR-Experimente mit hochenergetischen Protonen bereits erfolgreich Messungen an flüssigem D<sub>2</sub>O durchgeführt, so dass diesbezüglich auf Erfahrungen zurückgegriffen werden kann.

Mit Hilfe dieses weiteren experimentellen Aufbaus sollte zum einen gezeigt werden, dass der Protonenstrahl im polarisierten Zustand das Target erreicht und zum anderen sollte die Feldstärke des Solenoiden, der zum Zweck einer möglichen Drehung der Polarisationsrichtung entlang der Schräge des Strahlweges angebracht worden ist, optimal eingestellt werden. Auf diese Weise wäre man sicher, dass alle experimentellen Voraussetzungen für eine erfolgreiche erste PB-NMR-Messung von Protonen in Metallen gegeben sind und der Grund für ein weiterhin fehlendes Mess-Signal prinzipieller Natur sein müsste.

### 8.2 Neuer Proben­träger

Infolge des identischen experimentellen Gesamtaufbaus entspricht der neue Proben­träger in den grundlegenden Bemaßungen (z.B. Abstand Flansch zu Spulenmitte) und der Schwingkreiselektronik dem Proben­träger für PB-NMR-Messungen an Metallen. Der die Mess-Spule umschließende Vorderteil des Proben­trägers unterscheidet sich aufgrund einer komplett veränderten Aufgabenstellung jedoch grundlegend.

Die geringe Reichweite von Protonen mit wenigen keV in typischen Materialien macht es unmöglich, sie analog zum Hochenergie-Experiment durch die Wand eines Glasbehälters hindurch ins schwere Wasser (D<sub>2</sub>O) zu implantieren.

Eine Betrachtung des Phasendiagramms von D<sub>2</sub>O zeigt andererseits, dass ins Hochvakuum eingebrachtes schweres Wasser sofort sieden und verdampfen würde.

Abbildung: Phasendiagramm von D<sub>2</sub>O xx

Die Problematik wird dadurch gelöst, dass ein als Target dienender Wassertropfen an einem Glasstift in einer Teflonkammer aufgehängt wird, deren Innenraum durch eine wenige Nanometer dicke Kohlenstoff-Folie vom eigentlichen Vakuumsystem getrennt

ist. Die NMR-Spule befindet sich ebenfalls in der Kammer und umschließt den Tropfen.

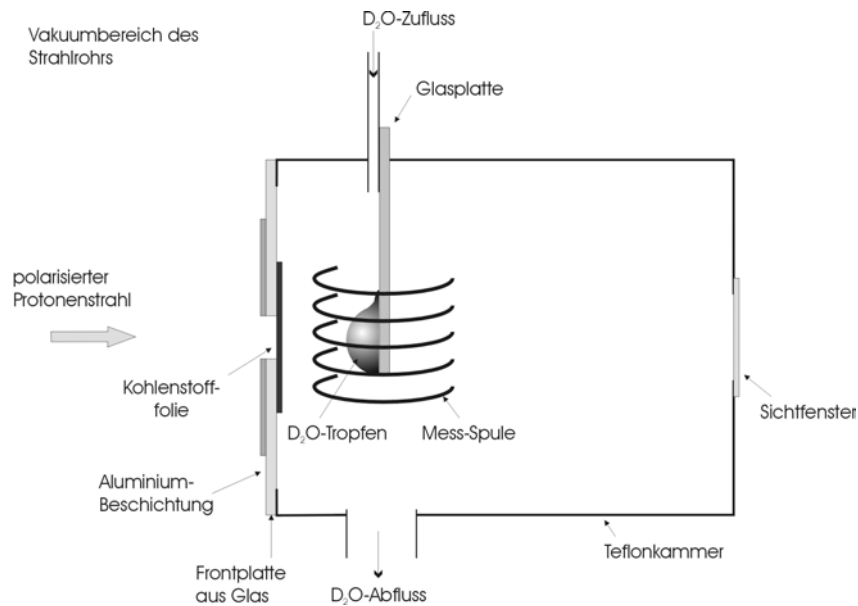


Abbildung 27: Schematischer Aufbau des Probenträgers für PB-NMR-Messungen mit niederenergetischen Protonen an flüssigem  $D_2O$

Entsprechend der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung wird sich im Phasengleichgewicht ein bestimmter Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur des Zweiphasensystems einstellen. Die beiden intensiven Variablen sind nach der GIBBS-DUHEM-Relation voneinander abhängig und eine Betrachtung der GIBBSschen Phasenregel führt darauf, dass das System insgesamt lediglich eine frei intensive Variable besitzt. Wird also in dem System aus deuteriertem Wasser und seinem Dampf die Temperatur vorgegeben, so liegen alle anderen intensiven Variablen und damit auch der Dampfdruck fest.

Dies wird im betrachteten Aufbau dazu benutzt, durch die Wahl der Systemtemperatur von wenigen °C den Druck innerhalb der Probenträger-Kammer auf den entsprechenden Partialdruck, d.h. auf wenige Millibar abzusenken. Auf diese Weise wird zum einen der Tropfen im Idealfall nicht weiter verdampfen und zum anderen besitzt bereits eine Kohlenstoff-Folie mit einem Flächengewicht von  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  eine ausreichende Stabilität, diesen inneren Bereich mit einer gesättigten Dampfdruckatmosphäre gegen den Hochvakuumbereich des Strahlrohrs abzugrenzen. Aus MONTE-CARLO-Simulationen<sup>29</sup> weiß man, dass selbst bei kinetischen Energien von 7keV mehr als 99% eine solch dünne Kohlenstoff-Folie durchdringen sollten.

<sup>29</sup> angefertigt mit TRIM



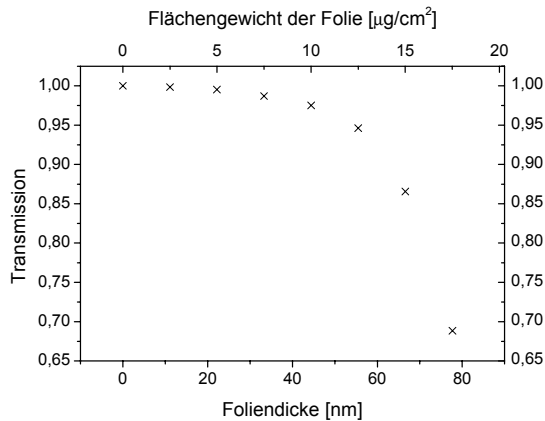


Abbildung 28 Durchdringungsrate der Protonen bei Beschuss von Kohlenstoff-Folien verschiedener Dicken

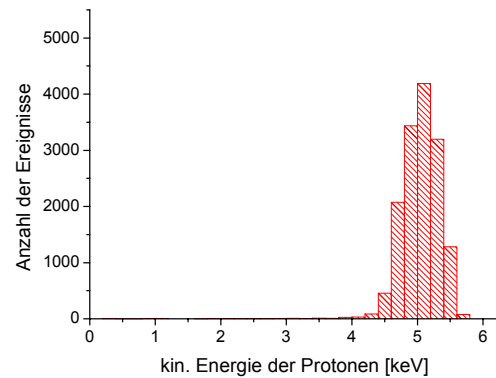


Abbildung 29: Energieverteilung der Protonen nach Durchdringen einer 22nm dicken Kohlenstoff-Folie

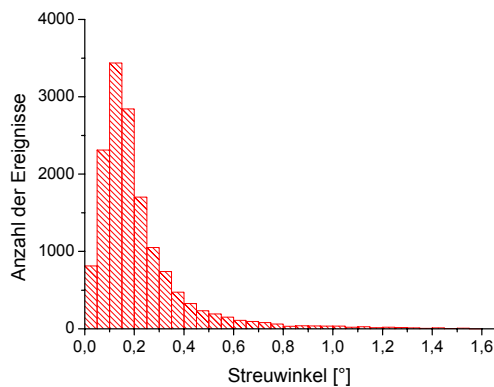


Abbildung 30: Verteilung der Protonenstreuwinkel bzgl. der Einschussachse nach Verlassen der Kohlenstoff-Folie

Der mittlere Energieverlust in der Folie beträgt bei einer kinetischen Einschussenergie von 7keV etwa 2keV, die Winkelaufstreuung ist hingegen vernachlässigbar.

Neben der begrenzten Stabilität solcher dünner Folien stellt die geringere Wechselwirkungs-Wahrscheinlichkeit für Protonen in einer Wasserdampf-atmosphäre geringeren Drucks und somit geringerer Dichte einen weiteren Grund für die Wahl einer niedrigen Systemtemperatur dar.

Die Kohlenstoff-Folie ist auf ein Glasfenster mit einer Bohrung von 2mm Durchmesser aufgezogen. Dieses Fenster

wird auf die Vorderseite der Kammer gepresst und schließt sie so ab. Um ein Aufladen der Fensteroberfläche durch den Protonenstrahl zu verhindern ist die Fensteroberfläche von außen durch eine Aluminiumfolie mit einem deckungsgleichen Loch verdeckt. Mit ihrer Hilfe besitzt man im Strahlbetrieb ein ‚negatives‘ Maß für den Protonenstrom, der den Probenträger erreicht, nicht jedoch durch die Bohrung auf den Tropfen trifft.

Der spezifische Energieverlust der Protonen in der Wasserdampf-atmosphäre ist entsprechend der BETHE-Formel proportional zur Dichte und somit zum Druck des Dampfes. Andererseits nimmt er umgekehrt proportional zum Quadrat der Protonengeschwindigkeit ab. Entsprechende Simulationen der Protonenausbreitung haben ergeben, dass die Protonen in der Dampf-atmosphäre des schweren Wassers im statistischen Mittel nochmals 1 keV einbüßen, bevor sie den Tropfen erreichen. Die mittlere Eindringtiefe im Tropfen beträgt schließlich 150nm.

Eine reale Kohlenstoff-Folie besitzt eine endliche Leckrate, die bei den im Experiment benutzten Folien mit Dicken in der Größenordnung weniger hundert Atomlagen (!) nicht vernachlässigt werden darf. Außerdem sind kleinste Löcher in der Folie so wie eine gewisse Leckrate der Probenträger-Kammer gegen den Vakuumbereich nicht auszuschließen.

Weder die Dichte des Tropfens noch die der Dampfatosphäre wird sich bei nicht zu großer Leckrate hierdurch wesentlich ändern. Vielmehr wird sich eine stetige Phasenumwandlung des Systems, d.h. ein Verdampfen des Tropfens einstellen. Abschätzungen haben ergeben, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen pro Sekunde eine Oberflächenschicht des Tropfens in der Größenordnung eines Mikrometers verdunstet. Bedenkt man, dass ein Messzyklus<sup>30</sup> mehrere Sekunden dauert, so kann davon ausgegangen werden, dass die Schicht, in die implantiert wurde, bereits verdunstet ist.<sup>31</sup> Dies hätte nicht nur zur Folge, dass die implantierten Protonen höchstwahrscheinlich in Form von gasförmigem HDO ein stark geändertes Relaxationsverhalten besitzen würden; sie würden sich außerdem mit großer Wahrscheinlichkeit im Sinne der Sensitivität der Mess-Spule auch zu weit weg aufhalten, um den HF-Puls als 90°-Puls zu erfahren und einer anschließenden Messung des FID zugänglich zu sein. Aus diesem Grund ist die Kammer um ein externes Reservoir mit flüssigem D<sub>2</sub>O erweitert worden, dessen Temperatur etwas höher gewählt wird als die des Tropfens. Der daraus resultierende erhöhte Dampfdruck im kompletten System stellt sich in der Umgebung des Tropfens bei einem Ausgleich der Leckrate als gesättigt dar und bei deren Überschreitung sogar als übersättigt. Ist letzteres der Fall, wird nicht nur das Verdampfen des Tropfens verhindert, sondern Kondensation setzt ein und führt zu einem weiteren Anwachsen des Tropfens.<sup>32</sup>

Schließlich besitzt der Probenträger eine vorgelagerte Blende, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit einem Lastwiderstand beheizt und dessen Temperatur gemessen werden kann. Diese Blende wirkt analog zum Strahlungsschild des Probenträgers für NMR-Messungen an Metallen als Kryopumpe, auf dessen Oberfläche aus den Diffusionspumpen kommende hochmolekulare Kohlenwasserstoffe kondensieren, bevor sie sich in Form von Crack-Produkten auf der Kohlenstoff-Folie niederschlagen und hierdurch die Transmission durch die Folie reduzieren können.

Durch diesen weiteren Probenträger ist man also in der Lage, einen Tropfen schweren Wassers in einer abgeschlossenen, sich im Vakuumbereich des Magneten befindlichen, gesättigten Dampfatosphäre stabil zu halten. Der Tropfen ist einer Implantation niederenergetischer Protonen zugänglich, so dass er als Target für PB-NMR-Messungen dienen kann.

---

<sup>30</sup> d.h. in der Zeit von Beginn der Protonenimplantation bis zum Ausleseende des FID. Die Dauer eines Messzyklus wird maßgeblich durch die Strahldauer bestimmt, deren Wert i.a. als das Ein- bis Zweifache der entsprechenden Spin-Gitter-Relaxationszeit gewählt wird.

<sup>31</sup> vgl. Anhang ,Eindringtiefe von Protonen mit 7keV in Wasser xx

<sup>32</sup> auch bei einem makroskopisch konstanten Tropfenvolumen findet bei gleichzeitiger Kondensation eine gewisse Verdunstung statt, die zu einer entsprechenden Reduktion der zu erwartenden Signalamplitude führen kann.

Mit Hilfe des Probenträgers sollte es weiter möglich sein, erste PB-NMR-Experimente mit niederenergetischen Protonen am bereits gut bekannten System des flüssigen  $D_2O$  durchzuführen, die Erhaltung der Polarisation entlang des Strahlwegs zu optimieren, um so schließlich PB-NMR-Messungen mit Protonen an Metallen am entsprechenden Probenträger möglich zu machen.

### 8.3 Durchführung

Der im letzten Kapitel beschriebene Aufbau kam in der Strahlzeit Juli/August 2001 erstmals zum Einsatz. Der Wasserdampfdruck des Tropfens wurde durch einen entsprechenden Kühlkreislauf auf an einem Wärmeleitmanometer abgelesene Drücke (ohne Korrektur) zwischen 6...8mbar fest eingestellt. Der Druck der Dampfatmosfera des, der sich nach dem Öffnen von Zwischenventilen im kompletten System aus Reservoir und Teflonkammer (samt Tropfen) einstellte, wurde zwischen 9...24mbar gewählt. Mittels der Reservoirtemperatur war man in der Lage diesen Druck im Bereich von schätzungsweise  $\pm 1$ mbar konstant zu halten. Die Qualität des Strahlrohrvakuums wurde maßgeblich von der druckabhängigen Leckrate der Kohlenstoffolie bestimmt und war daher direkt mit der Temperatur des  $D_2O$ -Reservoirs korreliert. Der Druck im Strahlrohr war hierbei stets um mindestens 5 Größenordnungen geringer.

Die gesättigte Dampfatmosfera ermöglichte es, einen Targettropfen über einen Zeitraum von weit mehr als einer Stunde stabil im Bereich der Mess-Spule zu positionieren.

Die Polarisierete Ionenquelle lieferte polarisierte Protonen mit einer kinetischen Energie von 7keV bei 1  $\mu$ A maximalen Strahlstroms. Im günstigsten Fall konnten etwa 25% dieser Protonen auf die Bohrung im Glasfenster gelenkt werden, etwa 75% gingen also in der Strahlführung verloren oder verfehlten die Bohrung. Der Polarisationsgrad der Protonen wurde auf Werte zwischen 16...24% bestimmt. Unter diesen Bedingungen wurden Messversuche bei verschiedenen Solenoidfeldstärken durchgeführt.

Das folgende Diagramm zeigt ein typisches Frequenzspektrum, das sich aus einer Summe über 20 Einzelmessungen ergibt.

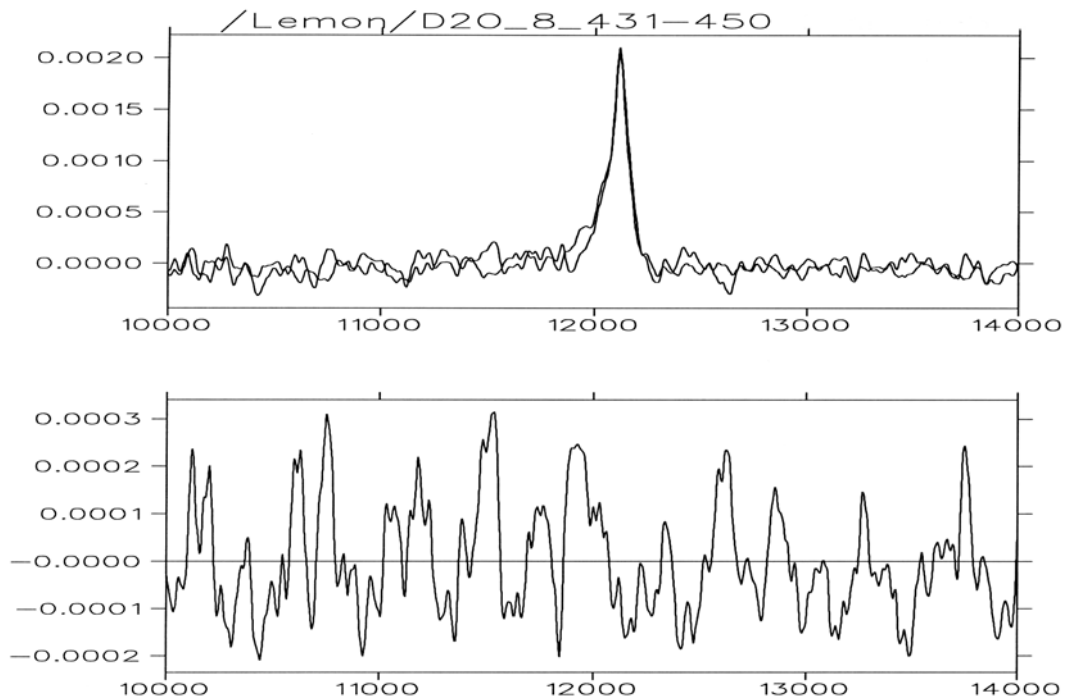


Abbildung 31: niederenergetische PB-NMR mit Protonen an schwerem Wasser. Gemittelt wurde über 20 Messungen insgesamt. (Achsenbeschriftung wie bei Abb. 25)

Die beiden nahezu deckungsgleichen Peaks im linken Diagramm resultieren aus NMR-Signalen von Verunreinigungen des schweren Wassers mit wenigen Promille HDO. Es handelt sich hierbei also um ‚herkömmliche‘ NMR-Signale auf Grund der BOLTZMANN-Magnetisierung und nicht etwa um implantierte polarisierte Protonen.

Das Vorhandensein polarisierter Protonen sollte zu einer Überhöhung einer der beiden Kurven führen, die sich in der Integraldarstellung im rechten Diagramm in Form einer Stufe widerspiegeln würde.

Die Existenz der beiden Peaks belegt nicht nur die Funktionsfähigkeit der Messelektronik, sondern sie zeigt auch, dass zum Zeitpunkt der Messung sehr wohl ein Tropfen im Bereich der Mess-Spule geblieben hat. Aus der (dieser Summendarstellung nicht zu entnehmenden) Konstanz der Anfangsamplituden der Einzelmessungen kann weiter auf ein unveränderliches Tropfenvolumen geschlossen werden.

Das Fehlen eines Signals bei offensichtlich funktionierender Messelektronik lässt also darauf schließen, dass die Anzahl der polarisierten Protonen, die den Tropfen erreichen, viel zu gering ist.

## 8.4 Interpretation

Bei der Justierung des Strahlstroms auf die Messprobe wurden Beobachtungen gemacht, die an dieser Stelle erwähnt seien.

Zur optimalen Positionierung des Strahls auf das Target wurde zunächst eine Glasplatte ohne Folie eingesetzt, sowie eine Metallfolie zur Bestimmung des Strahlstroms auf die Probe. Eine Wasserdampfatmosfera war somit nicht vorhanden und der Druck im Strahlrohr, wie auch in der Teflonkammer, betrug mehrere  $10^{-6}$  mbar. Unter diesen Bedingungen konnte ein Strom von maximal 250 nA auf dem Target gemessen werden.

Setzte man bei ansonsten analogen Bedingungen statt eines Fensters ohne Folie ein Fenster mit Folie auf Massenpotential ein, so sank der Targetstrom auf 4 bis 5 nA ab. Durch Anlegen einer Spannung von 12...13 V zwischen Folie und Target konnte der Strom wieder auf bis zu 30 nA erhöht werden, ebenso durch Entfernen des Massenschlusses der Folie.

Eine Wasserdampfatmosfera von 8 mbar schließlich erhöhte den Maximalstrom bei angelegter Spannung wieder auf 150 nA, bei einem Massenschluss der Folie betrug der Strom hingegen lediglich 2 nA.

Ein Vergleich der Simulationen (Abb. 23 xx) mit der starken Abnahme des Strahlstroms bei eingesetzter Kohlenstofffolie legt die Annahme nahe, dass die Protonen auf ihrem Weg durch die Folie Elektronen mitnehmen (Pick-up-Reaktion). Auf diese Weise erreichen neutrale Wasserstoffatome die Targetfolie, die einer Strommessung nicht zugänglich sind. Die positive Aufladung der Folie bei nicht vorhandenem Massenschluss ist vermutlich eine Folge davon, dass hindurchfliegende Protonen Energie an Elektronen des Kohlenstoffs abgeben, so dass diese die Folie verlassen können ( $\square$ -Elektronen). Dies führt schließlich zu einer Trennung ionisierter Restgasanteile entsprechend ihrer Ladungsvorzeichen und somit zu einem erhöhten Targetstrom. Eine angelegte Spannung führt zu einem analogen Verhalten. Durch das Herbeiführen einer Wasserdampfatmosfera steigt die Wahrscheinlichkeit weitere Ladungsträgerpaare zu erzeugen an, außerdem kann es zu Abstreif- oder Stripping-Reaktionen kommen, bei denen die polarisierten Protonen die Elektronen wieder verlieren, die sie zuvor in der Folie an sich gebunden haben.

Vor dem Hintergrund einer PB-NMR-Messung an in schweres Wasser implantierten Protonen ist es irrelevant, ob die Protonen als Wasserstoffkerne oder -atome das Targetmaterial erreichen. Jedoch sind die angestellten Überlegungen noch nicht belegt und es könnte ebenso sein, dass die Reichweite der Protonen im Wasserdampf geringer ist als angenommen und die Protonen deshalb gar nicht bis zum Tropfen gelangen. Wird der Targetstrom ausschließlich aus im Restgas der Kammer erzeugten Ladungsträgerpaaren gebildet, so ist eine NMR-Messung natürlich unmöglich.

Des Weiteren ist anzumerken, dass die Berechnungen der Reichweiten niederenergetischer Protonen in einer Wasserdampfatmosfera unter der Annahme gemacht worden sind, dass die Dichte des Wasserdampfes entsprechend der Druckminderung abnimmt und Berechnungen mit TRIM auch unter diesen Konditionen möglich bleiben.

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde eine Messapparatur zur Durchführung von PB-NMR-Experimenten mit niederenergetischen Protonen an Metallen konzipiert und aufgebaut.

Der entwickelte Probenträger erlaubt es, eine Metallprobe im Strahlrohr der entsprechenden Strahlführung zu positionieren und NMR-Messungen an ihr durchzuführen. Die Temperatur der Probe kann hierzu über einen Temperaturbereich von einigen Kelvin bis über 300K variiert und kontrolliert werden. Zusätzlich ist man in der Lage, die Strahljustierung durch verschiedene Strommessungen oder optisch zu überprüfen und zu verbessern.

Aufgrund des Ausbleibens eines Mess-Signals wurde ein zweiter Probenträger konzipiert, mit dem die Strahlführung des Niederenergie-Experiments zunächst durch Messungen an schwerem Wasser etabliert werden sollte. Zum Ausgleich von Polarisationsdrehungen durch Störfelder, wurde ein zusätzlicher Magnet an der Strahlführung angebracht, der in der Lage ist, jede beliebige Polarisationsrichtung der Protonen in der Ebene der Strahlführung einzustellen.

Doch auch mit diesem Aufbau konnte keine PB-NMR-Messung erfolgreich durchgeführt werden.

Es stellt sich die Frage, warum wieder kein Mess-Signal von den implantierten Protonen aufgenommen werden konnte. Sicherlich kann der zweite Aufbau in einigen Punkten noch optimiert werden, so dass der prozentuale Anteil des von der Polarisierten Ionenquelle gelieferten Strahlstroms der die Messprobe erreicht, noch gesteigert wird. Hierzu zählen primär eine weitere Reduzierung des Abstands von der Folie zum Tropfen und ein geringerer Dampfdruck in der Kammer, was zusätzlich eine Verringerung des minimal nötigen Flächengewichts der Kohlenstoff-Folie nach sich zieht. Schließlich könnten auch durch Verbesserung der Montage- bzw. Justagetoleranzen einige Prozent mehr des Strahlstroms den Probentropfen erreichen.

Das Hauptaugenmerk muss jedoch zunächst sicherlich der Instandsetzung der Polarisierten Ionenquelle gelten. Im Gegensatz zu den in früheren Jahren erreichten Strahlströmen einiger  $\mu\text{A}$  bei Polarisationsgraden bis zu 60%, beträgt der Strom polarisierter Protonen, der heute die Quelle verlässt, weniger als  $1\mu\text{A}$  bei einem Polarisationsgrad unter 25%. Hierbei handelt es sich keineswegs wie bei den obigen Optimierungsansätzen um Steigerungsmöglichkeiten der Probenmagnetisierung im Prozentbereich. Vielmehr verstärken sich die beiden Effekte und führen schnell zu Reduktionen der Magnetisierung der Messprobe und somit des Signal-Rausch-Verhältnisses um einen erheblichen Faktor. Die praktische Relevanz wird deutlich, wenn man bedenkt, dass sich das Signal-Rausch-Verhältnis hingegen lediglich proportional zur Wurzel der aufaddierten Messungen verbessert. Dies bedeutet bei einer Verringerung der Magnetisierung um einen Faktor 10, dass bereits 100 mal mehr Messungen durchgeführt werden müssen, um ein vergleichbares Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen.

## 10. Anhang

- $\gamma$  : gyromagnetisches Verhältnis;  $[\gamma] = \text{T}^{-1} \text{s}^{-1}$   
 $\hbar$  : PLANCKSches Wirkungsquantum;  $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$   
 $k$  : BOLTZMANN-Konstante;  $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$   
 $\mu_0$  : magnetische Feldkonstante;  $[\mu_0] = \text{A m}^2 \text{ xx}$   
 $\gamma_e$  : gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons;  $\gamma_e = -8,794 \cdot 10^{10} \text{ A s kg}^{-1}$   
 $\gamma_N$  : gyromagnetisches Verhältnis des Protons;  $\gamma_N = \text{xx A s kg}^{-1}$





## 11. Literaturverzeichnis

- [AND95] E.R. ANDREW, E. SZCZESNIAK: A historical account of NMR in the solid state. *Progress in Nuclear Magnetic Spectroscopy*, 28 (1995) 11
- [BER92] BERGMANN/SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6: Festkörper*. De Gruyter, (1992)
- [BER99] BERGMANN/SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 2: Elektromagnetismus*. De Gruyter, (1999)
- [BLO46] F. BLOCH, W.W. HANSEN, M.E. PACKARD: Nuclear Induction. *Physical Review* 69 (1946) 127
- [BLO46\*] F. BLOCH: Nuclear Induction. *Physical Review* 70 (1946) 460
- [BOH95] J. BOHM: Realstruktur von Kristallen. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (1995)
- [BPP47] N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND: Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Physical Review*, 73 (1947) 7
- [DAR75] M.v. DARDENNE: Tabellen zur angewandten Physik. Bd. 1, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
- [DEM95] DEMTRÖDER: *Experimentalphysik. Band 2*, Springer (1995)
- [FRI90] FRIEDRICH-TABELLENFÜHRER: Metall. VEB Fachbuchverlag Leipzig, (1990)
- [GÖP94] W. GÖPEL, C. ZIEGLER: *Struktur der Materie*. Teubner, (1994)
- [GOR47] C.J. GORTER: *Paramagnetic Relaxation*. Elsevier, New York (1947)
- [HAN83] Handbook of chemistry and physics. 64<sup>th</sup> edition, CRC press (1983-1984)
- [HEI96] W. HEIL, E.W. OTTEN: Nuclear magnetic resonance imaging with hyperpolarized <sup>3</sup>He. *The Lancet*, 347 (1996) 1297

- [HIN97] F. HINTERBERGER: *Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik*. Springer, (1997)
- [JAC62] J.D. JACKSON: *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, (1962)
- [KIT86] CH. KITTEL: *Einführung in die Festkörperphysik*, 7. Auflage, Oldenburg (1986)
- [KNI49] W.D. KNIGHT: Nuclear Magnetic Resonance Shift in Metals. *Physical Review*, 76 (1949) 1259
- [KOR50] J. KORRINGA: Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals. *Physica*, 16 (1950) 601
- [KUB54] R. KUBO, K. TOMITA: vollständiger Name!!! xx. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9 (1954) 888
- [LOW57] I.J. LOWE, R.E. NORBERG: Free Induction Decays in Solids. *Physical Review*, 107 (1957) 46
- [LIE76] F. LIENEWEG: *Handbuch Technische Temperaturmessung*. Vieweg, 1976
- [MOR95] H. MORNEBURG: *Bildgebende Systeme für die medizinische Diagnostik*. Siemens, 1995
- [MAY94] T. MAYER-KUCKUK: *Atomphysik*. Teubner, 1994
- [OHL73] G.G. OHLSEN: Techniques for measurement of spin-1/2 and spin-1 polarization analyzing tensors. *Nucl. Inst. Meth.*, 109 (1973) 44
- [ORI70] R.A. ORIANI: The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metallurgica*, 18 (1970) 147
- [PEA92] S.J. PEARTON, J.W. CORBETT, M. STAVOLA: *Hydrogen in Crystalline Semiconductors*. Springer Series in Materials Science 16, 1992
- [POU50] R.V. POUND: Nuclear Electric Quadrupole Interactions in Crystals. *Physical Review*, 79 (1950) 685
- [PUR46] E.M. PURCELL, H.C. TORREY, R.V. POUND: Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review*, 69 (1946) 37
- [REI92] M. REISER: *Magnetresonanztomographie*. Springer, 1992

- [ROL47] B.V. ROLLIN, J. HATTON: Nuclear Magnetic Resonance at Low Temperatures. *Nature*, 159 (1947) 201
- [SCA97] G. SCHATZ, A. WEIDINGER: Nukleare Festkörperphysik. Teubner, (1997)
- [SCI00] T. SCHIEDER: Weiterentwicklung eines NMR-Experimentes mit polarisierten Protonen. Diplomarbeit, (2000)
- [SCL92] L. SCHLAPBACH: Hydrogen in Intermetallic Compounds II. Springer, 1992
- [SCM91] H.W. SCHMITT: Messung der Paritätsverletzung in der Proton-Proton Streuung bei 13,6MeV. Inaugural-Dissertation, 1991
- [SCÜ99] J. SCHÜTH: NMR on protons from a polarized cyclotron beam. *Chemical Physics Letters*, 303 (1999) 453
- [SCÜ00] J. SCHÜTH: Replacing muons by protons: polarized beam NMR. *Physica B*, 672 (2000) 289-290
- [SEE75] A. SEEGER: Self-Trapping of Positively Charged Particles in Metals. *Applied Physics*, 7 (1975) 85-92
- [SHI84] T.S. SHI, S.N. SAHU, J.W. CORBETT, L.C. SNYDER: The state and behavior of hydrogen in silicon lattice. *Scientica Sinica*, 27 (1984) 98
- [SIN77] V.A. SINGH, C. WEIGEL, J.W. CORBETT, L.M. ROTH: Vibrational and electronic structure of hydrogen-related defects in silicon calculated by the extended Huckel theory. *Phys. Stat. Sol. (b)* 81 (1977) 637
- [SLI92] C.P. SLICHTER: Principles of Magnetic Resonance. *Solid-State Sciences 1*, Springer, 1992
- [VAN56] A. VAN WIERINGEN, N. WARMOLTZ: On the permeation of hydrogen and helium in single crystal silicon and germanium at elevated temperatures. *Physica*, 22 (1956) 849
- [VLA99] M.T. VLAARDINGERBROEK, J.A. DEN BOER: Magnetic Resonance Imaging. Springer, (1999)
- [WUT82] M. WUTZ, H. ADAM, W. WALCHER: Theorie und Praxis der Vakuumtechnik. Vieweg, 2.Auflage (1982)

[WIP97] H. WIPF: Hydrogen in Metals III. *Springer, 1997*

## 12. Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle nicht vergessen, denjenigen ein paar Worte zu widmen, die mir auf die verschiedenste Art und Weise innerhalb des letzten Jahres, aber auch im Laufe meines Studiums zur Seite gestanden haben.

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. K. Maier dafür, dass er mir ein großes Stück seiner eigenen Begeisterung für die Physik und seines fachlichen Horizonts vermittelt hat. Seine Tür stand buchstäblich immer offen und „gerade keine Zeit“ scheint in seinem Vokabular wirklich nicht enthalten zu sein.

Dr. Joachim „Jo“ Schüth danke ich für die sehr interessante und lehrreiche Zeit und seine besondere Fähigkeit auf jede „dumme“ Frage eine kluge Antwort geben zu können.

„Es hat mir sehr viel Freude bereitet, mit ihm zusammenzuarbeiten, und ich danke ihm sehr für seine Hilfe...“ Dieses Kompliment gebe ich Thomas Schieder, der mir über all die Anfangshürden hinweggeholfen hat, sehr gerne zurück.

Herrn Prof. Dr. P. David möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Ich habe die Zeit in der Arbeitsgruppe, bestehend aus Christiane Zamponi, Moritz Beckmann, Christoph Bommas, Matz Haaks, Lucian Isfan, Markus Krechel, Ingo Müller, Pekka Pursula, Michael Röbel und Dr. Torsten Staab sehr genossen. Viele Unterhaltungen waren fruchtbar und noch mehr haben gezeigt, dass es auch noch ein Leben neben der Physik gibt.

Des weiteren möchte ich mich bei allen anderen Mitarbeitern des ISKP bedanken, auf deren Kooperation und Hilfe ich immer setzen konnte. In diesem Zusammenhang seien die Werkstätten, das Zyklotron-Team, Frau H. Hodde und PD Dr. P.D. Eversheim nochmals besonders erwähnt.

Mein größter und herzlichster Dank gilt meinen Eltern. Durch ihr Vertrauen in mich, sowie ihre moralische und finanzielle Unterstützung, hatte ich alle Freiheiten, mein Studium in jeder Hinsicht so zu gestalten, wie ich es mir vorgestellt habe.