Polarimetrie an hyperpolarisiertem ^{129}Xenon

Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades eines
Diplomphysikers

dem Fachbereich für Physik
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
vorgelegt von

Frank Mühlbauer
geboren in Mainz

20. Februar 2007

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Konstanten **1**

1 Einleitung und Motivation **3**

2 Grundlagen **7**
2.1 Kernmagnetische Resonanz (NMR) 7
2.1.1 Polarisation 9
2.1.2 Klassische Beschreibung und Bloch'sche Gleichungen . . 9
2.1.3 Relaxationszeiten 14
2.1.4 Free Induction Decay Signal (FID) 16
2.2 Fourier-Transformations-NMR-Spektroskopie 16
2.2.1 Fouriertransformation 17
2.3 Linienbreiten bei atomaren Übergängen 21
2.3.1 Natürliche Linienbreite 23
2.3.2 Druckverbreiterung 23
2.3.3 Dopplerverbreiterung 25
2.3.4 Sättigungsverbreiterung 25

3 Hyperpolarisierte Gase **27**
3.1 Optisches Pumpen 29
3.2 Spinaustausch 32
3.3 Relaxationsmechanismen 34
3.3.1 Spin-Rotations Relaxationen 35
3.3.2 Wandrelaxationen 36
3.3.3 Relaxation durch Magnetfeldinhomogenitäten 37
3.3.4 Weitere Relaxationsmechanismen 37

4 Aufbau des Xenon-Polarisators **39**
4.1 Gaszufuhr 39
4.2 Optische Pumpzelle und Haltefeld 41
4.3 Heizsystem 42
4.4 Das Lasersystem 42
4.5 Ausfriereinheit mit NMR Mandhala 44
4.6 Das optische Spektrometer 45

5 Messungen im Continuous-Flow-Modus **49**

5.1 Versuchsaufbau 49
5.2 Variation der Länge des gasführenden Schlauchs 51
5.3 Einfluss des Haltefeldes auf die Polarisation 52
5.4 Optimierung des Gasflusses 53
5.5 Abhängigkeit der Polarisation von der Gasmischung 54
5.5.1 Einfluss des Heliumanteils 54
5.5.2 Variation des Xenonanteils 55
5.5.3 Variation des Stickstoffanteils 56
5.6 Einfluss der Temperatur 59
5.7 Zeitliche Entwicklung des Laserspektrums 63
5.8 Variation der Laserleistung 64
5.9 Variation der Diodentemperatur 67

6 Messungen im Batch-Modus 69
6.1 Relaxationszeit von gasförmigen Xenon 69
6.2 Magnetfeldabhängige Relaxation beim Auftauprozess 70
6.3 Polarisationsverlust durch Einfrieren und Auftauen 72
6.4 Bestimmung der absoluten Polarisation 74

7 Niedrigfeld NMR Apparatur 77
7.1 Experimenteller Aufbau 77
7.1.1 Spulengeometrie und Anpassung 79
7.1.2 Pulserzeugung 80
7.1.3 Verstärkerschaltung 82
7.1.4 Signalabschätzung 87
7.2 Messung an einem 3-Helium Phantom 88
7.3 Messung an ausgefrorenem Xenon 90
7.3.1 Messung im Streufeld des 200MHz Magneten 95

8 Zusammenfassung und Ausblick 99

A MatLab Programme 101
A.1 Messung der Polarisation im 200MHz Magneten 101
A.2 Online NMR Steuerung 104

B Schaltbilder 105
B.1 Schaltbarer Verstärker 105
B.2 Messung des Eingangswiderstands 106
B.3 Messung des Ausgangswiderstands 106

Literaturverzeichnis 109

Abkürzungen und Konstanten

Abkürzungen & Symbole

FID	Free Induction Decay
Γ	Relaxationsrate
HF-Puls	hochfrequenter Puls
LDA	Laserdioden Array
M_0	Nettomagnetisierung
MEOP	Metastable Exchange Optical Pumping
MRI	Magnetic Resonance Imaging
MRT	Magnetresonanztomographie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ω_0	Larmor-Frequenz
P	Polarisation
PU	Polyurethan
ppm	parts per million
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis (signal-to-noise ratio)
SE	Spinaustausch
SEOP	Spin Exchange Optical Pumping
SZ	Spinzerstörung

ρ_{Rb}	Rubidiumteilchendichte
σ	Wirkungsquerschnitt
T_1	longitudinale Relaxationszeit
T_2	transversale Relaxationszeit

Konstanten

amagat	Teilchendichte bei Standardbedingungen (p_0=1013 mbar und T = 273K) entspricht $2,69 \cdot 10^{-19} cm^{-3}$
$\gamma(^3He)$	magnetogyrisches Verhältnis für ^{3}He $[-2,0380 \cdot 10^8 rad/sT]$
$\gamma(^{129}Xe)$	magnetogyrisches Verhältnis für ^{129}Xe $[-7,452 \cdot 10^7 rad/sT]$
h	Planck'sches Wirkungsquantum $[6,62607 \cdot 10^{-34} Js]$
$\hbar$=h/2π	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum $[1,054572 \cdot 10^{-34} Js]$
k	Boltzmann-Konstante $[1,38065 \cdot 10^{-23} J/K]$
m_e	Ruhemasse des Elektrons $[9,10938 \cdot 10^{-31} kg]$
μ_k	Kernmagneton $[5,0508 \cdot 10^{-27} J/T]$
μ_0	magnetische Feldkonstante $[4\pi \cdot 10^{-7} Vs/Am]$
N_a	Avogadrozahl $[6,02214 \cdot 10^{23} mol^{-1}]$
R	Gaskonstante $[8,3145 J/molK]$

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Die kernmagnetische Resonanz hat sich seit ihrer Entdeckung durch Purcell bzw. Bloch 1946 [Purcell 46, Bloch 46] zu einer wichtigen Untersuchungsmethode innerhalb der Physik, Chemie, Biologie, Medizin sowie in der Materialforschung entwickelt. Grob kann man zwei Teilgebiete unterscheiden, die auf dem Phänomen der Kernmagnetischen Resonanz (NMR, von engl. ***N****uclear* ***M****agnetic* ***R****esonance*) basieren. Das bildgebende Verfahren, die so genannte Magnetresonanztomographie (MRT), ist durch die Verwendung in der Medizin heute wohl die bekannteste Anwendung. Die NMR-Spektroskopie untersucht die Wechselwirkung von Kernspins in einem äußeren Magnetfeld und ihrer Umgebung. Aus den erhaltenen Spektren lassen sich Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung sowie auf Struktur und Dynamik der untersuchten Probe ziehen.

Ein grundlegendes Problem der NMR, ist die im Allgemeinen sehr geringe Signalintensität aufgrund des kleinen Besetzungszahlunterschieds im thermischen Gleichgewicht. Um das Signal zu vergrößern, ist es nötig die Kernspinpolarisation zu erhöhen. Dies kann entweder durch eine Temperaturverringerung oder einer Erhöhung des angelegten Magnetfeldes erfolgen. Diese Methoden sind jedoch in vielen Fällen aus technischen oder praktischen Gründen nicht anwendbar. Eine weitere Möglichkeit das Signal besteht darin die Kernspinpolarisation durch spezielle Methoden künstlich zu steigern. Dieser so genannte *hyperpolarisierte* Zustand, führt zu einer Verbesserung des Signals um mehrere Größenordnungen. Insbesondere NMR Untersuchungen bei niedrigen Magnetfeldern profitieren von diesen Hyperpolarisationsmethoden.

Hyperpolarisierte Gase finden in den verschiedensten Gebieten ihre Anwendung. Polarisiertes ^{3}He wird z.B. in der Beschleunigerphysik als Neutro-

nen Spinfilter [Batz 05] oder zur Bestimmung des elektrischen Formfaktors des Neutrons $G_{e,n}$ verwendet [Schmiedeskamp 04, Bermuth 01]. Ferner wird hyperpolarisiertes ^{129}Xe zur Analyse chemischer Eigenschaften und Strukturen von z.B. mikroporösen Systemen [Soldatov 04] oder Festkörperoberflächen [Raftery 91] in der NMR eingesetzt. Sowohl hyperpolarisiertes ^{3}He als auch ^{129}Xe eignen sich als Kontrastmittel für medizinische Anwendungen, da sie keine schädlichen Auswirkungen auf den menschlichen Körper haben und durch Inhalation einfach appliziert werden können. Aufgrund der für ^{3}He erreichbaren hohen Polarisationsgrade und Gasmengen wird es vorwiegend für die Lungenbildgebung eingesetzt [Surkau 99, Ebert 96]. Xenon hingegen bietet außerdem den Vorteil, dass es sich in verschiedenen Lösungsmitteln sowie in Blut und Gewebe lösen lässt. Diese Trägerlösungen mit hyperpolarisierten ^{129}Xe lassen sich als NMR-Kontrastmittel in Perfusions- oder Spektroskopie-Messungen [Swanson 99] und NMR-Angiographie Experimenten [Möller 99] verwenden. Das gelöste Xenon kann außerdem die Blut-Hirn-Schranke überwinden, wodurch sogar ^{129}Xe-Gehirnbildgebung ermöglicht wird [Albert 94].

Nach einer Einführung in die kernmagnetischen Resonanz und weiterer theoretischen Grundlagen, wird näher auf die Hyperpolarisation eingegangen. In Kapitel 3 dieser Arbeit wird speziell die Methode zur Hyperpolarisation von ^{129}Xe, das *Spinaustauschpumpen* (SEOP, von engl. spin exchange optical pumping) erläutert. Außerdem werden die wichtigsten Relaxationsmechanismen, welche zur Zerstörung der Hyperpolarisation führen diskutiert. Ziel dieser Arbeit war es, die in Kapitel 4 beschriebene Apparatur zur Erzeugung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe zu charakterisieren und zu optimieren, da bisher noch keine systematische Untersuchung des verschiedenen Polarisationsparameter für den verwendeten Aufbau erfolgte. Durch eine Verbesserung der erreichbaren Polarisation kann ein wertvoller Signalgewinn für sämtliche NMR Messungen an hyperpolarisiertem ^{129}Xe erreicht werden. In Kapitel 5 wird der Einfluss aller relevanten Parameter auf den Polarisationsprozess und dessen Dynamik untersucht. Kapitel 6 beschäftigt sich näher mit der Herstellung und den Eigenschaften der Transportgefäße für hyperpolarisiertes Xenon. Außerdem wird die erreichte absolute Polarisation bestimmt. In Kapitel 7 wird die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und konstruierte Niedrigfeld NMR Apparatur beschrieben und erläutert. Ferner werden die mit diesem Aufbau durchgeführten Messungen an ^{3}He und ^{129}Xe gezeigt. Diese Niedrigfeld NMR Apparatur

soll direkt im Polarisator zu Einsatz kommen, um die Polarisation während des Polarisationsprozesses in Echtzeit zu kontrollieren. Kapitel 8 schließt mit einer Zusammenfassung und gibt einen Ausblick auf weitere mögliche Verbesserungen des Polarisators.

Kapitel 2

Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die theoretischen Grundlagen, die für das Verständnis der durchgeführten Experimente und der Erzeugung von hyperpolarisiertem ^{129}Xenon notwendig sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und des Umfangs wird weitestgehend auf eine detaillierte Ausführung verzichtet und lediglich eine Einführung in die relevante Thematik geboten. Für eine tiefergehende Behandlung der Prinzipien der NMR sei auf [Levitt 01] und [Harris 86] verwiesen. Die Methoden zur Erzeugung von hyperpolarisierten Gasen werden z.B. in [Oros 04] und [Brunner 99] näher erläutert.

2.1 Kernmagnetische Resonanz (NMR)

Die kernmagnetische Resonanz (NMR von engl. nuclear magnetic resonance) ist ein Effekt, der auf der Wechselwirkung des magnetischen Moments eines Atomkerns mit elektromagnetischen Feldern beruht. Atomkerne besitzen einen Kernspin $\vec{I}$, mit der dazugehörigen Quantenzahl I, die ganz- oder halbzahlige Werte annehmen kann. Für die in dieser Arbeit verwendeten Isotope ^{129}Xe und ^{3}He gilt $I = 1/2$. Der Kernspin hängt über die Proportionalitätskonstante γ, dem magnetogyrischen Verhältnis, mit einem magnetischen Dipolmoment $\vec{\mu}$ zusammen:

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar \cdot \vec{I}, \tag{2.1}$$

mit dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum $\hbar = h/2\pi = 1,054572 \cdot 10^{-34} Js$. Für jeden Atomkern mit nicht verschwindendem Kerspin ist das magnetogyrische Verhältnis eine charakteristische Größe. Für ^{129}Xenon und ^{3}Helium beträgt es $\gamma(^{129}Xe) = -7,452 \cdot 10^{7} rad/sT$ bzw. $\gamma(^{3}He) = -2,0380 \cdot$

$10^8 rad/sT$ [Harris 01].

Befindet sich ein Kernspin $\vec{I}$ in einem Magnetfeld $\vec{B_0} = B_0 \cdot \vec{e_z}$, so wird die Entartung der Eigenzustände aufgehoben und man beobachtet diskrete Energieniveaus

$$E = \vec{\mu}\vec{B_0} = -m\gamma\hbar B_0, \tag{2.2}$$

mit der magnetischen Quantenzahl m=-I, -I+1, $\cdots$, I. Man erhält also 2I+1 diskrete Energieniveaus. Diese Aufspaltung wird als Zeeman-Aufspaltung bezeichnet.

Da in dieser Arbeit ausschließlich Kerne mit I=1/2 (^3He und ^{129}Xe) betrachtet werden, beschränken sich die Ausführungen auf eine Aufspaltung in zwei Energieniveaus bzw. zwei Orientierungen für die Spins (siehe Abbildung 2.1). Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus ergibt sich zu

$$\Delta E = |E_+ - E_-| = |\gamma|\hbar B_0. \tag{2.3}$$

Dies entspricht einer Anregungsfrequenz, der so genannten Larmor-Frequenz ω_0, von

$$\omega_0 = \frac{\Delta E}{\hbar} = \gamma B_0. \tag{2.4}$$

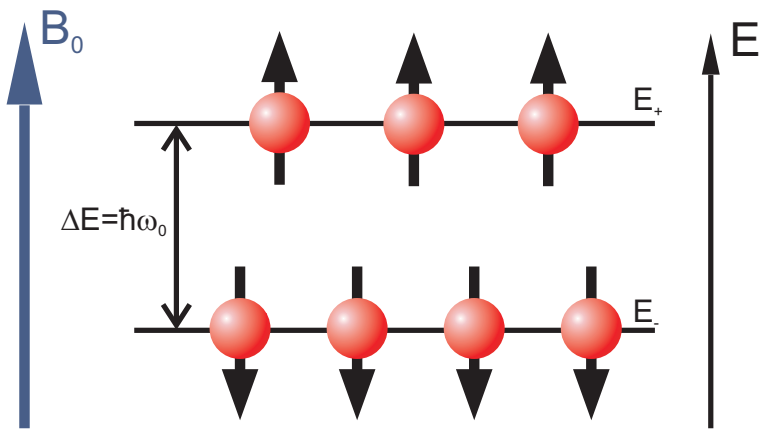


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Zeeman Aufspaltung der Kernenergieniveaus in Folge eines Magnetfeldes B_0 entlang der z-Achse. Die dargestellte Orientierung hängt vom magnetischen Moment des Kerns ab. Die gezeigte Anordnung ist korrekt für ^{3}He und ^{129}Xe ($\mu < 0$), wobei für ^{1}H ($\mu > 0$) die Reihenfolge der Niveaus umgekehrt werden müsste.

2.1.1 Polarisation

Die Polarisation P eines Systems mit zwei Energieniveaus E_+ und E_- hängt von den Besetzungszahlen der Energieniveaus N_+ und N_- ab und ist definiert als:

$$P = \frac{|N_- - N_+|}{N_- + N_+} \tag{2.5}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Besetzung dieser Energieniveaus über die Boltzmann-Verteilung gegeben. Somit gilt für das Verhältnis der Besetzungszahlen:

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{e^{-E_-/kT}}{e^{-E_+/kT}} = e^{(\Delta E)/kT} \tag{2.6}$$

Dabei ist T die Temperatur in Kelvin und k die Boltzmann-Konstante ($k = 1,38065 \cdot 10^{-23} J/K$). Nach Einsetzen der Gleichungen (2.6) und (2.3) in die Gleichung für die Polarisation (2.5) und einigen Umformungen erhält man:

$$P = \tanh\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) = \tanh\left(\frac{|\gamma|\hbar B_0}{2kT}\right) \underbrace{\approx \frac{|\gamma|\hbar B_0}{2kT}}_{|\gamma|\hbar B_0 \ll kT} \tag{2.7}$$

Dabei wurde die so genannte Hochtemperaturnäherung durchgeführt, die für $|\gamma|\hbar B_0 \ll kT$ gilt und im Allgemeinen erfüllt ist.

Die Nettomagnetisierung M_0 einer Probe ergibt sich dann zu

$$M_0 = g_J \mu_k I N P = \frac{\gamma \hbar N P}{2} \approx \frac{\hbar^2 \gamma^2 N B_0}{4kT}. \tag{2.8}$$

Dabei ist g_J der Landé-Faktor des jeweiligen Atoms, I der Kernspin (für ^{129}Xenon oder ^{3}Helium gleich 1/2), μ_k das Kernmagneton ($\mu_k = 5,0508 \cdot 10^{-27} JT^{-1}$), N die Anzahl der untersuchten Kerne und P die Polarisation.

2.1.2 Klassische Beschreibung und Bloch'sche Gleichungen

Die Bloch'sche Theorie liefert eine makroskopische Beschreibung der magnetischen Resonanz, indem sie das Verhalten eines ganzen Ensembles von magnetischen Dipolen behandelt. Die hierfür relevante physikalische Größe ist der Magnetisierungsvektor $\vec{M}$, der als Summe aller magnetischen Dipolmomente in einem Volumen V definiert ist: $\vec{M} = \frac{1}{V}\sum_n \vec{\mu}_n$. Für ein Zwei-Niveau-System (I = 1/2) ist eine klassische Behandlung dieser makroskopischen Magnetisie-

rung im so genannten Vektorbild möglich. Analog zur Bewegungsgleichung eines magnetischen Moments in einem magnetischen Feld $\vec{B}$, leitet man für die Magnetisierung ab:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) \ . \tag{2.9}$$

Betrachtet man die kartesischen Komponenten dieser Gleichung, erhält man ein System von drei gekoppelten Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma[M_y B_z(t) - M_z B_y(t)] \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma[M_z B_x(t) - M_x B_z(t)] \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma[M_x B_y(t) - M_y B_x(t)] \ . \end{aligned} \tag{2.10}$$

Wir betrachten nun den Fall eines statischen Magnetfeldes entlang der z-Achse ($B_z = B_0 = const.$, $B_x = B_y = 0$). Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man $M_y = 0$ wählen was zu einer Vereinfachung der Gleichungen (2.10) führt

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B_0 \tag{2.11}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x B_0 \tag{2.12}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = 0 \ . \tag{2.13}$$

Leitet man Gleichung 2.11-2.13 nach der Zeit t ab, so erhält man durch ihre Kombination

$$\frac{d^2}{dt^2} M_{x,y} = -(\gamma B_0)^2 M_{x,y} \ . \tag{2.14}$$

Die Lösungen dieser entkoppelten harmonischen Differentialgleichungen lauten

$$M_x(t) = M_x(0)\cos(\omega_0 t) \tag{2.15}$$

$$M_y(t) = M_y(0)\sin(\omega_0 t) \ , \tag{2.16}$$

mit der Larmor-Frequenz

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \tag{2.17}$$

Die Lösung der Gleichung (2.13) identifiziert man leicht mit:

$$M_z(t) = M_z(0) = const. \tag{2.18}$$

Die Gleichungen (2.15), (2.16) und (2.18) beschreiben eine Präzession des Magnetisierungsvektor mit der Larmor-Frequenz ω_0 auf einem Kegel, dessen Achse entlang des magnetischen Feldes liegt (siehe Abbildung 2.2).

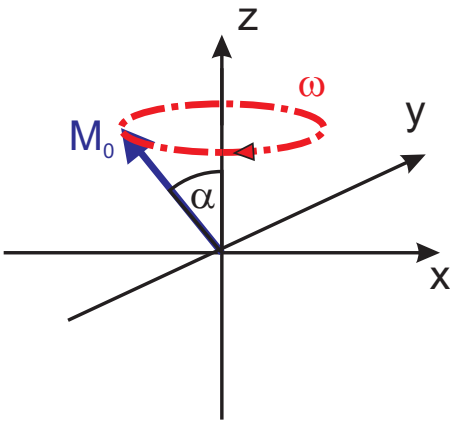


Abbildung 2.2: Präzession des Magnetisierungsvektors $\vec{M}$ mit der Larmor-Frequenz ω_0. Das Magnetfeld B_0 verläuft in z-Richtung.

Experimentell beobachtet man jedoch, dass die Magnetisierung Relaxationsprozessen unterliegt, ihre Komponenten also einem Gleichgewichtszustand mit $\frac{dM}{dt} = 0$ entgegenstreben. Prinzipiell unterscheidet man zwei Relaxationsarten. Bei der *longitudinalen Relaxation*, nähert sich die M_z-Komponente mit der Zeit dem Betrag der thermischen Magnetisierung M_0 an. Die beiden transversalen Komponenten hingegen erreichen ihren Gleichgewichtszustand mit $M_x = M_y = 0$. Diesen Effekt nennt man *transversale Relaxation*. Diese Prozesse resultieren aus Wechselwirkungen mit der Umgebung und werden ausführlicher in Abschnitt 3.3 besprochen. Beide Relaxationen werden durch Zeitkonstanten charakterisiert, die angeben wie schnell die jeweilige Komponente zu ihrem Gleichgewichtszustand strebt. Die longitudinale Relaxationszeit wird mit T_1 und die transversale mit T_2 bezeichnet. Auf die Relaxationszeiten wird in einem späteren Abschnitt (2.1.3) weiter eingegangen.

Um diesen Beobachtungen Rechnung zu tragen, müssen die Gleichungen (2.10) noch um phänomenologische Relaxationsterme ergänzt werden. Dies

führt zu den so genannten *Bloch'schen Gleichungen*:

$$\begin{aligned}
\frac{dM_x}{dt} &= \gamma[M_y B_z(t) - M_z B_y(t)] - M_x/T_2 \\
\frac{dM_y}{dt} &= \gamma[M_z B_x(t) - M_x B_z(t)] - M_y/T_2 \\
\frac{dM_z}{dt} &= \gamma[M_x B_y(t) - M_y B_x(t)] - (M_z - M_0)/T_1 \ .
\end{aligned} \tag{2.19}$$

M_0 ist hierbei der Betrag der thermischen Magnetisierung.

Im thermischen Gleichgewicht ist der Magnetisierungsvektor parallel zum Magnetfeld, also entlang der z-Achse ausgerichtet. Die transversalen Komponenten der Magnetisierung M_x und M_y sind dementsprechend Null. Um aber ein NMR Signal (FID siehe Abschnitt 2.1.4) registrieren zu können, ist es nötig dieses Gleichgewicht zu stören. Anhand der Gleichungen 2.19 kann man erkennen, dass dazu ein zeitabhängiges Magnetfeld in der x-y-Ebene nötig ist. Wir betrachten zunächst ein linear polarisiertes Feld, da dieses experimentell einfach zu erzeugen ist und deshalb in den meisten NMR Experimenten verwendet wird. Ein linear polarisiertes Feld kann als Superposition aus einem rechtsdrehenden $\vec{B}_1^r(t)$ und einem linksdrehenden $\vec{B}_1^l(t)$ zirkular polarisierten Feld beschrieben werden. Wählt man ohne Beschränkung der Allgemeinheit die x-Achse als Polarisationsrichtung und setzt die Phase auf Null, so erhält man für das linear polarisierte Feld

$$\vec{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega t)\hat{e}_x = \vec{B}_1^r(t) + \vec{B}_1^l(t) \ . \tag{2.20}$$

Man beachte, dass hierbei B_1 die Amplitude des physikalischen Magnetfeldes ist und nicht die Amplitude der beiden zirkular polarisierten Felder. Dies führt zu einem Faktor 1/2 der sich auch in der weiteren Rechnung fortsetzt. Die gegenläufigen zirkular polarisierten Komponenten lauten:

$$\vec{B}_1^r(t) = \frac{1}{2} B_1(\cos(\omega t)\hat{e}_x + \sin(\omega t)\hat{e}_y) \tag{2.21}$$

$$\vec{B}_1^l(t) = \frac{1}{2} B_1(\cos(\omega t)\hat{e}_x - \sin(\omega t)\hat{e}_y) \tag{2.22}$$

Jedoch hat nur eine dieser Komponenten den gleichen Drehsinn wie die Präzession des Magnetisierungsvektors. Die gegenläufig Komponente kann in guter Näherung vernachlässigt werden, da sich die beiden Frequenzen stark unter-

scheiden. Daher ignorieren wir die linksdrehende Komponente und erhalten mit dem statischen Feld B_0 für das gesamte Magnetfeld

$$\vec{B}(t) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}B_1 \cos(\omega t) \\ \frac{1}{2}B_1 \sin(\omega t) \\ B_0 \end{pmatrix} . \tag{2.23}$$

Eine Lösung der Bloch'schen Gleichungen mit einem solchen zeitabhängigen Feld ist nicht mehr so einfach möglich. Um das Problem zu vereinfachen geht man deshalb in ein *rotierendes Koordinatensystem* über, in dem das Magnetfeld zeitunabhängig ist. Dieses rotierende Koordinatensystem ist gekennzeichnet durch folgende Transformation:

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X \cos(\omega t) + Y \sin(\omega t) \\ -X \sin(\omega t) + Y \cos(\omega t) \\ Z \end{pmatrix} \tag{2.24}$$

Im rotierenden Koordinatensystem ist das Magnetfeld wie gewünscht zeitunabhängig:

$$\vec{B}'(t) = \begin{pmatrix} B'_x(t) \\ B'_y(t) \\ B'_z(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}B_1 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \tag{2.25}$$

Transformiert man nun auch die Magnetisierung, erhält man die *Bloch'schen Gleichungen im rotierende Koordinatensystem*:

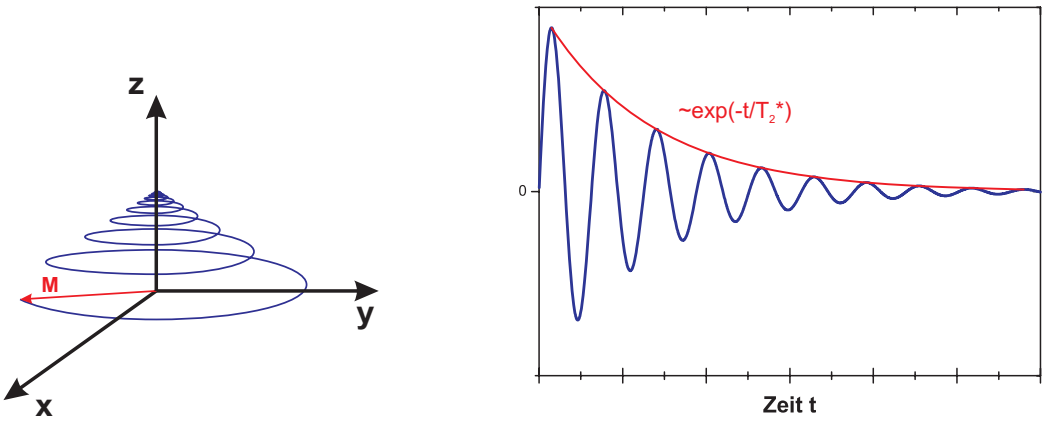
$$\begin{aligned} \frac{dM'_x}{dt} &= M'_y(\omega - \omega_0) - M'_x/T_2 \\ \frac{dM'_y}{dt} &= M'_z\omega_1 - M'_x(\omega - \omega_0) - M'_y/T_2 \\ \frac{dM'_z}{dt} &= -M'_y\omega_1 - (M'_z - M_0)/T_1 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Anhand dieser Gleichungen erkennt man, dass es durch das eingestrahlte Feld zu einer zusätzlichen Präzession der Magnetisierung um die x-Achse mit der so genannten *Rabi Frequenz* ω_1 kommt:

$$\omega_1 = \frac{1}{2}\gamma B_1 \tag{2.27}$$

Nach einer Zeit τ wird dementsprechend der Magnetisierungsvektor um den „Flipwinkel“ α relativ zum stationären Magnetfeld ausgelenkt

$$\alpha = |\omega_1 \tau| = \left| \frac{1}{2} \gamma B_1 \tau \right| \ . \tag{2.28}$$



(a) Magnetisierungsvektor M (b) FID

Abbildung 2.3: (a) Zeitlicher Verlauf des Magnetisierungsvektors nach einem 90°-Puls (b) Das dazugehörige Messsignal: Der Freie Induktionszerfall (FID)

2.1.3 Relaxationszeiten

Longitudinale Relaxation

Die longitudinale Relaxation beschreibt die Rückkehr eines gestörten Spinsystems in den thermischen Gleichgewichtszustand mit der Gleichgewichtsmagnetisierung M_0, d.h. die Rückkehr des Magnetisierungsvektors $\vec{M}$ in die z-Richtung. Die Störung des Systems kann dabei z. B. durch Einstrahlen eines hochfrequenten elektromagnetischen Pulses (HF-Puls) erfolgen. Der zeitliche Verlauf der Relaxation wird durch die longitudinale Relaxationszeit T_1 charakterisiert. Die bei der Relaxation freiwerdende Energie wird an die Umgebung abgegeben. Im Festkörper geschieht dies durch Wechselwirkung der Spins mit dem Gitter, daher findet man auch häufig die Bezeichnung Spin-Gitter-Relaxation. Für Gase und Flüssigkeiten, ist diese Bezeichnung jedoch eher unpassend. Die Anregung des Spinsystems durch einen HF-Puls führt zu einer Auslenkung der makroskopischen Magnetisierung aus der Richtung des

Magnetfeldes B_0 (z-Richtung) in die xy-Ebene. Direkt nach einem 90°-Puls ist die longitudinale Komponente der Magnetisierung M_z gleich Null. Im Anschluss streben die Spins wieder in ihren Gleichgewichtszustand zurück. Eine phänomenologische Beschreibung der Relaxation nach einem HF-Puls erlaubt die z-Komponente der Bloch'schen Gleichungen 2.26:

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \tag{2.29}$$

Die Lösung dieser Differential-Gleichung liefert einen exponentiellen Verlauf für die longitudinale Magnetisierung nach einem HF-Puls zur Zeit t=0, der zur longitudinalen Magnetisierung $M_z(0) = 0$ geführt hat:

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(0) - M_0) \cdot e^{-\frac{t}{T_1}} \tag{2.30}$$

Transversale Relaxation

Die transversale Relaxation bezeichnet im Gegensatz zur longitudinalen Relaxation nicht nur die Rückkehr zum thermischen Gleichgewicht, sondern auch die Abnahme des detektierten Signals durch den Verlust der Phasenkohärenz der beteiligten Spins. Dies ist eine Folge der Wechselwirkung der Spins untereinander und wird deshalb auch Spin-Spin-Relaxation genannt. In den Bloch'schen Gleichungen wird diese Relaxation durch die Zeit T_2 berücksichtigt (vgl. 2.19). Dabei geht man von einem absolut homogenen Magnetfeld aus, so dass alle Spins mit gleicher Larmor-Frequenz präzedieren. Lokale Suszeptibilitätsunterschiede und Magnetfeld-Inhomogenitäten führen jedoch dazu, dass die Spins, abhängig von ihrem Ort, leicht unterschiedliche Magnetfelder spüren und deshalb mit unterschiedlichen Frequenzen rotieren. Dies führt zu einem weiteren Verlust der Phasenkohärenz, was zu einer Verkürzung der transversalen Relaxationszeit führt. Diese veränderte Relaxationszeit wird mit T_2^* bezeichnet, für sie gilt

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} + |\gamma \Delta B| \,. \tag{2.31}$$

Dabei resultiert die Zeitkonstante T_2' aus lokalen Suszeptibilitätsunterschieden und der Magnetfeldunterschied ΔB aus externen Magnetfeldinhomogenitäten. Die zeitliche Änderung der Magnetisierung bzgl. der x- bzw. y-Achse geht somit

von 2.15 und 2.16 über in

$$M_{xy}(t) = M_{0,xy}(t)\ e^{-i\omega_0 t} e^{-\frac{t}{T_2^*}}\ . \tag{2.32}$$

2.1.4 Free Induction Decay Signal (FID)

Nach einem HF-Puls präzediert der Magnetisierungsvektor um das stationäre Magnetfeld bzw. um die z-Achse. Aufgrund der transversalen Relaxation (siehe 2.1.3) nehmen die x-y-Komponenten des Magnetisierungsvektors mit der Zeitkonstanten T_2^* ab

$$M_x(t) = M_0 \sin(\alpha) \sin(\omega_o t) e^{-t/T_2^*} \tag{2.33}$$

$$M_y(t) = -M_0 \sin(\alpha) \cos(\omega_o t) e^{-t/T_2^*}\ . \tag{2.34}$$

Die z-Komponente hingegen strebt aufgrund von longitudinaler Relaxation ihrem Gleichgewichtswert M_0 entgegen. Als resultierende Bewegung des Magnetisierungsvektors erhält man somit einen spiralförmigen Verlauf, der in Abbildung 2.3 verdeutlicht wird.

Mit Hilfe einer Spule kann die Quermagnetisierung d.h. die Magnetisierung in der x-y-Ebene und deren zeitlicher Verlauf induktiv aufgenommen werden. Das registrierte Signal wird als freier Induktionszerfall (FID von engl. free induction decay) bezeichnet und stellt das grundlegende Signal in der NMR dar. Ein solches typisches FID Signal ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Der FID ist ein Zeitsignal. Überträgt man dieses mit Hilfe einer Fourier-Transformation (siehe 2.2) in den Frequenzraum, so erhält man einen Peak bei der Larmor-Frequenz ω_0, mit der Breite [Ruset 06]

$$\Delta\nu = \frac{\sqrt{3}}{\pi T_2^*}\ . \tag{2.35}$$

2.2 Fourier-Transformations-NMR-Spektroskopie

Die ersten NMR-Spektrometer wurden im so genannte CW-Verfahren (continuous wave) betrieben. Dabei wird die Probe durch eine kontinuierlich eingestrahlte, schmalbandige Radiofrequenz angeregt. Entweder variiert man dann das Haltefeld B_0 und strahlt mit einer konstanten Frequenz ein (Field-Sweep-

Methode), oder die eingestrahlte Frequenz wird bei konstantem Magnetfeld verändert (Frequency-Sweep-Methode). Das resultierende NMR Signal der Probe kann dann in Abhängigkeit des Magnetfeldes (d.h. Resonanzfrequenz der Probe) oder der Anregungsfrequenz aufgetragen werden. Somit erhält man das Signal in Abhängigkeit einer Frequenz; man arbeitet also in der so genannten *Frequenzdomäne*.

Heutzutage arbeiten moderne NMR-Spektrometer jedoch mit dem Puls-Verfahren. Durch Einstrahlen von kurzen elektromagnetischen Impulsen im Radiofrequenzbereich (sog. RF-Pulse) wird die Probe angeregt. Das NMR Signal wird dann als Funktion der Zeit registriert. In der Spektroskopie interessiert man sich jedoch nicht vornehmlich für Zeitabhängigkeiten. Mittels der Fouriertransformation (FT), ist es möglich dieses Zeitsignal in ein Frequenzspektrum umzuwandeln. Diese Art der NMR Spektroskopie nennt man dementsprechend auch gepulste Fourier-Transformations-NMR-Spektroskopie (FT-NMR). Da mittlerweile die Durchführung einer Fourier-Transformation mit Hilfe eines Computers in Echtzeit durchgeführt werden kann, hat das FT-NMR-Verfahren das doch sehr zeitaufwendig CW-Verfahren abgelöst. In der Zeit, die die Aufnahme eines CW-Spektrums benötigte, können heute viele FT-Spektren aufgenommen werden, was durch Aufsummieren zu einem verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis führt.

2.2.1 Fouriertransformation

Die Fourier-Transformation ist eine Integraltransformation, die einer Funktion eine andere Funktion (ihre Fouriertransformierte) zuordnet. Sie wurde 1822 von dem französischen Mathematiker Jean Baptiste Joseph Fourier in seiner *Théorie analytique de la chaleur* entwickelt. Die Fourier-Transformation ist in vielen Wissenschafts- und Technikzweigen von außerordentlicher praktischer Bedeutung. Ihre Anwendungen reichen von der Physik (NMR, Akustik, Optik, Rheologie) über die Signalverarbeitung bis hin zu den Wirtschaftswissenschaften. Konkret wird die Fourier-Transformation häufig dazu verwendet, um für zeitliche Signale (z. B. ein FID) das Frequenzspektrum zu berechnen. Da die Fourier-Transformation auch in dieser Arbeit ein wichtiges Handwerkszeug darstellt, sollen hier ihre mathematischen Grundlagen behandelt werden. Für ein intensiveres Studium des umfangreichen Ge-

biets der Fourier-Transformation sei auf entsprechende Lehrbüchern verwiesen [Klingen 01, Bringham 92].

Die Fourier Reihe

Fourier postulierte in seiner Arbeit, dass sich jede kontinuierliche, periodische Funktion f(t) mit einer Schwingungsdauer $T = 2\pi/\omega$ als eine Summe von Sinus- und Kosinusfunktionen ausdrücken lässt (Fourier Reihe)

$$f(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \ \cos(\omega n t) + b_n \ \sin(\omega n t) \ . \tag{2.36}$$

Dabei repräsentiert a_0 den Mittelwert bzw. Offset der Funktion. Die Vorfaktoren a_n und b_n stellen die Amplituden der Schwingungsterme dar. Diese so genannten *Fourier-Koeffizienten* können wie folgt berechnet werden:

$$a_0 = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) dt \tag{2.37}$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) \ \cos(\omega n t) \ dt \tag{2.38}$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) \ \sin(\omega n t) \ dt \tag{2.39}$$

Mit Hilfe der Euler'schen Identität ($e^{i\alpha} = \cos(\alpha) + i \ \sin(\alpha)$) kann dann die Fourier-Reihe (2.36) in ihre komplexe Darstellung überführt werden

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{i\omega n t} \ , \tag{2.40}$$

mit den komplexen Fourierkoeffizienten

$$c_n = \frac{1}{2}(a_n - i b_n) = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) e^{-in\omega t} dt \ . \tag{2.41}$$

Übergang zur Fourier-Transformation

Mit Hilfe der Fourier-Reihe können also periodische Funktionen in Summen von Sinus- bzw. Kosinusfunktionen zerlegt werden. Im Folgenden betrachten

wir eine nicht-periodische Funktion g(t), die über eine Zeit τ definiert ist. Wiederholt man diese Funktion g(t) nach der Zeit $T = 2\pi/\omega_0 \geq \tau$, erhält man wiederum eine periodische Funktion, die mit Hilfe der Fourier-Reihe zerlegt werden kann. Die komplexe Darstellung der Fourier-Reihe 2.40 geht mit der Substitution $c_n = \frac{c'_n}{T}$ über in:

$$f(t) = \frac{1}{T} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c'_n e^{i\omega_0 nt} \tag{2.42}$$

mit den Koeffizienten

$$c'_n = T\ c_n = \int_{-T/2}^{T/2} f(t) e^{-in\omega_0 t} dt = F(in\omega_0) \tag{2.43}$$

Dabei wurde in Gleichung 2.43 das Integral mit $F(in\omega_0)$ abgekürzt. Mit $1/T = 2\pi/\omega_0$ kann Gleichung 2.42 dann umgeschrieben werden in

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} F(in\omega_0) e^{i\omega_0 nt} \omega_0 \tag{2.44}$$

Führt man nun den Grenzübergang $T \to \infty$ durch erhält man wieder das aperiodische Signal. Der Übergang $T \to \infty$ führt aber aufgrund von T=$\frac{2\pi}{\omega_0}$ zu $\omega_0 \to 0$, d.h. $\omega_0 d\omega$ wird infinitesimal klein. Damit wird aber $n \cdot \omega_0 = n \cdot dw$ zu einer kontinuierlichen Variablen ω. So erhält man aus Gleichung 2.43 und der Summendarstellung Gleichung 2.44 das Fourier-Transformationspaar

$$F(i\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \tag{2.45}$$

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(i\omega) e^{i\omega t} d\omega\ . \tag{2.46}$$

Die Diskrete Fourier-Transformation

Bisher wurden nur kontinuierliche Signalen betrachtet. Im Zeitalter des Computers werden aber vorwiegend Signale digitalisiert und liegen somit in diskreter Form vor. Bei der Digitalisierung einer kontinuierliche Funktion f(t) (z.B. eine Spannungsverlauf) erhält man durch Abtasten der Funktion, in einem Zeitintervall τ, N diskrete Werte (vgl. Abbildung 2.4). Häufig bezeichnet man auch $1/\tau$ als Samplerate.

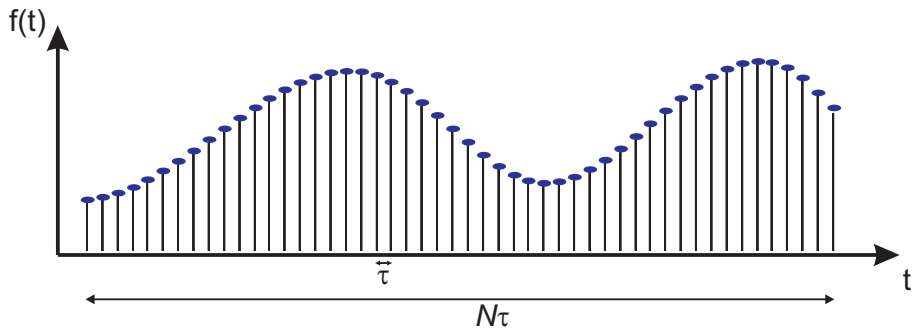


Abbildung 2.4: Diskretisierung einer kontinuierlichen Funktion f(t). Gezeigt sind die Stützpunkte an denen die Funktion abgetastet wird.

Die diskrete Fourier-Transformation (DFT) ist die Fourier-Transformation eines solchen endlichen oder periodischen zeitdiskreten Signals. Das Integral in der Definition der Fourier-Transformation muss deshalb durch eine diskrete Summe ersetzt werden und man erhält die Definition der diskreten Fourier-Transformation

$$F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} f(nT)\, exp\,(-i\omega nT) \ . \tag{2.47}$$

Mittels eines Computers ist es relativ schnell und einfach möglich die diskrete Fourier-Transformation zu berechnen. Ein schneller Algorithmus zur Berechnung ist die *schnelle Fourier-Transformation* (englisch: fast Fourier transform (FFT)). Voraussetzung für ihre Anwendung ist, dass die Anzahl der Abtastpunkte bzw. Stützpunkte eine Zweierpotenz ist. Da die Anzahl der aufgenommenen Punkte meist frei wählbar ist, handelt es sich dabei aber um keine gravierende Einschränkung. Näher soll hier nicht auf den FFT Algorithmus eingegangen werden und es wird auf entsprechende Literatur verwiesen [Bringham 92].

Alias Effekt

Zur Digitalisierung muss ein kontinuierliches Signal diskretisiert werden. Die durch die DFT entstehenden Spektren stimmen nur dann in guter Näherung mit den Spektren des zugrunde liegenden kontinuierlichen Signals überein, wenn bei der Abtastung das Abtasttheorem (Nyquist Theorem) nicht verletzt wurde. Für Nutzsignale muss die Abtastfrequenz ν_A mehr als doppelt so groß sein, wie die maximal auftretende Frequenz ν. Die Grenzfrequenz $1/2\nu_A$ wird

als Nyquist Frequenz ν_{Ny} bezeichnet und es muss gelten:

$$\nu < \frac{1}{2}\nu_A = \nu_{Ny} \ . \tag{2.48}$$

Bei Verletzung des Abtasttheorems wird das Originalsignal nur unzureichend durch die Abtastung wiedergegeben. In Abbildung 2.5 sind zwei Sinusfunktionen mit unterschiedlicher Frequenz dargestellt, deren Stützpunkte dennoch identisch sind.

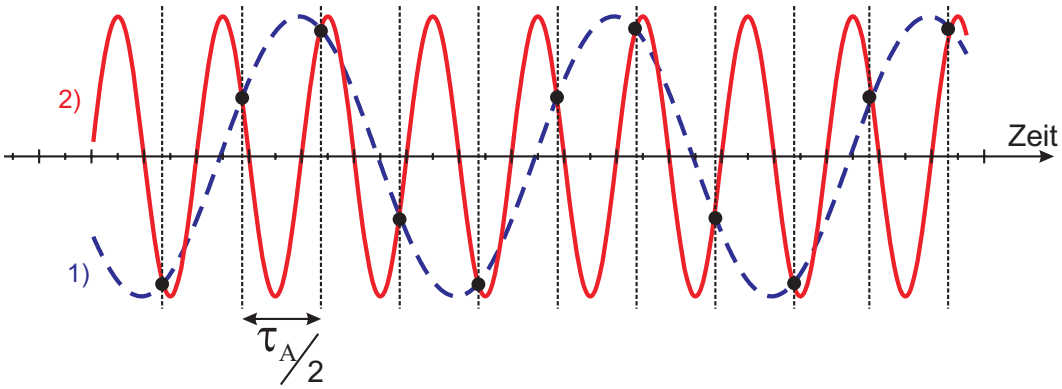


Abbildung 2.5: Obwohl die blau-gestrichelte Kurve (1) eine deutlich kleinere Frequenz ν_1 besitzt als die rote (2) resultieren aus beiden Funktionen die gleichen abgetasteten Werte (schwarze Punkte). Dies liegt daran, dass die Frequenz von (2) größer als die halbe Abtastfrequenz ν_A=$1/\tau_A$ ist.

Durch diesen *Alias Effekt* werden Frequenzen ν die größer als die Nyquist-Frequenz ν_{Ny} sind, im Frequenzspektrum bei kleineren Frequenzen dargestellt, dies wird durch Abb. 2.6 verdeutlicht.

Durch diesen Alias Effekt überlagern mögliche Störfrequenzen $\nu_+ = n\nu_A + \nu_1$ das eigentliche Signal und verfälschen somit die Fouriertransformierte. Um den Alias Effekt zu vermeiden kann z.B. ein Tiefpass Filter verwendet werden, der alle Frequenzen oberhalb der Nyquist-Frequenz ν_{Ny} abschneidet.

2.3 Linienbreiten bei atomaren Übergängen

Für das Verständnis der Details des später besprochenen *optischen Pumpens* (siehe Abschnitt 3.1) ist es wichtig die Prozesse zu verstehen, die zu einer

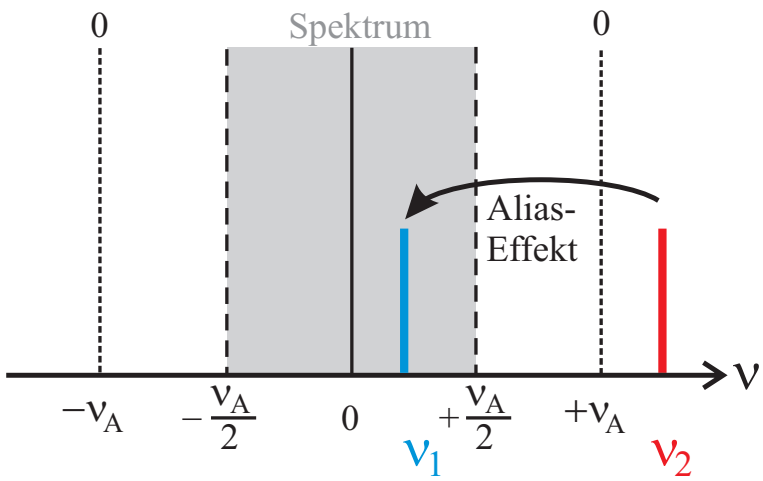


Abbildung 2.6: Verdeutlichung des Alias Effekts anhand der DFT der beiden Sinusschwingungen aus Abbildung 2.6. Die Frequenz ν_2, die größer als die Nyquist-Frequenz $\nu_{Ny} = \nu_A/2$ ist, wird im Frequenzspektrum bei kleineren Frequenzen ν_1 dargestellt.

Linienverbreiterung bei atomaren Übergängen führen. In diesem Abschnitt wird in die entsprechenden Grundlagen eingeführt.

Betrachtet man Übergänge zwischen zwei Energieniveaus E_1, E_2, so beobachtet man nie einen absolut scharfen Übergang (δ-Peak) und die beobachtete Energiedifferenz ist immer mit einer gewissen Unschärfe behaftet. Deshalb misst man nie nur eine einzelne Resonanzfrequenz $\nu_0 = (E_1 - E_2)/h$, sondern immer eine mehr oder weniger breite Frequenzverteilung, eine so genannte Spektrallinie. Es gibt unterschiedliche Prozesse die zu einer solchen Linienverbreiterung führen, wobei man prinzipiell zwischen homogenen und inhomogenen Prozessen unterscheidet. Bei einer für alle Atome gleichartigen Verbreiterung spricht man von einer homogenen Linienverbreiterung. Hingegen liegt eine inhomogene Linienverbreiterung vor, wenn die einzelnen Atome durch zusätzliche physikalische Bedingungen unterscheidbar werden. Die Form einer Spektrallinie hängt ebenfalls von dem zugrunde liegenden Prozess ab. Im Allgemein wird die Linienform durch eine normierte Funktion $g(\nu - \nu_0)$ beschrieben:

$$\int_0^\infty g(\nu - \nu_0) d\nu = 1 \tag{2.49}$$

Als *Linienbreite* $\Delta\nu$ bezeichnet man die Breite der Spektrallinie auf der Höhe

des halben Maximalwerts (FWHM[1]). Einige wichtige Verbreiterungsmechanismen werden im Folgenden näher diskutiert.

2.3.1 Natürliche Linienbreite

Die natürlichen Linienbreite ist ein Resultat der Heisenberg'schen Unschärferelation von Energie und Zeit

$$\Delta E \cdot \tau \geq \frac{h}{2\pi} \ . \tag{2.50}$$

Durch die mittlere Lebensdauer τ eines angeregten Zustandes, erhält dadurch die Resonanzlinie eine spektrale Unschärfe, die so genannte natürliche Linienbreite

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} \ . \tag{2.51}$$

Aus dem einfachen Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators für den angeregten Zustand ergibt sich die Linienform der natürlichen Absorptions- und Emissionslinie zu einer *Lorentz-Linie*

$$g_{Lorentz}(\nu - \nu_0) = \frac{\Delta\nu/2\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu/2)^2} \ , \tag{2.52}$$

mit der Mitten- bzw. Resonanzfrequenz ν_0.

2.3.2 Druckverbreiterung

Bei Drücken über einigen hundert Millibar reduzieren inelastische Stöße unter den Atomen die Lebensdauer der angeregten Zustände was laut Gleichung 2.51 zu einer Linienverbreiterung führt. Neben diesen inelastischen Stößen treten auch elastischen Stößen auf. Dabei kommt es in folge der gegenseitigen Beeinflussung der Stoßpartner zu einer Verschiebung der Energieniveaus. Diese führt neben einer Verbreiterung der Linie auch zu einer Verschiebung der Spektrallinie. Die Linienform für die druckverbreiterte Spektrallinie ist in guter Näherung ebenfalls eine Lorentz-Linie. Jedoch weist sie eine leichte Asymmetrie und die angesprochene Verschiebung der Resonanzfrequenz auf. Zahlenwerte

[1] Full Width at Half Maximum

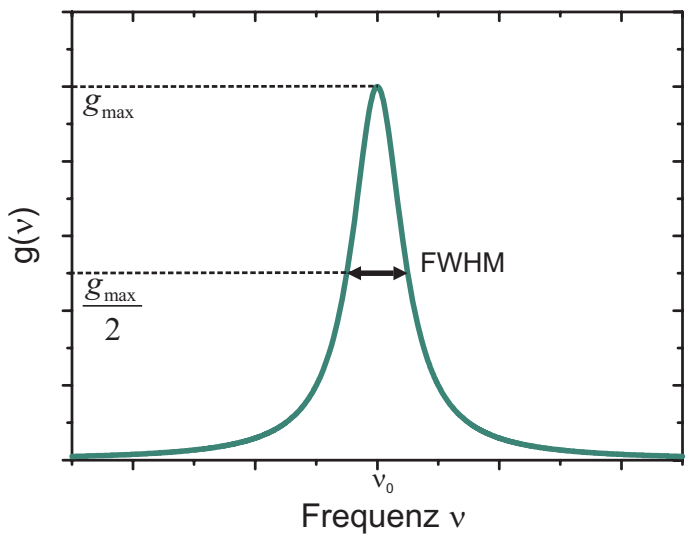


Abbildung 2.7: Lorentz-Kurve um die Mittenfrequenz ν_0. Eingezeichnet ist ebenfalls die Halbwertsbreite FWHM (full width by half maximum).

für diese Verschiebung sind für einige Gase in Tabelle 2.1 zu finden. Experimentell stellt man fest, dass die Linienbreite in guter Näherung linear vom Partialdruck des entsprechenden Stoßpartners i abhängig ist. Für die Linienbreite folgt also

$$\Delta\nu_p \propto \sum_i \gamma_i P_i \ , \tag{2.53}$$

mit dem so genannten Druckverbreiterungkoeffizienten γ_i und dem Partialdruck P_i für ein Gas i. Die Werte für den Druckverbreiterungskoeffizienten sind weitestgehend empirische Größen. In der Literatur findet man meist Angaben für die Druckverbreiterung in GHz/amagat[2]. Für die in dieser Arbeit verwendeten Gase sind die Werte für die Druckverbreiterung in Tabelle 2.1 dargestellt.

Für eine genauere Beschreibung der Mechanismen der Druckverbreiterung sei auf [Demtröder 93a] und auf die Arbeit von Romalis et. al. [Romalis 97] verwiesen. In der letztgenannten Arbeit sind auch experimentelle Daten für die Druckverbreiterung und Linienverschiebung zu finden.

[2]Ein Amagat entspricht einer Teilchendichte bei Standardbedingungen (p_0=1013 mbar und T = 273K) und entspricht somit $2,69 \cdot 10^{-19} cm{-}3$

Gas	Druckverbreiterungsk. γ		Linienverschiebung	
	[GHz/amagat]	[nm/amagat]	[GHz/amagat]	[nm/amagat]
^{3}He	18,7	0,039	5,6	0,012
^{4}He	18,0	0,038	4,3	0,009
N_2	17,8	0,038	-8,3	-0,017
Xe	18,9	0,040	-5,1	-0,011

Tabelle 2.1: Druckverbreiterungskoeffizienten und Linienverschiebung der D1 Linie von Rubidium für verschiedenen Gasen [Romalis 97]

2.3.3 Dopplerverbreiterung

Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung unterliegen die Geschwindigkeiten von Gasatomen der Boltzmann-Verteilung. Infolge der relativen Geschwindigkeit v eines Atoms im Bezug auf eine Lichtquelle mit der Frequenz ω_0 nimmt das Atom die verschobene Frequenz ω wahr (Doppler-Effekt):

$$\omega = \omega_0(1 \pm v/c) \ . \tag{2.54}$$

Im thermischen Gleichgewicht ergibt sich aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung eine gaußförmige Absorptionslinie

$$g_{Doppler}(\nu - \nu_0) = \sqrt{\frac{4ln2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\nu_{Doppler}} exp\left[-4ln2\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta Doppler}\right)^2\right] \ . \tag{2.55}$$

Die gesamte Linienbreite bei halber Höhe (FWHM) ist durch

$$\Delta\nu_{Doppler} = \frac{v_0}{c}\sqrt{\frac{8kTln2}{m}} \tag{2.56}$$

gegeben. Bei der Dopplerverbreiterung spielt also sowohl die Temperatur T als auch die Masse m des Teilchens eine Rolle.

2.3.4 Sättigungsverbreiterung

Werden für das optische Pumpen (siehe Abschnitt 3.1) relativ hohe Laserleistungen verwendet, kann es zu einer Sättigung des angeregten Zustands der gepumpten Atome kommen. Die spontane Emission reicht dann nicht mehr aus, um für eine schnelle Rückbevölkerung der Zustände zu sorgen, was zu

einer Linienverbreiterung führt. Das Verhältnis der Pumprate P(ν) und der mittleren Relaxationsrate $\bar{R}$ ist durch den so genannten Sättigungsparameter S(ν) gegeben

$$S(\nu) = \frac{P(\nu)}{\bar{R}} \ . \tag{2.57}$$

Durch die Anregung eines homogenen Übergangs mit einer monochromatischen Pumpfrequenz ergibt sich für die gesättigte Absorptionslinie wiederum eine Lorentz-Linie jedoch mit einer vergrößerten Linienbreite [Demtröder 93b]

$$\Delta\nu_S = \Delta\nu_0 \cdot \sqrt{1 + S_0}, \tag{2.58}$$

wobei $S_0 = S(\nu_0)$ der Sättigungsparameter bei der Zentralwellenlänge ist.

Kapitel 3

Hyperpolarisierte Gase

Eins der größten Probleme bei Untersuchungen, die auf der kernmagnetischen Resonanz (NMR, von engl. nuclear magnetic resonance) beruhen, ist das äußerst geringe Signal infolge der kleinen thermischen Spinpolarisation (vgl. Gleichung 2.7). Bei Edelgasen wie ^{3}Helium oder ^{129}Xenon besteht eine Möglichkeit das Signal zu verbessern darin die Kernspinpolarisation mittels optischer Methoden zu erhöhen. So können Kernspinpolarisationen erzeugt werden, die weit über der thermischen Polarisation nach der Boltzmann-Verteilung liegen. Gase mit einer solchen künstlich erhöhten Polarisation werden auch als *hyperpolarisierte Gase* bezeichnet. Aufgrund des Signalgewinns von einigen Größenordnungen finden hyperpolarisierte Gase eine stetig wachsende Anzahl von Anwendungen in der NMR-Spektroskopie und der Magnetresonanztomographie (MRI, von engl. magnetic resonance imaging). Hyperpolarisiertes Xenon wird zum Beispiel bei der Lungen- und Gehirn-Bildgebung [Albert 94, Ebert 96] sowie in der Oberflächen-NMR-Spektroskopie [Springhuel-Hu 97] und Flüssigkeits-NMR [Landon 01] eingesetzt.

Die Erzeugung von hyperpolarisierten Gasen basiert auf der Methode des *optischen Pumpens* und anschließendem *Spinaustausch*. Als optisches Pumpen bezeichnet man dabei die Erzeugung einer Nichtgleichgewichts-Besetzung der Elektronenniveaus durch resonantes Einstrahlen von zirkular polarisiertem Licht. Diese Methode wurde erstmals von A. Kastler [Kastler 50] untersucht, wofür er 1966 den Physik-Nobelpreis erhielt. Durch den Effekt des Spinaustausches, der auf der Hyperfein-Wechselwirkung beruht, wird die Polarisation dann vom Elektronenspin auf den Kernspin übertragen. Da bei dieser Polarisationsmethode zirkular polarisiertes Laserlicht benötigt wird, bezeichnet man Gase, deren Polarisation auf diese Weise erhöht wurde, auch als „laser-

polarisiert“. In dieser Arbeit wird jedoch der verbreitete Oberbegriff „hyperpolarisierte Gase“ verwendet.

Es können zwei Methoden unterschieden werden, die beide auf dem beschriebenen Prinzip beruhen. Dies ist zum einen das *metastabile Austauschpumpen* (MEOP, metastable exchange optical pumping), das zur Polarisation von ^{3}Helium verwendet werden kann. Dabei wird ein kleiner Teil (10^{-6}) der ^{3}He Atome bei niedrigem Druck (ca. 1-2 mbar) durch eine Gasentladung in einen metastabilen Zustand angeregt. Durch *optisches Pumpen* wird dann eine Polarisation der Elektronenspins dieser metastabilen Heliumatome (^{3}He*) erreicht, die sich aufgrund der starken Hyperfeinkopplung auf den Kernspin überträgt. Durch anschließende *metastabile Austauschstöße* der ^{3}He* Atome mit Heliumatomen im Grundzustand kommt es zu einem Austausch der Anregungsenergie, wobei die Kernspinpolarisation auf die ^{3}He Atome im Grundzustand übertragen wird. Da dieses metastabile Austauschpumpen aber lediglich für Helium anwendbar ist, wird hier nicht weiter auf die Einzelheiten eingegangen und es sei auf andere Arbeiten verwiesen [Schmiedeskamp 04]. Diese Methode wurde insbesondere von der Universität Mainz vorangetrieben [Beek 03, Wilms 97], mit dem dortigen Aufbau können mittlerweile standardmäßig ^{3}He Polarisationen von bis zu 73% erreicht werden. Unter optimalen Bedingungen konnte ein maximaler Wert von (91±2)% für die ^{3}He Polarisation erreicht werden [Wolf 04].

Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung von hyperpolarisierten Gasen, die sowohl für ^{3}He als auch für ^{129}Xe funktioniert, ist das so genannte *Spinaustauschpumpen* (SEOP, von engl. spin exchange optical pumping). Im ersten Schritt wird dabei der Elektronenspin eines Alkaliatoms mittels *optischem Pumpens* polarisiert. Durch Stöße zwischen dem Alkaliatom und dem Edelgas kommt es dann zu einem *Spinaustausch*, also zu einem Drehimpulsübertrag vom Elektronenspin des Alkalimetalls auf den Kernspin des Edelgasatoms. Grover zeigte erstmals 1978, dass ein solcher Spinaustausch zwischen optisch gepumpten Rubidium Atomen und dem Kern von ^{129}Xe möglich ist [Grover 78]. In seinen Experimenten erreichte er dabei eine Polarisation des Xenon Kernspins von ungefähr 10%.

Der in dieser Arbeit verwendete Xenon-Polarisator basiert auf dem Prinzip des Spinaustauschpumpens (SEOP). In den folgenden Abschnitten sollen deshalb die dafür nötigen Schritte des *optischen Pumpens* und des anschließenden

Spinaustausches ausführlicher behandelt werden. Ebenfalls werden in diesem Kapitel die wichtigsten *Relaxationsmechanismen* für ^{129}Xe besprochen.

3.1 Optisches Pumpen

Beim optischen Pumpen werden mit Hilfe von Laserlicht Übergänge in einem Alkaliatom angeregt und es stellt sich eine Elektronenspinpolarisation ein.

Die Elektronenniveaus von Alkalimetallatomen spalten sich unter einem Magnetfeld B_0, in (2J+1) Unterniveaus auf, die durch die magnetische Quantenzahl $m_J = J, J-1, \ldots, -J$ charakterisiert werden. Dabei ist J die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses der Elektronen (gekoppelter Spin und Bahndrehimpuls). Das zugehörige Termschema ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Durch resonantes Einstrahlen von zirkular polarisiertem Licht können Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ angeregt werden, wobei das Vorzeichen von der Helizität des Lichts abhängt. Rechtszirkulares Licht besitzt per Definition eine positive Helizität (H=+1) und wird mit σ^+ gekennzeichnet. Durch σ^+-Licht kann dementsprechend der Übergang vom Grundzustand $S_{\frac{1}{2}}(m_J = -\frac{1}{2})$ zum angeregten Niveau $P_{\frac{1}{2}}(m_J = +\frac{1}{2})$ resultieren (vgl. Abb. 3.1). Durch Stöße mit anderen Atomen, stellt sich schnell eine Gleichbesetzung der beiden angeregten Niveaus $P_{\frac{1}{2}}$ ein. Bei einem Druck von 10 Bar kommt es etwa alle 10 ps zu einem Stoß [Appelt 04]. Dieser Effekt wird in Abbildung 3.1 als *Mischung durch Kollisionen* bezeichnet.

Die angeregten Elektronen kehren mit der Zeit wieder in ihren Grundzustand zurück. Dies ist zum Beispiel über die spontane Emission möglich, bei der die Elektronen unter Aussendung eines Photons wieder in den Grundzustand zurückfallen. Bei der spontanen Emission sind aufgrund der Drehimpulserhaltung nur Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ möglich und es wird entsprechend σ^+- bzw. σ^-- Licht emittiert. Problematisch ist jedoch, dass das σ^--Licht wieder von anderen Alkaliatomen absorbiert werden kann, was dem gewünschten Pumpvorgang entgegen wirkt. Dieses Phänomen wird als *Strahlungseinfang* oder *Radiation Trapping* bezeichnet und ist beim Pumpvorgang äußerst unerwünscht. Durch die Beimischung eines so genannten Quenchgases (üblicherweise N_2) kann dieser Strahlungseinfang aber weitgehend unterdrückt werden. Durch die Kollision der angeregten Alkaliatome mit dem Quenchgas kommt es zu strahlungsfreien Übergängen ($\Delta m = 0$) in den Grundzustand. Für typische

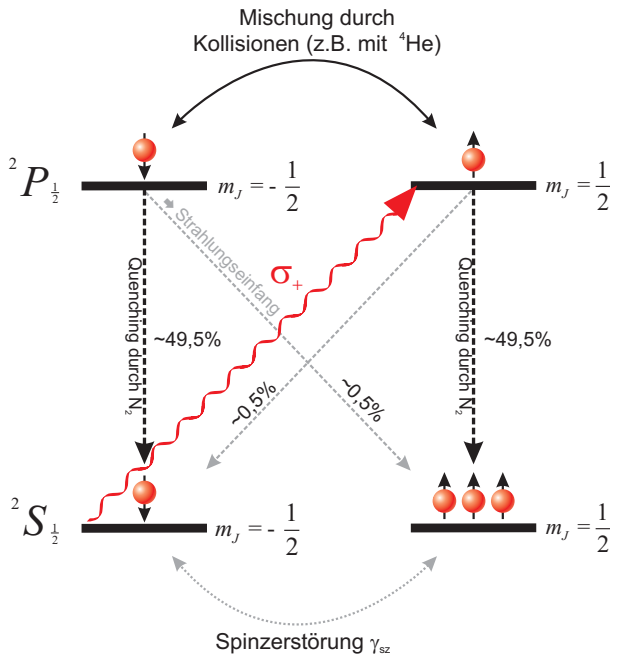


Abbildung 3.1: Vereinfachte Darstellung des optischen Pumpens unter Vernachlässigung der Hyperfein-Aufspaltung. Mit Hilfe von σ^+ Licht wird die D1 Linie eines Alkaliatoms gepumpt. Durch die Beimischung von N_2 als Quenchgas, werden die strahlungsfreien Übergänge in den Grundzustand bevorzugt. Die konkreten Übergangswahrscheinlichkeiten hängen von den Partialdrücken ab.

Partialdrücke von 10-50 kPa führt dies zu einer Lebensdauer der angeregten Zustände von unter einer Nanosekunde [Appelt 04]. Da diese Zeit klein im Vergleich zur Lebensdauer für die spontane Emission (30 ns) ist, wird nur ein Bruchteil der Übergänge unter Aussendung von Strahlung erfolgen. Für Rubidium mit Stickstoff als Quenchgas kann die Wahrscheinlichkeit W_γ für einen solchen Übergang folgendermaßen abgeschätzt werden [Wagshul 89]

$$W_\gamma \approx \frac{3}{3 + 7,5\frac{p_{N_2}}{kPa}} \; . \tag{3.1}$$

Dabei ist p_{N_2} der Partialdruck des Stickstoffs bei einer Temperatur von 300K. Im Allgemeinen werden Partialdrücke von 10-50 kPa verwendet, was zu Wahrscheinlichkeiten zwischen 4% und 0,8% führt.

Zu beachten ist, dass bei der Erläuterung des optischen Pumpens die Kopplung der Elektronen mit dem Kernspin vernachlässigt wurde. Diese Kopplung

führt zu einer Hyperfein-Aufspaltung, die aber aufgrund der Stoßverbreiterung nicht aufgelöst werden kann. Zugunsten der Klarheit wurde deshalb diese vereinfachte Erklärung des optischen Pumpens gewählt.

In den meisten Fällen, wie auch in unserem Experiment, wird Rubidium als Alkalimetall für das optische Pumpen verwendet. Die dabei für das Pumpen benötigte Laserleistung liegt im Bereich einiger Zehn Watt und ist von der Absorptionslinienbreite des Rubidiumdampfes im Polarisator und der Linienbreite des Lasers abhängig. Bei der benötigten Frequenz kann diese Laserleistung entweder durch Titan-Saphir-Laser oder durch Laserdioden-Arrays (LDA) zur Verfügung gestellt werden. Da die Diodenlaser aber um einen Faktor 100 preiswerter sind, werden überwiegend Laserdioden Arrays verwendet. Die Linienbreite dieser Arrays ist im Allgemeinen jedoch wesentlich größer als die Absorptionslinienbreite des Rubidiumdampfes ist und somit kann nicht die volle Laserleistung ausgenutzt werden. Aus diesem Grund wird meistens bei höheren Drücken gearbeitet um eine Druckverbreiterung der Absorptionslinie zu erreichen. Da aber Xenonstöße zu hohen Spinzerstörungsraten κ_{SZ}[1] führen, wird ein Puffergas verwendet (meistens Helium). Dennoch besteht auch zwischen der Bandbreite eines typischen LDAs (2-4 nm) und der druckverbreiterten Rubidum Linie (≈0,1 nm) ein deutlicher Unterschied. Die Faltung des Absorptionswirkungsquerschnitts mit dem Emissionsspektrum sorgt aber dafür, dass Licht 1 nm neben der Resonanz noch zu der Rubidium Polarisation beiträgt. Rubidium hat sich deshalb durchgesetzt, weil zum einen für die Wellenlänge der D1 Linie leistungsstarke und relativ preiswerte Laserdioden-Arrays zur Verfügung stehen und zum anderen erlaubt der hohe Dampfdruck des Rubidiums das Arbeiten bei moderaten Temperaturen.

Neben der erwünschten Relaxation der Rubidium-Polarisation über den Spinaustausch (SE) mit dem Kern des Edelgases gibt es noch weitere jedoch unerwünschte Relaxationsprozesse. So kann es zu Relaxationen durch Rb-Rb Stöße, Polarisation des Puffergases, Wechselwirkung mit den Wänden der Pumpzelle und Spin-Rotations-Wechselwirkung bei Rubidium-Edelgas Stößen kommen. Die Wirkungsquerschnitte dieser Spinzerstörungsprozesse (SZ) und für den Spinaustausch (SE) sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

[1] $\kappa_{SZ} = \langle \sigma_{SZ}(v) \rangle$ (σ_{SZ}(v): Wirkungsquerschnitt für die Kollision zweier Stoßpartnern mit der Geschwindigkeit v)

Effekt	**Wirkungsquerschnitt**
Polarisation des Puffergases	$\sigma(SZ; Rb - N_2) = 10^{-22} cm^2$
Polarisation des Puffergases	$\sigma(SZ; Rb - He) = 9 \cdot 10^{-24} cm^2$
Rb-Rb Stöße	$\sigma(SZ; Rb - Rb) = 9 \cdot 10^{-18} cm^2$
Spinrotation Rb-Xe Stöße	$\sigma(SZ; Rb - Rb) = 1,5 \cdot 10^{-19} cm^2$
Spinaustausch mit Xenon	$\sigma(SE; Rb - Xe) = 1,5 \cdot 10^{-20} cm^2$

Tabelle 3.1: Typische Wirkungsquerschnitte der Spinzerstörungsprozesse (SZ) [Walker 97] und des Spinaustausches (SE).

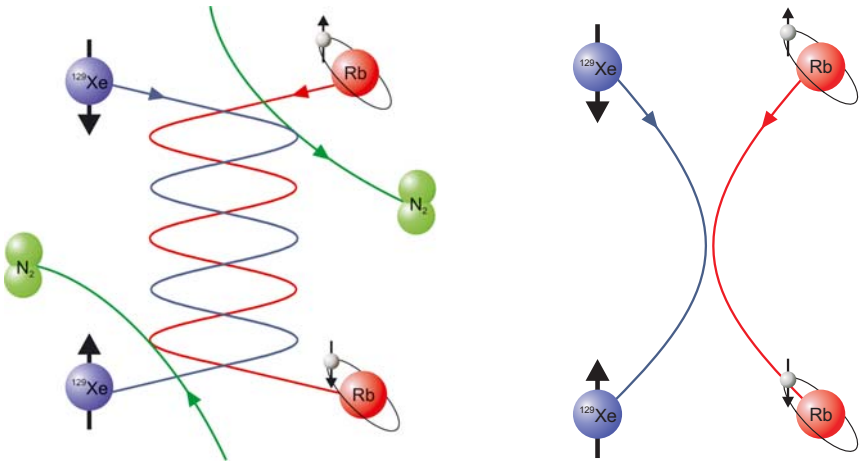
3.2 Spinaustausch

Die optisch gepumpten Alkaliatome können ihre Elektronenspin Polarisation bei Stößen über die Hyperfein-Wechselwirkung auf den Kernspin der Edelgasatome (^{3}He oder ^{129}Xe) übertragen. Prinzipiell unterscheidet man zwei Stoßprozesse während derer es zum Spinaustausch kommen kann [Happer 72]. Zum einen sind das *binäre Stöße* zwischen dem Alkaliatom und dem Edelgas und zum anderen *Dreikörperstöße* mit einem weiteren Stoßpartner aus dem Puffergas (z.B. N_2), die in der Bildung *von van-der-Waals-Molekülen* resultieren. Für ^{3}He und auch für ^{129}Xe bei hohen Drücken von einigen bar [Walker 97] liefern die Binären Stöße den größten Beitrag zum Spinaustausch. Für geringere Drücke wird für schwerere Edelgase, wie z.B. Xenon, der Spinaustausch über die Bildung von van-der-Waals-Molekülen dominant. Durch erneute Stöße mit anderen Puffergasatomen (z.B. N_2 oder Helium) werden diese van-der-Waals-Moleküle dann wieder aufgebrochen. Eine schematische Darstellung beider Stoßprozesse ist in Abbildung 3.2 zu finden.

Wenn zwei Gasatome miteinander wechselwirken, so kann man den Einfluss der übrigen, nicht beteiligten Teilchen vernachlässigen. Daher kann man die Wechselwirkung während eines Stoßes durch das totale Potential

$$V(r_a) = V_0(r_a) + V_1(r_a) \tag{3.2}$$

beschrieben. Das Potential $V(r_a)$ hängt von dem Relativabstand r_a der beiden Stoßpartner ab. Die erste Ableitung dieses Potentials bestimmt die Kraft zwischen den Atomkernen $F_{int} = -dV_0/dr_a$ und legt somit fast ausschließlich die klassische Trajektorie der Stoßpartner fest. Hinzu kommt ein spinabhängiges Zusatzpotential $V_1(r_a)$, das für die Spinrelaxation und den Spinaustausch



(a) Bildung von van-der-Waals-Molekülen

(b) Binäre Stöße

Abbildung 3.2: Spinaustausch zwischen dem Elektronenspin des Rubidiums und des Kernspins des Edelgases durch (a) Bildung von van-der-Waals-Molekülen in Folge eines Dreikörperstoßes. Durch einen erneuten Stoß mit einem Stickstoff Molekül oder mit einem anderen Puffergas (nicht eingezeichnet) wird das van-der-Waals-Molekül wieder aufgebrochen, weshalb dieser Stoßprozess nur bei kleineren Drücken relevant ist. (b) Binäre Stöße, die bei hohen Drücken für Xenon dominant werden.

während des Stoßes verantwortlich ist. Es ist gegeben zu

$$V_1(r_a) = \gamma(r_a)\ \vec{N} \cdot \vec{S} + \alpha(r_a)\vec{S} \cdot \vec{I}. \tag{3.3}$$

Der erste Term $\gamma(r_a)\ \vec{N} \cdot \vec{S}$ beschreibt die Spinrotationswechselwirkung. Sie rührt von den magnetischen Feldern her, die die Elektronen des Alkalimetalls, oder des Edelgasatoms bei der Rotation um die Drehimpuls-Achse $\vec{N}$ am Ort des Elektronenspins $\vec{S}$ erzeugen. Da somit ein Teil der Elektronen-Polarisation auf die translatorische Bewegung der Atome übergeht, wird dies auch als Relaxationsmechanismus aufgefasst. Der Wirkungsquerschnitt für die Spinrotationswechselwirkung wurde für ^{129}Xenon zu $\sigma_{SR}(Rb{-}Xe) \approx 10^{-19} cm^2$ berechnet [Walker 97]. Der zweite Term in Gleichung 3.3 beschreibt die isotrope Hyperfein-Wechselwirkung (Fermi-Kontakt-Wechselwirkung) zwischen dem Elektronenspin $\vec{S}$ des Alkaliatoms und dem Kernspin $\vec{I}$ des Edelgases. Die Kopplungskonstante $\alpha(r_a)$ ist proportional zu der Wahrscheinlichkeit ein ungepaartes Elektron am Ort des Kerns vorzufinden. Die Wechselwirkung resultiert

aus einem vom Elektronenspin am Ort des Kerns erzeugten Magnetfeld. Dieser Prozess bewirkt den eigentlichen Polarisationsübertrag von der Rubidium-Elektronenhülle auf den Edelgas-Atomkern. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Polarisationsübertrag wurde für ^{129}Xe zu $\sigma_{SE}(Rb - Xe) \approx 10^{-20} cm^2$ berechnet [Walker 97].

Besteht das Gasgemisch überwiegend aus ^{4}He, so dass Dreikörperstöße mit dieser Atomsorte am wahrscheinlichsten sind, ist die Austauschrate γ_{SE} für den Spinaustausch von Rubidium auf Xenon gegeben durch [Driehuys 96]

$$\gamma_{SE}(Xe - Rb) = [Rb] \cdot \left(\langle \sigma_{SE} \nu \rangle + \frac{\kappa_{He}}{[He]} \right). \tag{3.4}$$

Die Terme in eckigen Klammern stehen für die entsprechenden Teilchendichten in amagat. Für die Ratenkonstanten $\langle \sigma_{SE} \nu \rangle$ für den Spinaustausch durch binäre Stöße, werden Werte zwischen $0,6 \cdot 10^{-16} cm^3 s^{-1}$ [Cates 88] und $3,7 \cdot 10^{-16} cm^3 s^{-1}$ [Driehuys 96] angegeben. Der Spinaustausch unter Bildung von van-der-Waals-Molekülen wird durch $\kappa_{He} = 1,7 \cdot 10^4 s^{-1}$ [Cates 88] charakterisiert. Für die in dieser Arbeit verwendeten Drücke, kann dieser zweite Term aber vernachlässigt werden, da es aufgrund der hohen Teilchendichten zu vermehrten Stößen kommt und somit die van-der-Waals-Moleküle nicht lang genug existieren können um ihre Spins auszutauschen. Für eine weiterführende Behandlung der Theorie des Spinaustausches sei auf die Ausführungen von Walker und Happer verwiesen [Walker 97].

3.3 Relaxationsmechanismen

Wie bereits erwähnt (siehe Abschnitt 2.1.3) bestimmt die longitudinale Relaxationszeit wie schnell sich die thermische Polarisation (gegeben durch die Boltzmann-Verteilung) wieder aufgebaut. Dies gilt sowohl für Experimente mit thermisch polarisierten als auch hyperpolarisierten Proben und die Zeit ist in beiden Fälle identisch. Jedoch kommt der Relaxationszeit jeweils eine andere experimentelle Bedeutung zu. Für thermisch polarisierte Proben sollte die Zeit zwischen zwei HF-Pulsen groß gegen T_1 sein, damit die gleiche anfängliche longitudinale Magnetisierung vorliegt. Um möglichst viele Messungen durchführen zu können strebt man eine minimale Relaxationszeit T_1 an. Bei Experimenten mit hyperpolarisierten Gasen hingegen ist die Zeit T_1 ein Maß dafür,

wie schnell die künstlich erzeugte Hyperpolarisation zerfällt. Die anfängliche Kernspinpolarisation P_0 nimmt dementsprechend mit der Zeitkonstante T_1 ab

$$P(t) = P_0 e^{-t/T1} \ . \tag{3.5}$$

Außerdem wirken sich diese Relaxationsprozesse während des Herstellungsprozesses negativ auf die maximal erreichbare Polarisation und die Geschwindigkeit der Aufpolarisation aus. Deshalb strebt man für hyperpolarisierte Gase eine Maximierung der longitudinalen Relaxationszeit an.

Die Gesamtrelaxationszeit T_1 genauer gesagt deren Rate Γ_1 ergibt sich durch Summation einzelner Relaxationsterme. Die wichtigsten Terme für Xenon bei mittleren Drücken sind [Ruset 06]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,bin}^{SR}} + \frac{1}{T_{1,vdW}^{SR}} + \frac{1}{T_1^{Wand}} + \frac{1}{T_1^{grad}} + \cdots \tag{3.6}$$

Die ersten beiden Terme resultieren aus der Spin-Rotations-Wechselwirkung, bei der man zwischen binären Stößen $T_{1,bin}^{SR}$ und der Bildung von van-der-Waals-Molekülen $T_{1,vdW}^{SR}$ unterscheidet. Die Relaxation durch Wechselwirkung mit den Wänden des Aufbewahrungsbehälters wird durch den Term mit T_1^{Wand} berücksichtigt und die Relaxationszeit T_1^{grad} resultiert aus Magnetfeldinhomogenitäten.

Die genauen Relaxationsmechanismen sind abhängig von den experimentellen Gegebenheiten und den verwendeten Stoffen. Im Folgenden werden nun die wichtigsten Relaxationsprozesse für Xenon behandelt.

3.3.1 Spin-Rotations Relaxationen

Die Spin-Rotations-Wechselwirkung koppelt den Kernspin des Xenons mit dem Drehmoment eines Xe-Xe Paars. Hierbei unterscheidet man zwei Beiträge, zum einen durch binäre Stöße und zum anderen durch spontane Bildung von van-der-Waals-Molekülen. Da die Stoßrate für binäre Stöße proportional zum Druck ist, nimmt bei kleineren Drücken die Relaxationsrate ab. Zwar steigt auch für die van-der-Waals-Moleküle die Anzahl der Stöße mit dem Druck, jedoch nimmt im gleichen Maße die Lebensdauer dieser Moleküle ab. Somit ist der Beitrag durch die Bildung von van-der-Waals-Molekülen druckunabhängig.

Für reines Xenon fand Chann et. al. [Chann 02] eine empirische Formel für die Relaxationsrate in Folge der Spinrotationswechselwirkung

$$\frac{1}{T_1^{SR}} = \frac{1}{T_{1,vdW}^{SR}} + \frac{1}{T_{1,bin}^{SR}} = \left[6,7 \cdot 10^{-5} + 5,0 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{[Xe]}{1amagat}\right] \tag{3.7}$$

Demnach ist die Bildung von van-der-Waals-Molekülen der Hauprelaxationsprozess für Xenon bei Dichten unter einigen amagat. Für Xenon Gas wurde eine Obergrenze für die Relaxationsrate aufgrund der Bildung von van-der-Waals-Molekülen von $1/T_{1,vdW}^{SR} = 1/(4,1h)$ bestimmt.

3.3.2 Wandrelaxationen

Ein weiterer Relaxationsmechanismus basiert auf der Wechselwirkung der Gasteilchen mit den Wänden ihres Behälters. Generell gilt für ein Atom, das auf eine Wand trifft, dass es nicht instantan reflektiert wird, sondern zuerst auf der Wand haften bleibt und sich als Resultat der thermischen Bewegung von einem Ort zum anderen fortbewegt, d.h. auf der Oberfläche diffundiert. Gelangt es an einen Ort geringer Adsorptionsenergie, so kann es wieder von der Wand desorbieren. Nach der Theorie der physikalischen Adsorption [Boer 63] ergibt sich die mittlere Haftzeit zu

$$\tau_s = \tau_0 e^{E_a/kT}, \tag{3.8}$$

mit der Bindungsenergie des Atoms auf der Oberfläche E_a ($\approx 0,1eV$) und der Wandtemperatur T in Kelvin. Bei der Konstanten $\tau_0(\approx 10^{-12}s)$ handelt es sich um eine Zeit in der Größenordnung der Schwingungsperiode des Atoms auf der Oberfläche, welche der Haftdauer bei unendlich hoher Temperatur entspricht. Während der Adsorption kann das magnetische Moment eines Elektronen- oder Kernspins mit den lokalen Magnetfeldern der Oberfläche wechselwirken, die aufgrund der Relativbewegung als zeitlich veränderlich erscheinen. Besitzen diese magnetischen Wechselfelder Frequenzkomponenten, die der Übergangsfrequenz des Elektronen- bzw. Kernspins entsprechen, so kann ein Übergang induziert werden. Der Einfluss auf die Wandrelaxation wurde von Fujiwara et. al. [Fujiwara 01] in Abhängigkeit des Durchmessers einer zylindrischen Zelle bei niedrigen Drücken untersucht. Die Resultate zeigten eine Proportionali-

tät der Relaxationszeit T_1 mit dem Quadrat des Zellendurchmessers. Daraus kann man schließen, dass Behälter mit einem kleineren Oberflächen/Volumen Verhältnis die Polarisation länger beibehalten. Des Weiteren kann die Relaxationszeit durch spezielle Beschichtungen der Zellenwände vergrößert werden. Typischerweise bestehen diese Beschichtungen aus silkonbasierten Verbindungen. Beispiele, für die bereits eine Verlängerung der Relaxationszeit bestätigt wurde sind: Dry-Film (General Electric Co.), Octadecyldimethylchlorosilan (OTS) und Surfasil^{TM} (Pierce Chemical Lab.). Eine systematische Untersuchung diverser silanbasierten Beschichtungen wurde durch Breeze et. al. durchgeführt [Breeze 99, Breeze 00, Moudrakovski 01].

3.3.3 Relaxation durch Magnetfeldinhomogenitäten

Ein wichtiger Relaxationsterm ist die Magnetfeldgradientenrelaxation mit der Zeitkonstanten T_1^{grad}. Bei Anwesenheit von Magnetfeldinhomogenitäten „sieht“ das bewegte Atom in seinem Ruhesystem ein zeitlich veränderliches Feld. Diese Feldfluktuationen induzieren magnetische Dipol-Übergänge und es kommt zu Spinflips, welche zur Verringerung der Polarisation führen. Die Relaxationszeit ist vom Haltefeld B_0 in z-Richtung, dem Magnetfeldgradienten $\nabla B_\perp$ in der transversalen Ebene (x-y-Ebene) und dem Diffusionskoeffizienten D bzw. Druck p abhängig [Schearer 65]:

$$\frac{1}{T_1^{grad}} = \Gamma^{grad} = D\,\frac{|\nabla B_\perp|^2}{B_0^2} = \frac{\alpha}{p}\,\frac{|\nabla B_x|^2 + |\nabla B_y|^2}{B_0^2} \tag{3.9}$$

Hier wurde verwendet, dass der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional zum Druck ist, mit α als Proportionalitätsfaktor. Zu beachten ist, dass Gleichung 3.9 nur für relativ hohe Drücke gültig ist. Die Relaxation für Xenon bei niedrigen Drücken und kleinen Magnetfeldern wurde von Cates et. al. detailliert untersucht [Cates 88].

3.3.4 Weitere Relaxationsmechanismen

Einige weitere Relaxationsmechanismen sollen der Vollständigkeit halber erwähnt werden, ihr beitrag zur Relaxationszeit sind jedoch vernachlässigbar. Die magnetische *Dipol-Dipol Wechselwirkung* zwischen zwei Kernen ist nur

bei sehr kurzen Abständen r der Kerne wirksam und nimmt schnell mit r^{-6} ab. Bei Gasen spielt die dipolare Kopplung deshalb eher eine untergeordnete Rolle. Ein anderer Relaxationsmechanismus basiert auf der Wechselwirkung von ^{129}Xe mit ^{131}Xe. Das Isotop ^{131}Xe mit dem Spin I=3/2 relaxiert relativ schnell über die elektrische Quadrupolkopplung. Über die *indirekte skalare Kopplung* kann dadurch auch das ^{129}Xe relaxieren. Jedoch konnten die Experimente von Moudrakovski et. al. keinen messbaren Einfluss aufgrund dieses Relaxationsmechanismus bestätigen [Moudrakovski 01], obwohl für Flüssigkeiten und Festkörper die Relaxation über die Quadrupolkopplung oft der beherrschende Faktor ist. Von der *Anisotropie der chemischen Verschiebung* (CSA von engl. chemical shift anisotropy) spricht man, wenn die Abschirmung des Kerns durch die Elektronenhülle nicht symmetrisch ist. Moudrakovski et al. [Moudrakovski 01] zeigte eine Feldabhängigkeit der Relaxationsrate bei sehr hohen Drücken, die auf diesen Mechanismus zurückzuführen ist. Bei Drücken von unter 20 amagat ist aber der Einfluss der Anisotropie der chemischen Verschiebung auf die Relaxationszeit sehr klein.

Kapitel 4

Aufbau des Xenon-Polarisators

Der wesentliche Teil der vorliegenden Arbeit bestand in der Charakterisierung und Optimierung einer Apparatur zu Erzeugung von hyperpolarisiertem Xenon. Dieser Xenon Polarisator wurde am *Forschungszentrum Jülich* entwickelt und gebaut [Shah 00]. Der Schematische Aufbau des Polarisators ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Das Gasgemisch fließt zunächst durch ein Rubidiumreservoir, wo es sich mit dem Rubidiumdampf vermischt, welcher durch die Erwärmung mit einem Heizsystem entsteht. Danach strömt das Gas zusammen mit dem Rubidium in die optischen Pumpzelle. Dort findet der eigentliche Polarisationsprozess statt, bestehend aus optischem Pumpen und Spinaustausch. Das für das optische Pumpen benötigte zirkular polarisierte Licht wird von einem Lasersystem zu Verfügung gestellt. Die nötige Zeeman-Aufspaltung wird durch das Magnetfeld eines Helmholtz-Spulenpaars erzielt. Das hyperpolarisierte Xenon kann dann entweder direkt über einen Schlauch zum Experiment geleitet werden (*Continuous-Flow Modus*) oder es wird wie dargestellt mit Hilfe einer Kühlfalle ausgefroren (*Batch-Modus*). Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten des Aufbaus näher beschrieben.

4.1 Gaszufuhr

Die Zufuhr des Gasgemisches aus Xenon, Helium und Stickstoff erfolgt entweder durch eine Gasflasche mit einer festen Gasmischung (1% Xe, 5% N_2, 94% He) oder über eine Gasmischanlage, die es ermöglicht verschiedene Mischungsverhältnisse einzustellen. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, wird das Helium zur Druckverbreiterung der Absorptionslinie des Rubidiums benötigt, während der Stickstoff den Strahlungseinfang verhindern soll. Im Allgemeinen

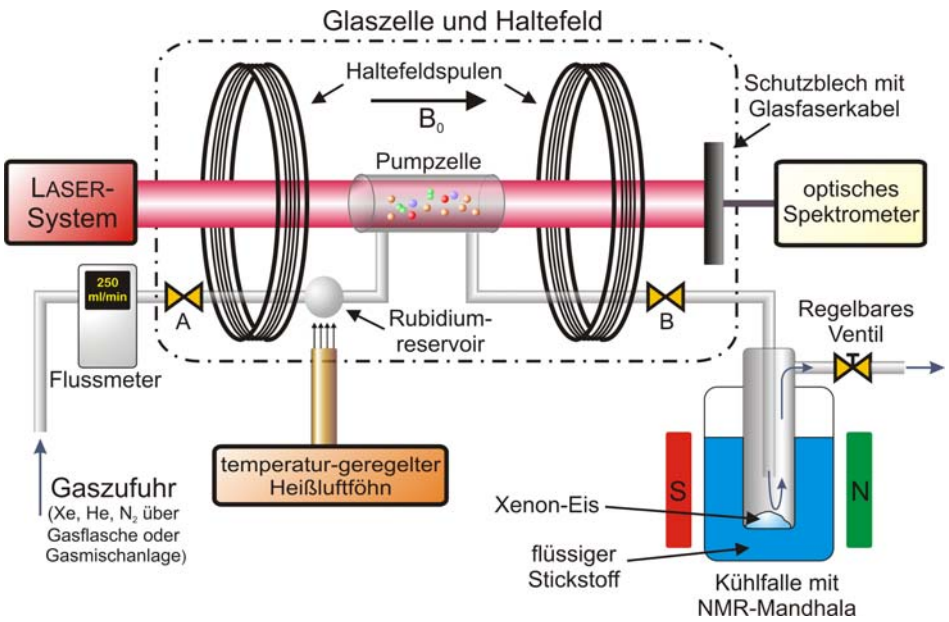
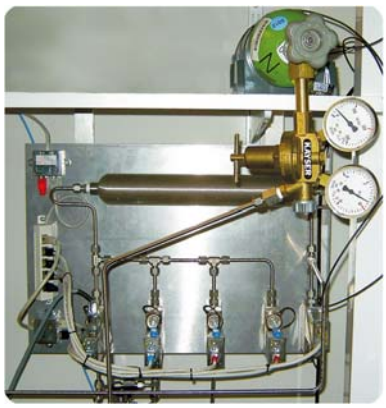
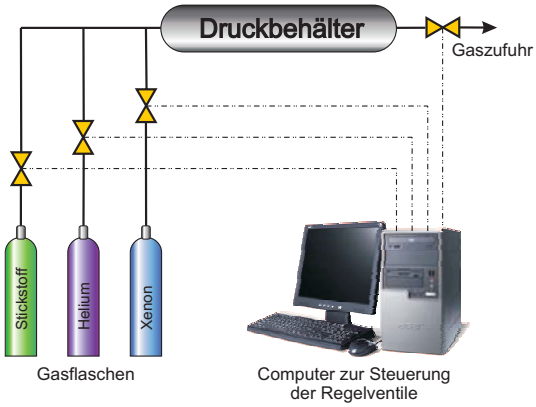


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des Xenon Polarisators. Gezeigt sind die notwendigen Elemente für den Polarisationsprozess und für den Betrieb im Batch-Modus.

wird der Polarisator bei einem Überdruck von 7 bar betrieben und der Gasfluss mit einem digitalen Flussmeter kontrolliert. Die Gasmischanlage besteht aus fünf digitalen Massedurchfluss- und Druckreglern der Firma *Bronkhorst Hi-Tec*. Diese steuern mit Hilfe eines Computerprogramms den Gasfluss durch die entsprechenden Ventile. An drei dieser Regler ist jeweils eine Gasflasche mit He, N_2 und Xe angeschlossen. Die Gase werden dann in einem Druckbehälter mit einem Volumen von 500 cm^3 gemischt. Dieser stellt außerdem den nötigen Gasvorrat sicher, um eventuelle Flussschwankungen ausgleichen zu können. Nach diesem Druckbehälter ist ein weiteres Regelventil angebracht, welches den Druck in dem Vorratsbehälter reguliert. Jedes dieser Ventil besitzt einen Maximalfluss, der bestimmt welche Mischungsverhältnisse bei einem gewünschten Gesamtfluss erreichbar sind. Bei großen Gesamtflüssen wird das fünfte Regelventil verwendet. Die Volumenprozente der einzelnen Gase können aus ihrem Fluss und dem resultierenden Gesamtfluss berechnet werden. Ein Foto und eine schematische Skizze der Gasmischanlage ist in Abbildung 4.2 zu sehen.



(a) Foto der Gasmischanlage



(b) Skizze der Gasmischanlage

Abbildung 4.2: a) Foto der Gasmischanlage zur Erzeugung unterschiedlicher Gasmischungen. b) Schematischer Aufbau der Gasmischanlage

4.2 Optische Pumpzelle und Haltefeld

Das Gasgemisch fließt in eine Glasapparatur (siehe Abbildung 4.3) aus Borosilikatglas, die über ein Ventil am Gaseinlass (A) und am Auslass (B) verfügt. Mittels eines Drucktests wurde die Zelle auf einen Maximaldruck von bis zu 15 bar überprüft. Das Gas strömt zunächst durch eine Ausbuchtung, in der sich das Rubidium in einem Drahtgeflecht aus Kupfer befindet. Durch die Erwärmung des Rubidiumreservoirs mit Hilfe eines Heizsystems verdampft ein Teil des Rubidiums. Dieser Rubidiumdampf vermischt sich mit dem restlichen Gasstrom und wird in die eigentliche Pumpzelle transportiert. Die Pumpzelle ist ein zylindrisches Glasgefäß mit einem Außendurchmesser von 38,4 mm, einer Länge von 93,7 mm und einer Wandstärke von ca. 5 mm woraus sich ein Volumen von 53,0 ml ergibt. Durch das Einstrahlen von zirkular-polarisiertem Pumplicht (siehe Abshnitt 4.4) entsteht hier durch den in Kapitel 3 beschriebenen Spinaustauschprozess die gewünschte Kernspinpolarisation des ^{129}Xe.

Für die Zeeman-Aufspaltung der Rb-Energieniveaus und zur Minimierung der ^{129}Xe-Relaxation ist für den Pumpprozess ein äußeres homogenes Haltefeld notwendig. Dieses Haltefeld mit einer Stärke von einigen Gauß wird durch ein Helmholtzspulenpaar erzeugt. Das Magnetfeld muss hierbei parallel oder antiparallel zur Ausbreitungsrichtung des zirkular polarisierten Lichts verlaufen. Wäre dies nicht der Fall, würde die vom Haltefeld abhängige Spinorientierung nicht senkrecht zur Laserstrahlung stehen und das Licht für die Spins als

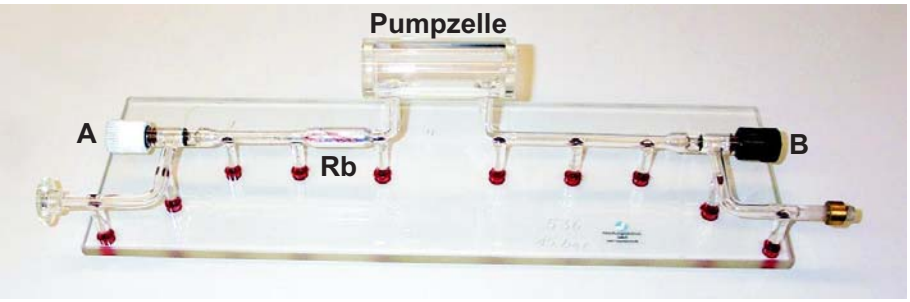


Abbildung 4.3: Glasapparatur aus Borosilikatglas mit Rubidiumreservoir (Rb) und Pumpzelle. Die Ein- und Auslassventile sind mit A bzw. B gekennzeichnet.

elliptisch polarisiert erscheinen. Sowohl die Helmholtzspule, als auch die Glaszelle befinden sich in einem Aluminiumgehäuse, welches zur Abschirmung von störenden elektromagnetischen Feldern und als Explosionsschutz dient. Das Innere dieses Gehäuses mit der Pumpzelle und dem Helmholtzspulenpaar ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

4.3 Heizsystem

Das Heizsystem zum Verdampfen des Rubidiums besteht aus einer Heißluftpistole, einem gebogenen Glasrohr zur Umleitung des Heißluftstroms, einem Temperatursensor und einem Steuergerät. Die Heißluftpistole ist an der Rückwand der Aluminiumverkleidung des Polarisators angebracht. Mit Hilfe des gebogenen Glasrohrs wird die heiße Luft auf das Rubidiumreservoir geblasen. Das Rubidiumreservoir und die optische Pumpzelle sind von einer Glasbox umgeben, die als so genannte Thermobox dient und welche die notwendige Temperaturstabilität sicherstellt. Ebenfalls in dieser Thermobox befindet sich ein Temperatursensor, der mit dem Steuergerät verbunden ist, wodurch eine stufenlose Regelung der Heiztemperatur ermöglicht wird.

4.4 Das Lasersystem

Das Lasersystem besteht aus einem Halbleiterdiodenlaser und einer Optik zur Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht. Das Laserlicht wird von zwei Laserdioden mit jeweils einer Leistung von 30 Watt erzeugt, die in einer opti-

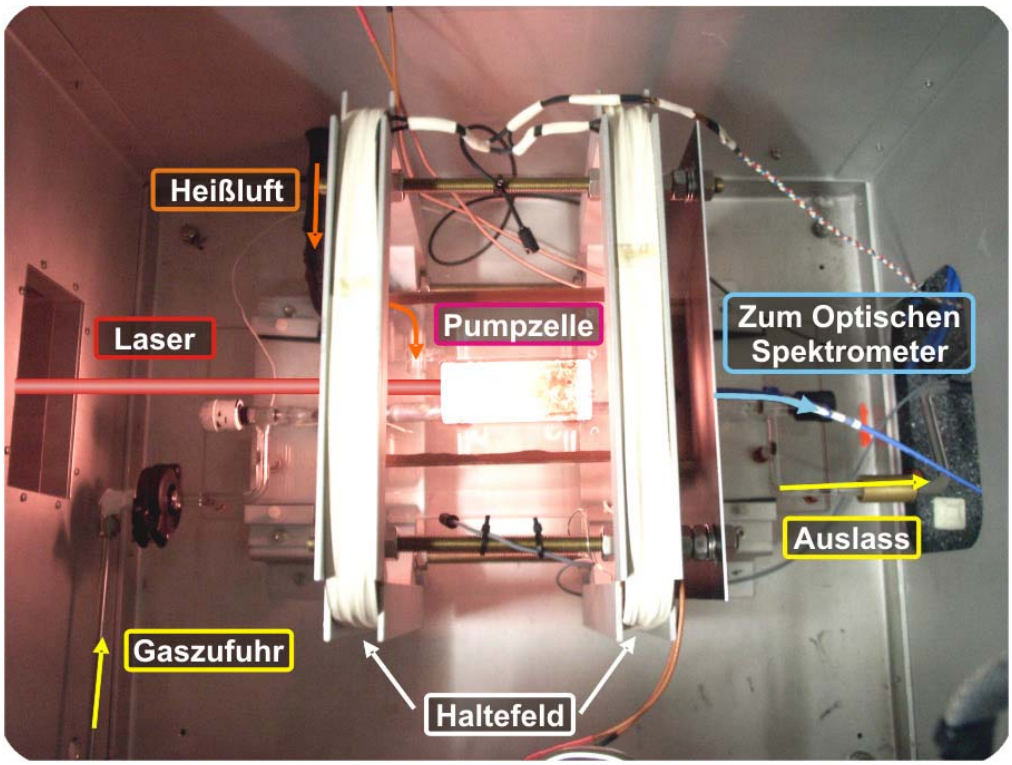


Abbildung 4.4: Das Innere des Polarisators während des Laserbetriebs. Die Aufnahme wurde mit einer Kamera gemacht, die ebenfalls im Infrarot Bereich sensitiv ist, somit ist gut das Fluoreszenzlicht des Rubidiumübergangs zu erkennen.

schen Faser zusammengeführt werden. Es handelt sich um ein so genanntes FAP-System (**F**iber **A**rray **P**ackaged) der Firma Coherent Inc. mit der Modelbezeichnung „(2x) FAP LX Scientific“.

Über die Reglung der Diodentemperatur ist es möglich die Wellenlänge des Lasers zu verstimmen. Dabei entspricht eine Temperaturerhöhung von 1°C einer Verschiebung zu längeren Wellenlängen von 0,28 nm. Durch diese Temperaturerhöhung verringert sich jedoch die Laserleistung um 1%/°C. [Inc.]. Das Laserlicht wird über ein 1,5m langes Glasfaserkabel in die Optik (siehe Abb. 4.6) geleitet. Diese besteht aus einem Polarisationsprisma, einem Spiegel und zwei $\lambda/4$-Plättchen. Das Polarisationsprismas (Glan-Thomson Ausführung) spaltet den Laserstrahl in zwei linear polarisierte Komponenten auf deren Polarisationsrichtung senkrecht zueinander steht. Über einen Siegel wird der reflektierte Strahl so ausgerichtet, dass er mit dem transmittierten Strahl in der Mitte der Pumpzelle überlappt. Mit Hilfe der $\lambda/4$-Plättchen wird das

Abbildung 4.5: Das Lasersystem von Coherent Inc. mit Bedienelement

linear polarisierte Licht in zirkular polarisiertes Licht überführt. Dazu ist es nötig, dass der Winkel zwischen der Polarisationsachse des linear polarisierten Lichts und der optischen Achse des $\lambda/4$-Plättchens exakt 45° beträgt. Bei einer Abweichung von diesem Winkel, erhält man stattdessen elliptisch polarisiertes Licht, welches einen Anteil von Photonen mit gegenläufigem Drehsinn enthält, die dem späteren optischen Pumpen entgegenwirken. Da die Polarisationsachsen der beiden Teilstrahlen senkrecht zueinander stehen, müssen auch die optischen Achsen der $\lambda/4$-Plättchen einem Winkel von 90° einschließen. Das Strahlprofil besitzt eine Halbwertsbreite von ungefähr 2-3 nm und kann mit Hilfe eines optischen Spektrometers überprüft werden (siehe Abbildung 4.8).

4.5 Ausfriereinheit mit NMR Mandhala

Um das Xenon von den restlichen Puffergasen zu trennen, wird eine Kühlfalle verwendet, die in einem Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff eingetaucht ist. Die Kühlfalle besteht aus einem Glaszylinder in dem sich ein offenes Glasrohr befindet. Das Gas strömt dabei durch das Glasrohr bis auf den Boden des Glaszylinders und von dort zu dessen Ausgang am oberen Ende (vgl. Abb. 4.1). Aufgrund des relativ hohen Schmelzpunktes von Xenon (161,4 K) wird es als einziges der beteiligten Gase bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff (77,35 K) fest. Deshalb sammelt sich in der Kühlfalle Xenoneis an, während die Puffergase entweichen können. Um die Polarisationsverluste beim Ausfrieren von hyperpolarisiertem Xenon klein zu halten, wird ein relativ starkes und sogleich homogenes Magnetfeld benötigt. Zu diesem Zweck wurde von H. Raich und P. Blümler am MPI für Polymerforschung eine spezielle Magnetkonstruktion

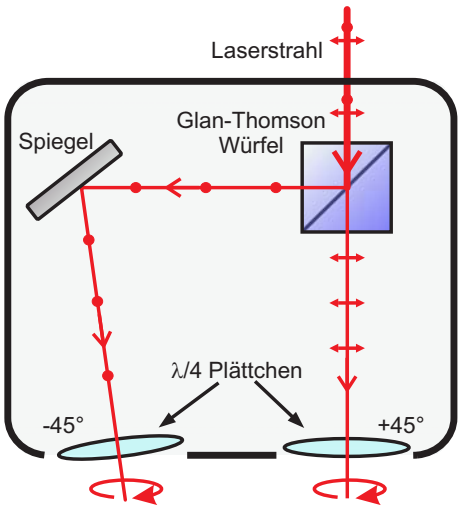


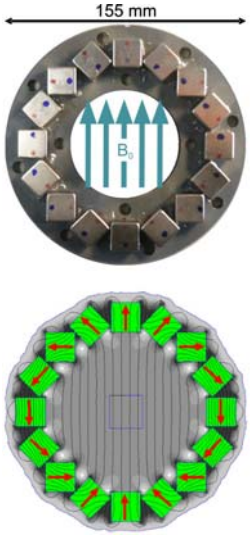
Abbildung 4.6: Skizze der Optik zur Zirkularpolarisation. Der einfallende unpolarisierte Laserstrahl (rot) wird durch ein Polarisationsprisma in zwei linear-polarisierte Strahlen aufgespalten. Der reflektierte Strahl wird über einen Spiegel so ausgerichtet, dass sich die Teilstrahlen in der Pumpzelle überlappen. Durch zwei $\lambda/4$-Plättchen, deren optische Achsen 45° mit der Polarisationsachse der Teilstrahlen einschließen, wird das Licht zirkular polarisiert.

mit dem Namen „NMR Mandhala“ [Raich 04] entwickelt. Diese Konstruktion orientierte sich prinzipiell an der so genannten *Halbach Magnet Anordnung* [Halbach 79, Halbach 80], ist aber aus identischen einfachen Permanentmagneten aufgebaut. Durch die Zusammensetzung aus mehreren handelsüblichen Magneten konnte sowohl das Gewicht, wie auch die Kosten des Aufbaus stark reduziert werden. Durch die kompakte Bauweise ist ebenfalls der Transport des hyperpolarisierten Xenons möglich. Abbildung 4.7 zeigt einen solchen *NMR Mandhala Magneten*, welcher aus mehreren Lagen von Aluminium Ringen mit jeweils 16 Magneten besteht (s. Abb. 4.7). Im Inneren des Magneten wird ein ausreichend homogenes Magnetfeld mit einer Stärke von B=0,3 T erreicht.

4.6 Das optische Spektrometer

Der Laserstrahl wird nur zum Teil vom Rubidiumdampf absorbiert und trifft hinter der Pumpzelle auf ein geschwärztes Blech, das als Strahlauffänger fungiert. An diesem Blech ist in der Mitte des Laserstrahls ein Glasfaserkabel an-

(a) NMR Mandhala



(b) Ringelement des NMR Mandhalas

Abbildung 4.7: a) NMR Mandhala b) Oben: Ein Haltering aus Aluminium auf dem 16 Permanentmagneten in unterschiedlicher Orientierung eingelassen sind. Aus acht Lagen dieser Ringe setzt sich der NMR Mandhala Magnet zusammen. Unten: Feldlinienbild der Anordnung: Die roten Pfeile zeigen die Magnetisierungsrichtung der in grün dargestellten Magnete an. Die graue Schattierung repräsentiert die Magnetfeldstärke.

gebracht, durch das ein Teil des Laserlichts zu einem optischen Spektrometer geleitet wird. Dabei handelt es sich um ein *Fiber Optic Spectrometer* HR2000 der Firma OceanOptics Inc. (Dunedin, USA), mit einem hohen Auflösungsvermögen von bis zu 0,035 nm. Mit Hilfe dieses Spektrometers ist es möglich das Absorptionsspektrum während dem Betrieb des Polarisators zu kontrollieren. Somit ermöglicht das Spektrometer die genaue Einstellung der Wellenlänge und kann zur Charakterisierung des Diodenlasers dienen. Typische Spektren für verschiedene Temperaturen und Pumpdauern sind in Abbildung 4.8 zu finden.

In Folge der Absorption des Laserlicht durch die Rubidiumatome beobachtet man im Spektrum einen *Dip* bei 794,8 nm. Die Tiefe des Dips und die Form des

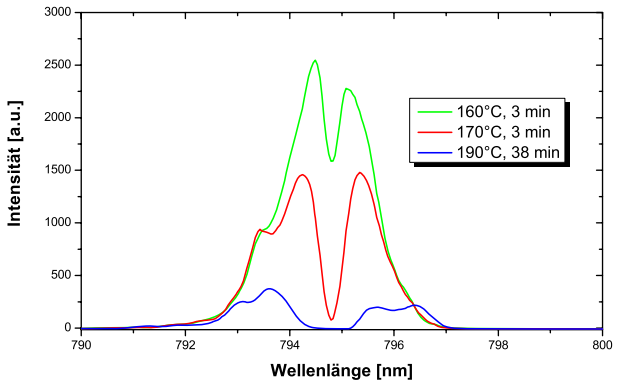


Abbildung 4.8: Mit Hilfe des optischen Spektrometers aufgenommene Absorptionsspektren für verschiedene Heiztemperaturen und Polarisationsdauern.

Spektrums geben Aufschluss über die Rubidiumdichte in der Pumpzelle und somit über die Effektivität des optischen Pumpens. Im optimalen Fall (170°C, 3min) wird das Laserlicht bei der Rubidiumlinie vollständig absorbiert, und man beobachtet einen scharfen Dip im Spektrum. Zu hohe Rubidiumdichten, infolge hoher Temperaturen (190°C, 38min) führen zu einer Absorptionslänge die kürzer als die Länge der Pumpzelle ist. Dadurch wird der hintere Teil der Zelle kaum beleuchtet und es wird nur ein kleiner Teil des Rubidiums in der Zelle angeregt. Zu niedrigen Rubidiumdichten (160°C, 3min) führen dazu, dass nur ein kleiner Teil der Laserleistung für das optische Pumpen ausgenutzt wird. Da die Polarisation des Rubidiums den limitierenden Faktor für den anschließenden Spinaustausch darstellt, ist die Kontrolle der Absorption sehr wichtig. Der Dip liefert jedoch keine Aussage über die Effektivität des Spinaustausches selbst und kann daher nur eine Aussage über die Effektivität des optischen Pumpens liefern.

Kapitel 5

Messungen im Continuous-Flow-Modus

5.1 Versuchsaufbau

Zunächst soll eine Charakterisierung des Polarisators im Continuous-Flow-Modus erfolgen. Dazu wird das Gasgemisch direkt vom Polarisator in einen Polyurethan (PU) Schlauch mit einem Außendurchmesser von 4 mm geleitet. Dieser Schlauch wird durch die Bohrung eines horizontalen NMR-Magneten geführt, in welcher sich ein auf ^{129}Xe abgestimmter Probenkopf befindet. Mit Hilfe des zugehörigen NMR-Spektrometers ist es somit möglich Messungen an dem von hyperpolarisierten Xenon durchströmten Schlauch durchzuführen. Der Fluss durch den Schlauch wird mit einem Nadelventil am Ende des Schlauchs reguliert und mit einem digitalen Flussmeter überwacht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Der Vorteil dieser Messung besteht darin, dass ein kommerzielles, einfach zu bedienbares NMR Spektrometer mit einem sehr hohen Haltefeld von B $\approx$ 4,7 T zur Verfügung steht. Aufgrund der daraus resultierenden höheren Larmor-Frequenz wirkt sich das Haltefeld direkt auf das in der Empfängerspule induzierte Signal aus (vgl. Gleichung 7.8).

Der Maximalwert des Freien Induktionszerfalls (FID) ist direkt proportional zur Magnetisierung der Probe und somit proportional zur Polarisation des Gases (vgl. Gleichung 2.8). In den Messungen wird allerdings der Maximalwert des Betrags der Fourier-Transformierten betrachtet, welcher aber ebenfalls proportional zur Polarisation ist. Die Proportionalitätskonstante ist

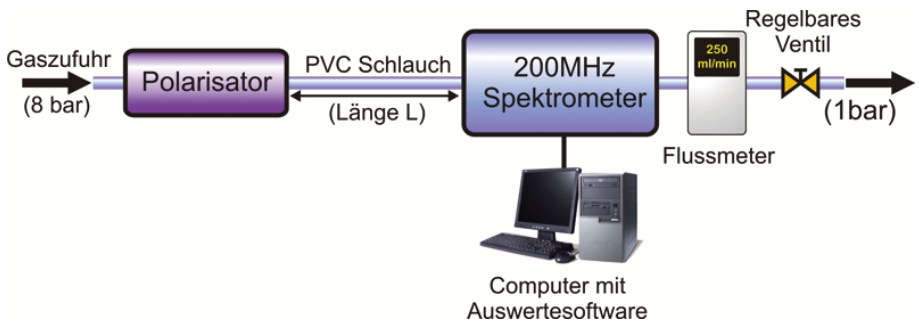


Abbildung 5.1: Versuchsaufbau im Continuous-Flow-Modus: Das Gasgemisch mit dem hyperpolarisierten Xenon wird über einen PVC Schlauch direkt durch die Bohrung eines supraleitenden NMR Magneten geleitet. Dort erfolgt die Messung mit Hilfe eines kommerziellen NMR Spektrometers.

jedoch unbekannt, weshalb zunächst nur eine relative Polarisationsmessung möglich ist. Durch Normierung auf eine Messung mit thermisch polarisiertem Xenon kann aber die absolute Polarisation bestimmt werden. Zur Optimierung des Polarisators ist jedoch zunächst eine relative Messung ausreichend.

Dafür wurde ein *MatLab* Programm geschrieben, das in konstanten zeitlichen Abständen einen FID aufnimmt und direkt den Maximalwert des Betrags der Fourier-Transformierten gegen die Zeit aufträgt. Somit ist es möglich den zeitlichen Verlauf der relativen Polarisation zu beobachten. Der Quelltext dieses Programms „Timedep.m“ befindet sich im Anhang A.1. Im Folgenden sind die Standardeinstellungen der verschiedenen Experimentparameter aufgeführt. Sollten die Einstellungen von diesen Werten abweichen, ist dies in den jeweiligen Abschnitten erwähnt.

- Strom durch die Haltefeldspulen im Polarisator: I_0 =3,000A
- Gasfluss: Φ =250ml/min
- Heiztemperatur des Rubidiumreservoirs: T =180°C
- Gasmischung: Xe (1% Vol.), N_2 (5% Vol.), He (96% Vol.)
- Länge des gasführenden Schlauchs: L =3,77m
- Diodentemperatur: Laser 1 T_1 =16,5°C / Laser 2 T_2=15,5°C
- Diodenströme: Laser 1 I_2=40 mA / Laser 2 I_2=38 mA

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Parameter untersucht und optimiert.

5.2 Variation der Länge des gasführenden Schlauchs

Im ersten Schritt wird untersucht, ob die Länge des Schlauchs einen Einfluss auf das Signal hat. Dies ist von Bedeutung um ausschließen zu können, dass die Relaxation in dem PU Schlauch zu groß ist, um weitere Messungen durchführen zu können.

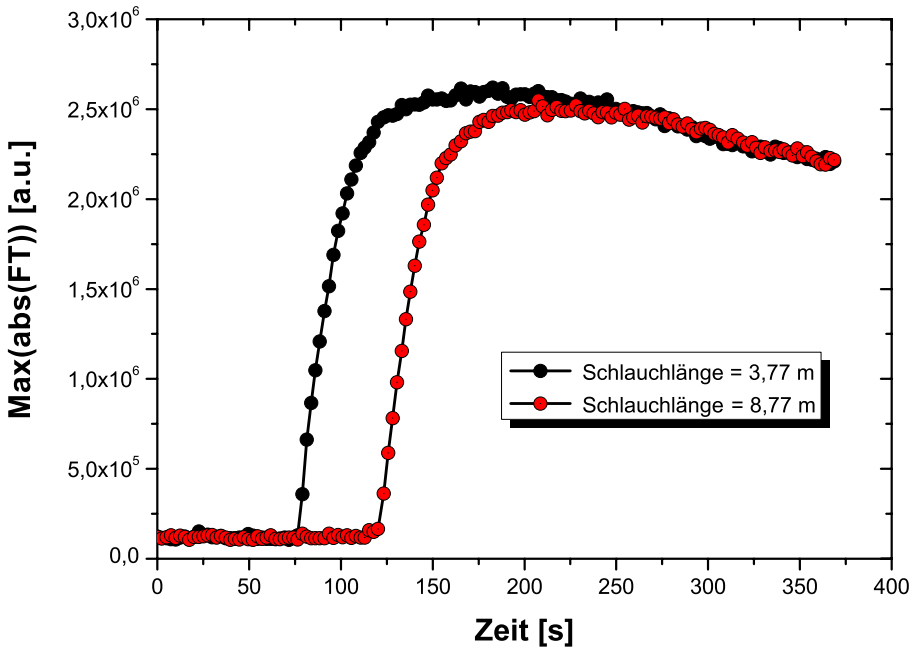


Abbildung 5.2: Einfluss der Länge L des Zuführungsschlauches auf das ^{129}Xe-Signal im 200 MHz NMR Spektrometer.

Die Messung wird mit ausgeschalteten Laser gestartet. Erst ca. 27,5 s nach Beginn der Datenaufnahme wird der Laser eingeschaltet, um den Aufpolarisationsprozess verfolgen zu können. Die Anstiegskurve des Signals ist dabei für verschiedene Schlauchlängen gleich, jedoch ist die längere Laufzeit des Gases aufgrund der größeren Schlauchlänge anhand des zeitlichen Versatzes der Signale gut zu beobachten (siehe Abb. 5.2). Zum Zeitpunkt der Messung liegt jedoch für beide Kurven eine vergleichbare Polarisation vor.

Anhand der Continuous-Flow-Methode lässt sich also eine Aussage über die relative Polarisation des ^{129}Xenons treffen. Außerdem zeigt diese Messung, das die verwendeten PU Schläuche gut zum Transport des hyperpolarisierten Xenons geeignet sind, da die Unterschiede der beiden Messungen sehr gering sind. Der Feldgradient des Streufeldes spielt ebenfalls eine untergeordnete Rolle, da dieser bei der Messung mit dem längeren Schlauch mehrfach durchlaufen wird.

5.3 Einfluss des Haltefeldes auf die Polarisation

Als nächstes wird der Strom I_0 durch die Helmholtzspule, die das Haltefeld B_0 im Polarisator erzeugen, variiert. Dabei wird analog zur vorherigen Messung für die Variation der Schlauchlänge vorgegangen. Die Messungen (s. Abb. 5.3) erfolgt für 1, 2 und 3 Ampere, was einem Magnetfeld von 11, 21 und 32 Gauß entspricht. Da ein Dauerbetrieb bei höheren Strömen zur Überhitzung der Spulendrähte führen könnte, wird auf entsprechende Messungen verzichtet.

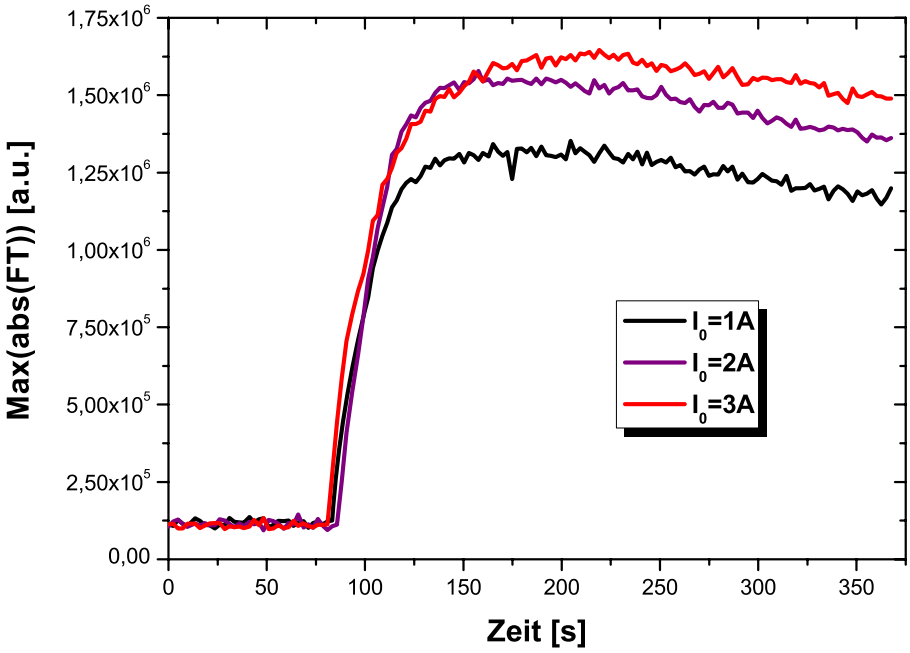


Abbildung 5.3: Einfluss des Haltefeldes B_0 auf die ^{129}Xe Polarisation.

Die Messungen in Abb. 5.3 zeigen, dass ein höheres magnetisches Haltefeld sich positiv auf die gemessene Polarisation auswirkt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Relaxation des hyperpolarisierten Gases zum Teil vom

relativen Magnetfeldgradienten abhängt (vgl. Abschnitt 3.9), der sich durch ein größeres Feld verringert. Durch die Erhöhung des Haltefeldstroms von der bisherigen Standardeinstellung von 2 A auf 3 A, konnte eine relative Polarisationsverbesserung von ca. 10% erreicht werden.

5.4 Optimierung des Gasflusses

Die Geschwindigkeit, mit der die Gasmischung den Polarisator durchströmt, ist sowohl für die maximal erreichbare Polarisation, als auch für die Menge an hyperpolarisiertem Gas, von Bedeutung. Zwar ist ein höherer Gasfluss aus quantitativen Gesichtspunkten vorteilhaft, hierbei ist jedoch die absolute Polarisation geringer. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass ein Xenonatom lange genug in der Pumpzelle verweilen muss, um durch Spinaustauschstöße mit dem Rubidium polarisiert zu werden. Anderseits wirkt sich ein zu geringer Fluss ebenfalls negativ auf die absolute Polarisation aus, da die Relaxationszeit des ^{129}Xe in der Zelle sehr gering ist.

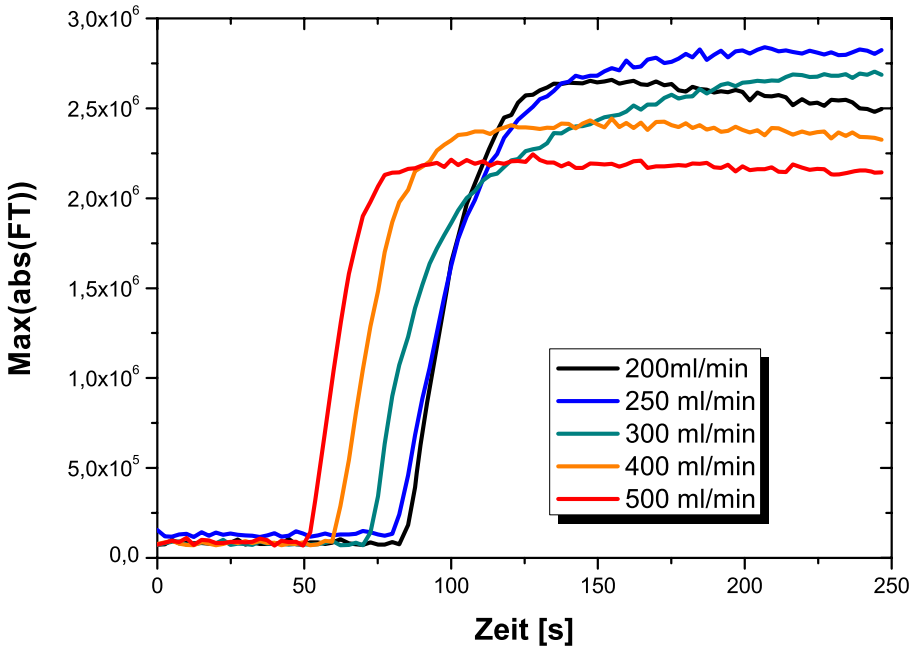


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der ^{129}Xe Polarisation vom Gasfluss durch die Pumpzelle.

Es ist auffällig, dass der Kurvenverlauf für 300 ml/min von den restlichen

Messungen abweicht (siehe Abb. 5.4). Dies kann auf starke Flussschwankungen während dieser Messung zurückgeführt werden. Der Fluss musste während den meisten Messungen manuell nachjustiert werden. Diese Korrekturen waren jedoch sehr empfindlich und damit schwer zu kontrollieren. Betrachtet man jedoch die Messwerte für lange Polarisationszeiten, so scheinen sich Plateauwerte mit einer deutlichen Staffelung abzuzeichnen. Demnach ist ein Fluss von 250 ml/min optimal. Eine genauere Bestimmung war aufgrund der bereits erwähnten Flussschwankungen nicht möglich.

5.5 Abhängigkeit der Polarisation von der Gasmischung

Wie bereits in Kapitel 3 diskutiert, wird Stickstoff zur Verhinderung des Strahlungseinfangs und Helium zwecks Stoßverbreiterung der Rb-Linie dem Xenon beigemischt. Das optimale Mischungsverhältnis ist jedoch nicht hinreichend bekannt, weshalb die Polarisation in Abhängigkeit verschiedener Mischungsverhältnisse in dieser Arbeit untersucht wird. Zur Bereitstellung der verschiedenen Gaskonzentrationen dient die in Abschnitt 4.1 beschriebene Gasmischanlage.

5.5.1 Einfluss des Heliumanteils

Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, ist es von Vorteil durch eine Druckerhöhung die Rubidium-Absorptionslinie zu verbreitern, um somit eine optimale Ausnutzung der Laserleistung zu erreichen. Im Allgemeinen wird eine solche Druckerhöhung durch die Beimischung eines Puffergases erreicht. Bei der Wahl des Puffergases ist darauf zu achten, dass die so genannte Spinzerstörungsrate nicht zu groß ist und das Puffergas keine negativen Auswirkungen auf den Polarisationsprozess hat. Helium erfüllt diese Voraussetzungen und wird deshalb im vorliegenden Aufbau als Puffergas verwendet. Der Einfluss von Helium auf die Stoßverbreiterung der Rubidium D1-Linie wurde bereits untersucht [Romalis 97] und beträgt 18 GHz/amagat. Bei einem Gasgemisch setzt sich die Linienverbreiterung aus den einzelnen Beiträgen der jeweiligen Gase zusammen. Für Stickstoff und Xenon beträgt die Verbreiterung 17,8 GHz/amagat bzw. 18,9 GHz/amagat. Verändert man also bei gleichem Ge-

samtdruck den Heliumanteil auf Kosten eines der anderen Gase, so ändert sich auch in geringem Maße die Stoßverbreiterung. Da aber bei allen durchgeführten Messungen der Heliumanteil dominierte, kann diese kleine Änderung der Stoßverbreiterung vernachlässigt werden. Bei gleich bleibenden Gesamtdruck, spielt der Partialdruck des Heliums keine Rolle, vielmehr ist der Partialdruck der anderen Gase entscheidend. Deshalb ist es möglich den Einfluss der Xenon- und Stickstoffkonzentration zu untersuchen, indem man die Mischungsverhältnisse auf Kosten des Heliumanteils variiert. Der optimale absolute Druck wurde bereits an anderer Stelle [Baumer 06a] zu p=8 bar bestimmt und wird auch bei allen Messungen verwendet.

5.5.2 Variation des Xenonanteils

Im Folgenden wurde der Xenon Anteil der Gasmischung variiert. Für eine Vielzahl von Anwendungen ist es selbstverständlich von Vorteil, eine größere Menge von hyperpolarisiertem Gas produzieren zu können. Aufgrund der sehr großen Rb-Spinzerstörungsrate bei Rb-Xe-Stöße kommt es jedoch bei höheren Xenonanteilen zu einer vermehrten Depolarisation des Rubidiums. Diese Verringerung der Rubidium-Polarisation wirkt sich natürlich direkt auf die ^{129}Xe Polarisation aus. Es muss also immer zwischen einer hohen Menge an hyperpolarisiertem Gas und der absoluten Kernspinpolarisation abgewogen werden. Hierbei kann auch der Kostenaspekt eine Rolle spielen, da eventuell mit weniger Xenon ein ähnlich gutes Signal erzielt werden kann. Bei diesem Versuch wird der Gesamtdruck auf 8 bar konstant gehalten, wobei der Xenonanteil auf Kosten des Heliums erhöht wird. Zwischen den einzelnen Messungen wird die neue Gasmischung zunächst für 10 Minuten durch die Zelle geleitet, um das Gasgemisch der vorherigen Messung aus der Apparatur zu entfernen. Bei den Messungen wird wiederum die zeitliche Entwicklung der Signale aufgenommen. Bedingt durch eine verlängerte Aufnahmezeit zeichnen sich deutlich Plateauwerte ab, die im Weiteren analysiert werden. Da für die experimentelle Arbeit meist das absolute Signal von Interesse ist, sind in Abbildung 5.5a die Plateauwerte des gemessenen Signals in Abhängigkeit der Xenonkonzentration aufgetragen. Man erkennt, dass eine Erhöhung der Xenonkonzentration ab einem Anteil von 2-4 % Vol. zu keinem entscheidenden Signalgewinn mehr führt. Um die zugrundeliegende Verringerung der Xenon-Kernspinpolarisation

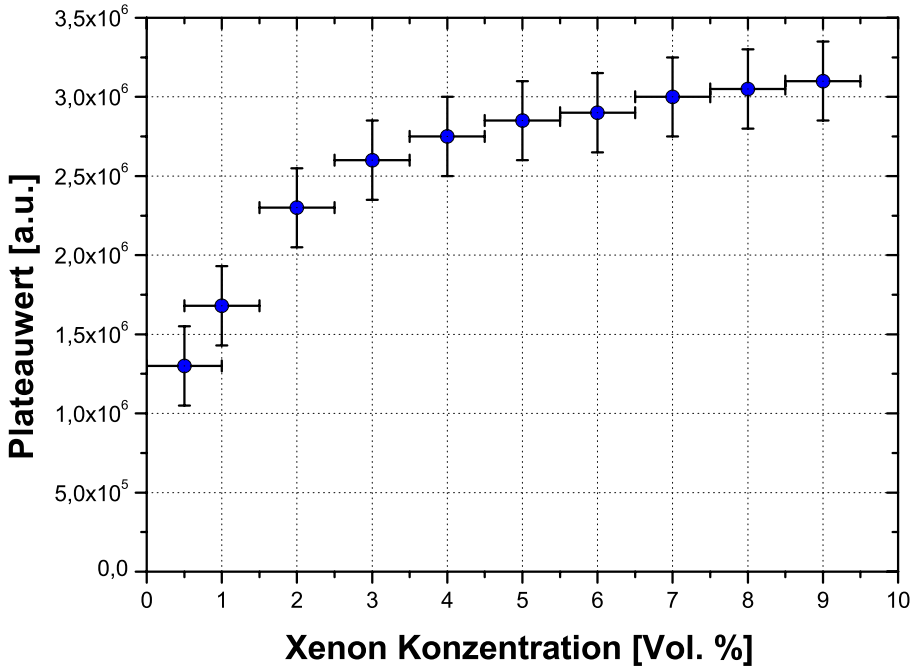
zu verdeutlichen, sind die auf die Xenonkonzentration normierten Plateauwerte in Abb. 5.5b dargestellt. Wie erwartet zeigt sich ein Abfall der Kernspinpolarisation mit steigender Xenonkonzentration. Der beobachtet Verlauf stimmt gut mit der Simulation und den Messdaten von A. Fink und D. Baumer [Fink 05] überein, die ähnliche Untersuchungen an einem anderen Polarisator durchführten. Aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus und der Tatsache, dass hier nur relative Polarisationsdaten bestimmt wurden, ist jedoch ein quantitativer Vergleich mit diesen Simulationsdaten nicht möglich.

5.5.3 Variation des Stickstoffanteils

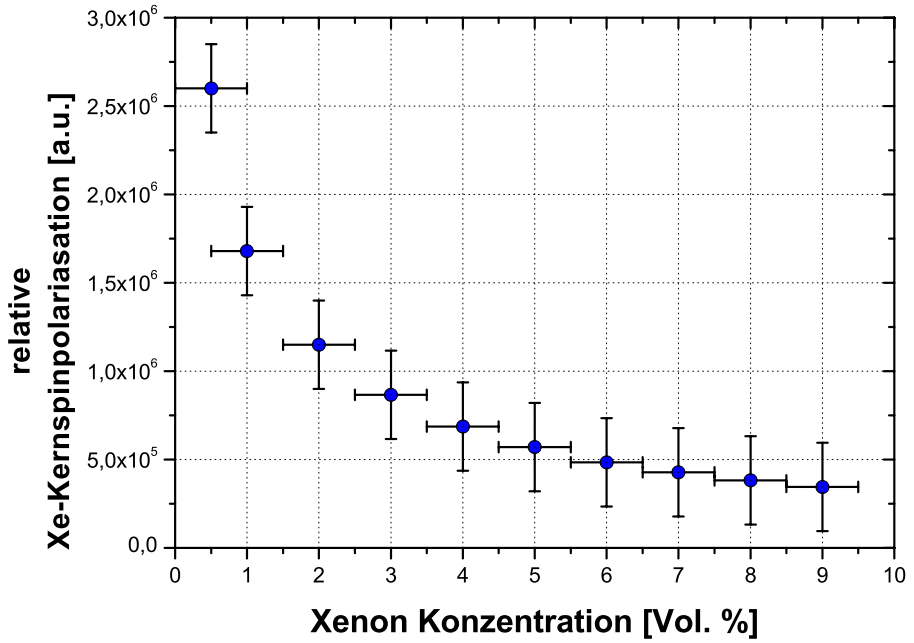
Wie bereits erwähnt dient der in der Gasmischung enthalten Stickstoff der Vermeidung des Strahlungseinfangs. Um zu klären, ab welcher N_2 Konzentration der Strahlungseinfang weitgehend unterdrückt wird, werden Messungen für verschiedene Stickstoff Konzentrationen durchgeführt. Außerdem sollte untersucht werden, ob es möglicherweise bei höheren Stickstoff Konzentrationen zu negativen Auswirkungen auf die ^{129}Xe Polarisation kommt. Die Messung wird analog zur vorherigen Messung durchgeführt.

Anhand der Abbildung 5.6 erkennt man, dass sich das Signal mit einer Erhöhung der Stickstoff Konzentration bis zu einem Maximalwert von 10% Vol. verbessert. Dieser Wert stimmt mit der in anderen Gruppen bestimmten optimalen Stickstoff Konzentration überein [Fink 05, Fukutomi 03]. Aufgrund der Flussschwankungen und des Messintervalls wird für diesen Wert ein Fehler von ± 1 % abgeschätzt. Bei Überschreitung dieses Maximalwertes beobachtet man einen erneuten Abfall des Signals. Dieser ist dadurch zu erklären, dass nach Erreichen der optimalen Konzentration, sich der größere Wirkungsquerschnitt für die Rubidium Spinzerstörung bemerkbar macht. Im Vergleich zu dem ersetzten Helium, besitzt N_2 nämlich einen erheblich größeren Wirkungsquerschnitt für die Spinzerstörung von Rubidium (ca. Faktor 10; vgl. Tabelle 3.1). Diese Abnahme der ^{129}Xe Polarisation läßt sich laut [Fink 05] auf die Relaxation der Rubidium Polarisation durch die Bildung von Rb-He-N_2 van-der-Waals-Molekülen zurückführen.

Eine andere Möglichkeit die optimale Stickstoff Konzentration zu bestimmen, ist die Analyse des Lasertransmissionsspektrums. Anhand des Dips kann die Absorption des Laserstrahls durch das Rubidium abgeschätzt werden. Eine



(a) NMR Signal in Abhängigkeit der Xenonkonzentration



(b) ^{129}Xe Polarisation in Abh. der Xenonkonzentration

Abbildung 5.5: Auswirkung der Xenonkonzentration auf a) auf das gemessene NMR Signal (Plateauwert) und b) auf die relative Kernspinpolarisation des Xenons. Der Xenonanteils wird dabei auf Kosten des Heliums variiert.

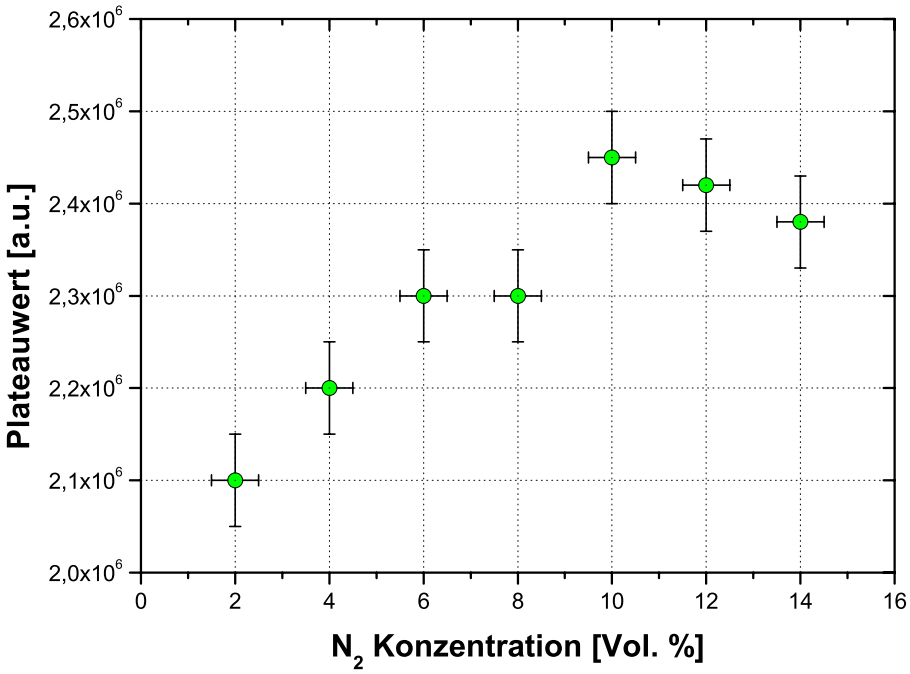


Abbildung 5.6: Variation des Stickstoffanteils auf Kosten des Heliums. Aufgetragen sind die Plateauwerte des aufgenommenen Signals.

genaue Bestimmung der absoluten Absorption ist nicht ohne weiteres möglich, da das Emissionsspektrum sich während der Messung verändert und deshalb kein stabiler Referenzwert ohne Dip aufgenommen werden kann. Betrachtet man jedoch das Verhältnis des Dips zu dem Maximum der rechten Flanke (siehe Abb. 5.7) erhält man eine relative Aussage über die Absorption.

Die Absorption ist deshalb von Interesse, weil sie eine Aussage über die Rubidium Polarisation liefert. Bei minimaler Absorption dringt das Laserlicht fast ungehindert durch die Pumpzelle, und nur ein kleiner Anteil der Rubidium Elektronen wird polarisiert. Dies bedeutet, dass nur sehr wenige der Rubidium Atome sich im Grundzustand m_J=-1/2 befinden. Die Elektronen verteilen sich also mehrheitlich auf die beiden angeregten Niveaus und den zweiten Grundzustand m_J=+1/2. Da aber die angeregten Elektronen relativ schnell wieder in den Grundzustand zurückfallen, liegen die meisten Elektronen in dem gewünschten Grundzustand m_J=+1/2 vor und die Rubidium Polarisation ist am größten. Da sie die Rubidium Polarisation direkt auf die Kernspinpolarisation des Xenons auswirkt, sollte das gemessene Absorptionssignal ebenfalls maximal sein. Die Absorption ist also in guter Näherung umgekehrt proportional

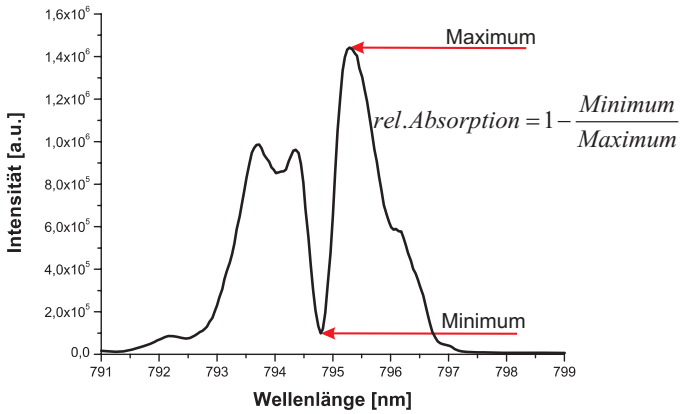


Abbildung 5.7: Qualitative Bestimmung der Absorption mit Hilfe des Dips. Dabei wird das Verhältnis des Dipminimums zum Maximum der rechten Flanke gebildet.

zur ^{129}Xe Polarisation. Die gemessenen relative Absorption in Abhängigkeit der Stickstoff Konzentration ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

Die Analyse der Laserspektren zeigt, dass eine Erhöhung der Stickstoff Konzentration zunächst zu einem relativ starken Absinken der Absorption bis zu einem Minimum bei 8% Vol führt. Danach steigt die Absorption wieder leicht an. Dieses Verhalten entspricht qualitativ dem Verlauf der Polarisation, wie sie bei der NMR Methode beobachtet wurde (Abb. 5.6). Die so ermittelte optimale Stickstoff Konzentration weicht jedoch leicht von dem mit der NMR Methode ermittelten Wert von 10% Vol. ab. Aufgrund der Schwankungen des Laserspektrums wird aber ebenfalls ein Fehler von ±1% abgeschätzt. Zusammengefasst ergibt sich ein optimaler Wert von 9% Vol. für die Stickstoffkonzentration, da dieser Wert im Rahmen der Fehler von beiden Messungen unterstützt wird.

5.6 Einfluss der Temperatur

Bislang wurden Temperaturen im Bereich von 180-220°C für den Betrieb des Polarisators verwendet. Wobei die niedrigen Temperaturen für längere Messungen verwendet wurden und man bei kurzen Experimenten zu höheren Heiztemperaturen tendierte. Deshalb wird zunächst der zeitliche Verlauf des Signals in diesem Temperaturbereich betrachtet. Zwischen den einzelnen Messungen wurde jeweils eine Stunde gewartet, damit sich die Temperatur im System stabilisieren kann. Dadurch soll eine konstante und homogene Temperaturver-

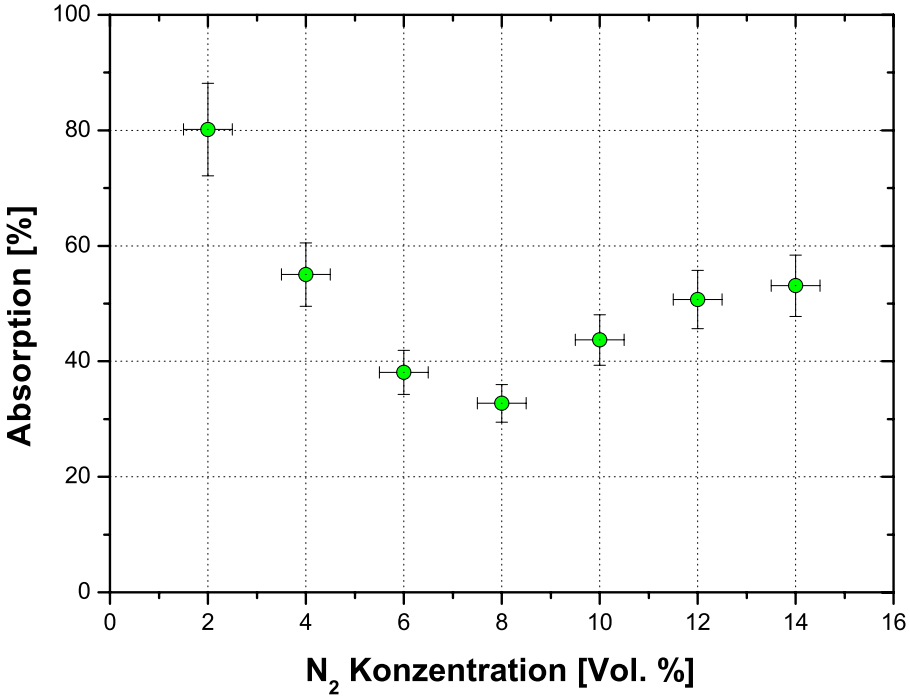


Abbildung 5.8: Variation des Stickstoffanteils auf Kosten des Heliums. Zu beachten ist, dass in diesem Fall nicht das NMR Signal betrachtet wird, sondern die Absorption des Laserlichts (siehe Text).

teilung gewährleistet werden.

Anhand des des Signalanstiegs in Abb. 5.9 erkennt man gut, dass sich durch das Einschalten des Lasers die Polarisation bei hohen Temperaturen auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden aufbaut. Für Temperaturen unter 190°C dauert der Polarisationsaufbau jedoch etwas länger. Nach Erreichen eines Maximalwertes fällt das Signal wieder ab und zwar umso stärker je größer die Heiztemperatur ist. Insbesondere bei höheren Temperaturen (>190°C) ist dies klar zu beobachten. Nach dem Abschalten des Lasers ist wie erwartet ein sehr steiler Abfall des Signals zu beobachten, der für alle Heiztemperaturen identisch ist.

Da die zeitliche Änderung des Signals von der Heiztemperatur abhängt, ist offensichtlich ein Temperatureffekt für das Verhalten des Signals verantwortlich. Da die Aufwärmphase vor Beginn jeder Messungen eine konstante Temperatur gewährleistet, lässt sich die zusätzliche Erwärmung nur auf eine Aufheizung der Pumpzelle durch die Lasereinstrahlung zurückführen.

Die Temperatur ist deshalb von entscheidender Bedeutung, weil von ihr die

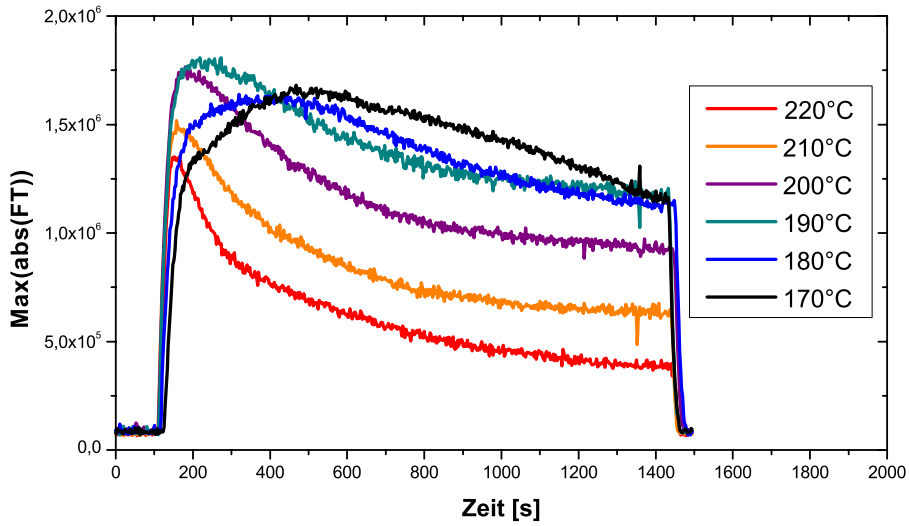


Abbildung 5.9: Einfluss der Heiztemperatur auf die zeitliche Entwicklung der Polarisation, für die bisherigen Standardwerte der Heiztemperatur.

Rubidiumteilchendichte in der Pumpzelle abhängt. Diese hat wiederum einen starken Einfluss auf die Kernspinpolarisation des Xenons, denn sowohl die Ratengleichung des Optischen Pumpens als auch der Spinaustausch zwischen Rubidium und Xenon hängen von dieser Teilchendichte ab. Die Rubidiumteilchendichte ρ_{Rb} kann aus der Temperatur über die *Smithells-Formel* [Smithells 62] berechnet werden:

$$\rho_{Rb} = 10^{9,318-\frac{4040K}{T}} \cdot \frac{1}{kT} \tag{5.1}$$

Zu Beachten ist hierbei, dass es durch Verunreinigungen zur Oxidation des Rubidiums kommen kann, was zu Abweichungen von dieser Gleichung führt. Deshalb kann sie lediglich eine Abschätzung für das Experiment liefern.

Um zu überprüfen, ob es sich wirklich um einen Aufheizeffekt handelt, werden nun Messungen bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt. Durch eine länger Messdauer sollte ferner verifiziert werden, ob das Signal einem Plateauwert entgegenstrebt, der von der eingestellten Heiztemperatur abhängt, wie es die vorangegangenen Messungen (vgl. Abbildung 5.9) andeuten.

Bei dieser, in Abb. 5.10 gezeigten Messreihe wird noch stärker die Temperaturabhängigkeit des Signalverlaufs deutlich. Bei hohen Heiztemperaturen ($\geq$180°C) erreicht die Polarisation sehr schnell ihren Maximalwert, sinkt dann jedoch wieder auf einen Wert, der wesentlich kleiner ist. Hingegen wird für

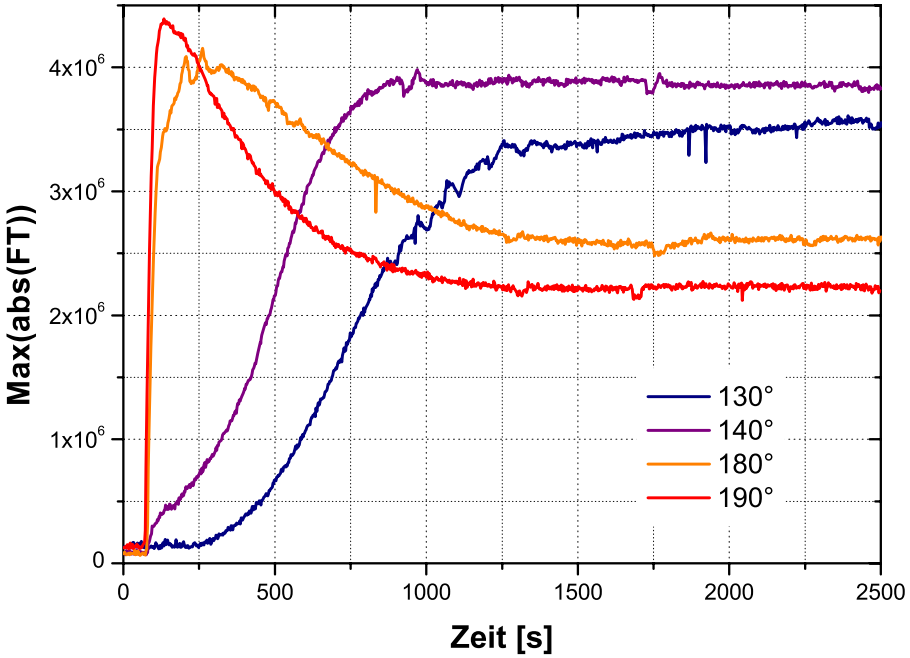


Abbildung 5.10: Einfluss der Heiztemperatur auf die Entwicklung der ^{129}Xe Polarisation für einen größeren Temperaturbereich und über längere Zeiträume. Die optimale Temperatur stellt sich nach ca. 15 min für eine Heiztemperatur von 140°C ein.

kleinere Temperaturen (≤140°C) der Maximalwert später erreicht, das Signal bleibt dann aber auch auf diesem Niveau stabil. Dieses Verhalten kann sehr gut mit einer Aufheizung durch den Laser erklärt werden. Durch die Laserstrahlung wird dem System Wärme zugeführt, so dass die Temperatur in der Pumpzelle mit der Zeit ansteigt. Erreicht durch diese Erwärmung, die Zellentemperatur einen Wert, der über der für den Polarisationsprozess optimalen Temperatur liegt, wird die Polarisation sinken. Liegt hingegen die eingestellte Heiztemperatur unter der optimalen Temperatur für den Polarisationsprozess, ist ein Ansteigen des Signals zu beobachten. Das System strebt also aufgrund der Lasereinstrahlung einem neuen thermischen Gleichgewichtszustand entgegen. Ist dieser Zustand erreicht, bildet sich ein Plateauwert für das NMR-Signal aus. Die Messungen zeigen, dass für kurze Experimente (<5 min) Temperaturen von 180-190°C gewählt werden sollten. Die Maximale Polarisation wird dann praktisch sofort erreicht und bleibt während der Messung auf einem hohem Niveau, auch wenn sie Schwankungen unterworfen ist. Bei längeren Experimenten sollte man hingegen eine Heiztemperatur von 140°C wählen und zunächst ca.

15 Minuten zu polarisieren, bevor man die Messung startet. Dieses Vorgehen ist zwar zeitaufwendig, man kann jedoch mit einer konstanten Polarisation auf höchstem Niveau arbeiten. Dies ist insbesondere für die Messungen im Batch-Modus von Bedeutung, denn dabei wird in der Regel das hyperpolarisierte Xenon über eine längere Zeitspanne (in der Regel ca. 30 min) akkumuliert (siehe Kapitel 6). Vergleicht man die beiden Temperaturmessungen (Abbildung 5.9 und 5.10) ist auffällig, dass die absoluten Werte für die gleichen Temperaturen nicht übereinstimmen. Dieser Umstand ist auf einen zwischenzeitlichen Versuchsumbau zurückzuführen. Durch diesen Umbau wurde die Lage des gasführenden Schlauchs innerhalb des supraleitenden Magneten verändert, was sich die absolute Signalintensität auswirkte. Um künftige solche Probleme zu vermeiden und um reproduzierbare Messergebnisse zu gewährleisten, wurde eine Halterung für den Schlauch konstruiert, die diesen an einer bestimmten Position innerhalb des Magneten fixiert. Die unterschiedlichen Absolutwerte haben aber für die Aussagekraft dieser Messung keine Bedeutung.

5.7 Zeitliche Entwicklung des Laserspektrums

Die zeitliche Entwicklung des Laserspektrums während eines Experimentes ist für alle Messungen von Interesse. Sollte es zu einer Frequenzverschiebung kommen, ist die Rubidium Absorption unter Umständen nicht mehr optimal. Zur Überprüfung wurde das Emissionsspektrum des Lasers in einem Abstand von 2 Minuten mit Hilfe des Optischen Spektrometers aufgenommen. Die Messungen wurden ohne Gasfluss und bei Raumtemperatur durchgeführt, um die Absorption durch das Rubidium zu vermeiden. In Abbildung 5.11 sind die entsprechenden Laserspektren zu verschiedenen Zeiten graphisch dargestellt. Obwohl das Rubidium Reservoir nicht geheizt wird und kein Gas durch die Zelle strömt, beobachtet man nach einigen Minuten einen Dip bei der Wellenlänge des Rubidium D1 Übergangs (794,8 nm). Dies deutet darauf hin, dass sich ein Rest Rubidium in der Pumpzelle befindet, welches durch die Laserstrahlung langsam verdampft und zu einer stärkeren Absorption führt. Innerhalb der ersten fünf Minuten des Laserbetriebs beobachtet man außerdem ein Wandern des Maximums. Dies lässt sich auf die automatische Regelung der Diodentemperatur zurückführen, die einige Zeit benötigt bis der Sollwert erreicht wird. Nach einigen Minuten verändert sich die Lage des Laserspektrum dann kaum

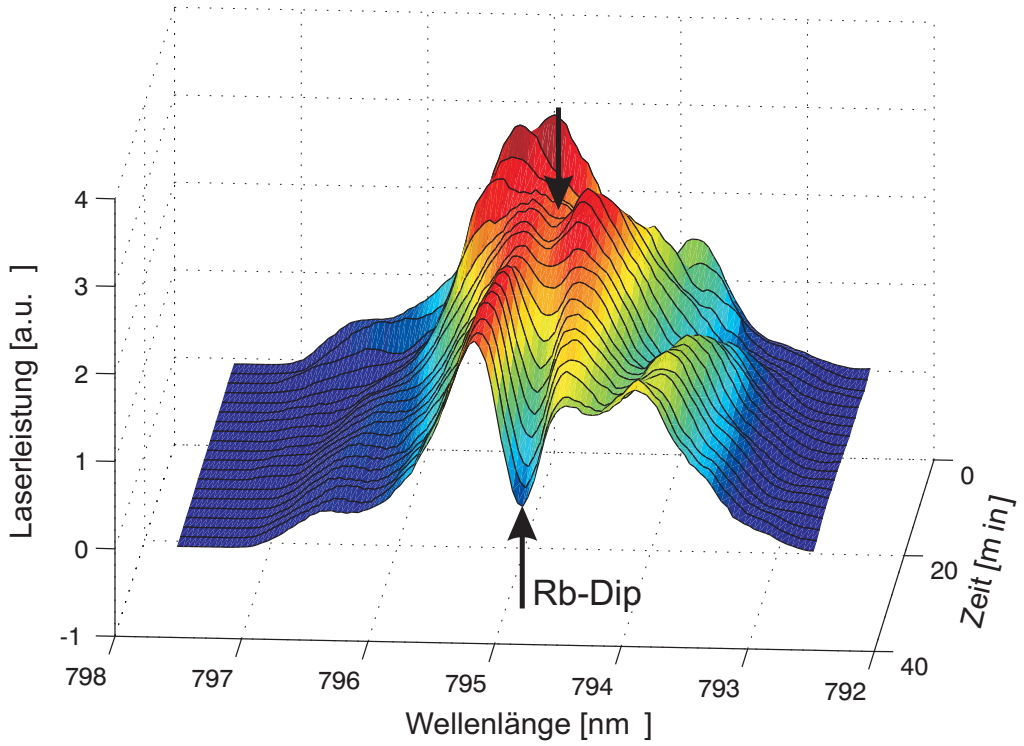


Abbildung 5.11: Zeitliche Entwicklung des Laserspektrums ohne Gasfluss und Heißluft. Durch die Laserstrahlung kommt es zu einer Erwärmung in der Zelle, die zur Verdampfung des Rubidiums führt. Markiert ist der Dip in Folge der Absorption durch diesen Rubidiumdampf.

noch. Zusammengenommen schwankt das Laserspektrum doch merklich, wie sich an der scheinbaren Absorptionslinie bei 739,8 nm erkennen lässt.

5.8 Variation der Laserleistung

Bei einer Steigerung der Laserleistung ist zu erwarten, dass sich auch die Effektivität des optischen Pumpens und damit auch die Polarisation verbessert. Um dies zu untersuchen wird der Strom der beiden Laserdioden variiert und sowohl das NMR-Signal im Continuous-Flow Modus gemessen, als auch das Emissionsspektrum aufgenommen. Die Differenz der beiden Diodenströme wurde konstant gehalten und blieb bei dem bisherigen Standardwert von 2 mA, um das Laserspektrum nicht zu verändern. Abbildung 5.12 zeigt die Plateauwerte

der NMR-Messung im Continuous-Flow Modus in Abhängigkeit vom Strom durch die erste Laserdiode. Der Strom der zweiten Diode ist dementsprechend 2 mA niedriger. Die farbliche Markierung der Messwerte dient dazu um die Verbindung zu den entsprechenden Laserspektren in Abbildung 5.13 zu verdeutlichen.

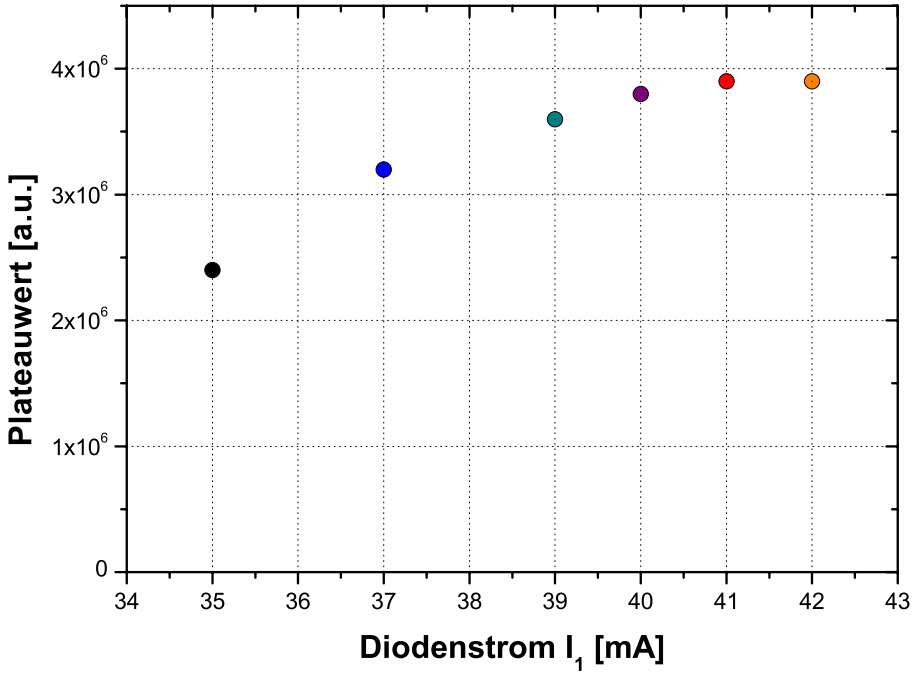


Abbildung 5.12: Plateauwerte des gemessenen NMR-Signals. Auf der x-Achse ist der Strom der Laserdiode 1 aufgetragen (Messfehler: ΔI_1 =0,5mA und Δy =2,5·10^5). Die farbliche Markierung der Punkte soll den Zusammenhang zu den entsprechenden Laserspektren in Abb. 5.13 verdeutlichen.

Betrachtet man nur das NMR-Signal in Abb. 5.12, so scheint sich eine Erhöhung der Laserleistung kaum auf die Polarisation auszuwirken. Ab dem bisherigen Standardwert von 40 bzw. 38 mA ist der Signalgewinn sehr gering und liegt in der Größenordnung des abgeschätzten Fehlers ($\pm 2,5 \cdot 10^5$ a.u.). Die Laserspektren in Abb. 5.13 zeigen jedoch, dass es zusätzlich zur Erhöhung der Laserleistung zu einer Verschiebung der Zentralwellenlänge kommt. Dies erkennt man, indem man die Abfolge der Maxima links und rechts neben dem Dip betrachtet. Während das Maximum für größere Wellenlängen mit dem Diodenstrom steigt, verkleinert sich das Maximum bei kleineren Wellenlängen. Mit wachsender Laserleistung verschiebt sich das Maximum des Spektrums

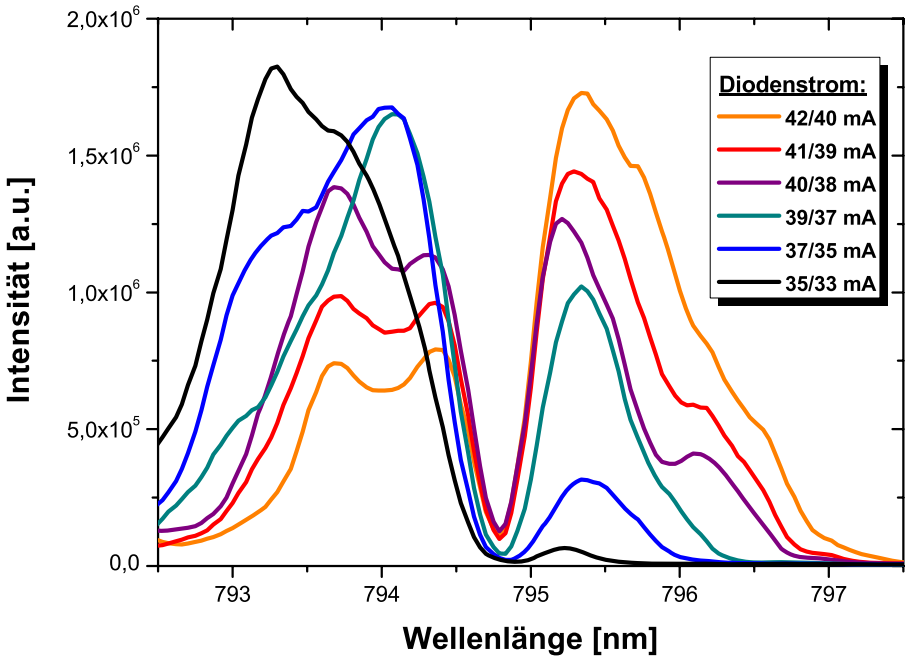


Abbildung 5.13: Emissionsspektren in Abhängigkeit des Diodenstroms I durch die beiden Laserdioden

also zu größeren Wellenlängen. Für die Ströme 40/38 mA sind beide Maxima links und rechts des Dips in etwa gleich hoch. Dies deutet daraufhin, dass die Zentralwellenlänge des Laserspektrums bei dieser Einstellung gut mit der Absorptionslinie des Rubidiums übereinstimmt. Für andere Diodenströme fällt die Absorptionslinie in die Flanke des Laserspektrums und es wird folglich nicht die maximal mögliche Laserleistung ausgenutzt. Es könnte also durchaus noch ein Polarisationsgewinn durch eine Erhöhung der Laserleistung erreicht werden, jedoch wäre die Wellenlänge durch die Diodentemperatur nachzuregeln. Bei 42 mA wird die Laserdiode bereits mit maximaler Leistung betrieben, was sich auf die Dauer negativ auf ihre Haltbarkeit auswirken würde. Außerdem würde eine Erhöhung der Laserleistung auch die Wärmezufuhr ändern, was eine erneute Bestimmung der optimalen Heiztemperatur nötig machen würde (siehe Abschnitt 5.6). Da durch eine zusätzliche Erhöhung der Diodenströme um 2 mA mit keinem größeren Signalgewinn zu rechnen ist, werden die bisherigen Standardwert von 40/38 mA beibehalten.

5.9 Variation der Diodentemperatur

Nach Vorgaben des Laserherstellers, führt eine Temperaturerhöhung der Laserdioden um 1°C zu einer Verschiebung der Wellenlänge um 0,28 nm und zu einem Abfall der Laserleistung um 1% [Inc.]. Durch eine Variation der Diodentemperatur soll der optimale Wert bestimmt werden. Dazu werden erneut die Plateauwerte des NMR-Signals gemessen und gegen die Temperatur der Laserdiode 1 aufgetragen (siehe Abb. 5.14). Die Temperatur der zweiten Diode wurde konstant 1°C unter der Temperatur der ersten Laserdiode gehalten (Standardeinstellung des Polarisators).

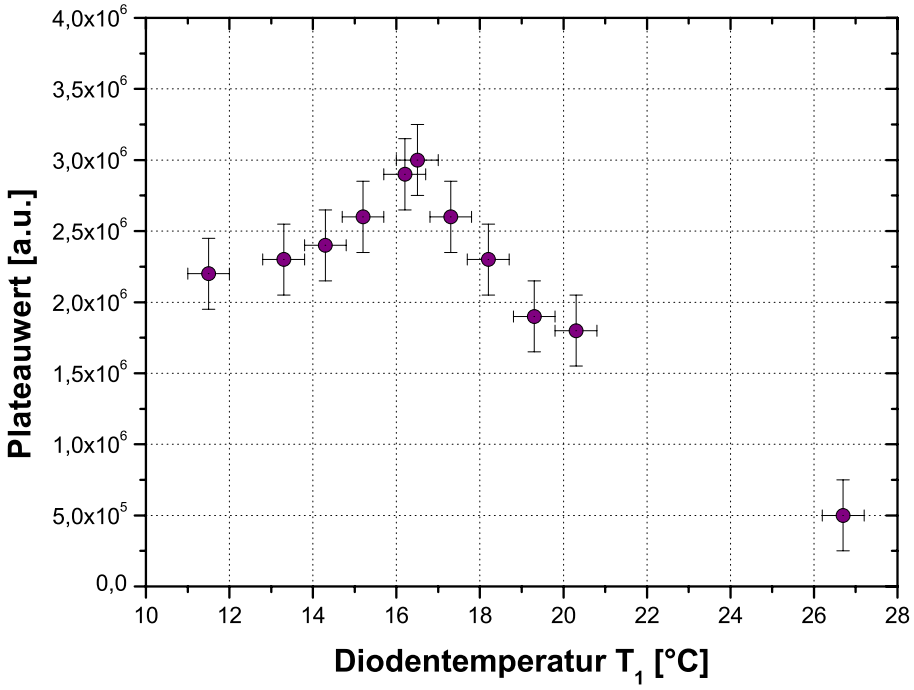


Abbildung 5.14: Plateauwerte des NMR-Signals in Abhängigkeit von der Temperatur der Laserdiode 1. Die Temperatur der zweiten Laserdiode liegt jeweils um ein Grad darunter.

Man erkennt ein maximales Signal für eine Diodentemperatur von 16,5°C (bzw. 15,5°C). Der Signalabfall neben dem Maximum ist nicht symmetrisch, was sich darauf zurückführen lässt, dass die Diodentemperatur primär das Laserspektrum verschiebt, welches ebenfalls nicht symmetrisch ist. Die bisherigen Standardwerte sind auch in diesem Fall die optimalen Einstellungen. Jedoch sollte beachtet werden, dass die tatsächliche Temperatur der Dioden in den

ersten 15-30 Minuten nach Einschalten des Lasers um einige zehntel Grad unter der eingestellten Sollwert liegt. Eine solche kleine Temperaturdifferenz zeigt jedoch keine größeren Auswirkungen, was auch anhand des Kurvenverlaufs in Abb. 5.14 bestätigt wird.

Kapitel 6

Messungen im Batch-Modus

Neben dem Continuous-Flow Modus, bei dem das Gasgemisch direkt vom Polarisator zum Experiment geleitet wird, kann der Polarisator auch in einem *Batch Modus* betrieben werden. Dabei wird das Xenon von den Puffergasen mit Hilfe einer Kühlfalle getrennt und es wird reines Xenon angesammelt (vgl. Abschnitt 4.5). Im Regelfall wird das Gas zunächst für 15 Minuten bei einer Heiztemperatur von 140°C polarisiert, bis sich die optimale Temperatur für die Polarisation eingestellt hat (vgl. die Messungen 5.6). Erst dann wird flüssiger Stickstoff in das Dewargefäß gefüllt, um das Xenon mit Hilfe der Kühlfalle auszufrieren. Nach einigen Minuten wird der Polarisationsprozess gestoppt und das überschüssige Restgas in der Kühlfalle abgepumpt (Restdruck ca. 1 mbar). Nach 30 Minuten Polarisationszeit bei einem Gasfluss von 250 ml/min, erhält man so nach dem Auftauen reines hyperpolarisiertes Xenongas mit einem Überdruck von $(2,4 \pm 0,1)$ bar. Die Kühlfalle mit dem ausgefrorenen Xenon dient als Messphantom für die weiteren Messungen.

6.1 Relaxationszeit von gasförmigen Xenon

Bei der Arbeit mit hyperpolarisierten Gasen ist die longitudinale Relaxationszeit T_1 von entscheidender Bedeutung, da sie bestimmt wie schnell die künstlich erzeugte Hyperpolarisation wieder in die thermische Polarisation zerfällt. Die Relaxationszeit T_1 gibt also Aufschluss darüber, wie lange man mit dem Gas experimentieren kann, bevor der Vorteil der Hyperpolarisation verloren geht. Bei der Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit von hyperpolarisierten Gasen tritt jedoch ein besonderes Problem auf. Um die zeitliche Änderung der

Polarisation bestimmen zu können, müssen mehrere FIDs aufgenommen werden. Durch den nötigen HF-Puls wird ein Teil der Hyperpolarisation bei jeder Messung zerstört. Um dennoch mehrere Messungen durchführen zu können, verwendet man kleine Flipwinkel von 0,5-2°, die die Hyperpolarisation kaum zerstören. Nach dem Polarisationprozess wird das Messphantom zügig im gefrorenen Zustand in die Bohrung des 200MHz Magneten gelegt. Dort wird es von Druckluft umströmt um den Auftauprozess zu beschleunigen. Nach einer Auftauzeit von 10 Minuten wird dann ein MatLab Messprogramm gestartet, welches in festgelegten Zeitabständen FIDs mit einem Flipwinkel von 1° aufnimmt. Als Maß für die Polarisation, wird auch hier das Maximum des Betrages der Fourier-Tranformierten betrachtet. Die aufgenommenen Werte wurden auf den ersten Messwert normiert und sind in Abbildung 6.1 graphisch dargestellt. Die Werte zeigen deutlich den erwarteten exponentiellen Abfall. An die Messdaten wird eine Exponentialfunktion angefittet, die für die longitudinale Relaxationszeit T_1 einen Wert von 98 Minuten liefert, d.h. die Hyperpolarisation fällt in 98 Minuten auf 1/e ihres Ausgangswertes ab. Diese Relaxationszeit liegt in der gleichen Größenordnung, wie sie von anderen Gruppen mit ähnlichen Aufbauten gemessen wurde [Ruset 06, Baumer 06b].

6.2 Magnetfeldabhängige Relaxation beim Auftauprozess

Für die meisten Anwendungen wird hyperpolarisiertes ^{129}Xe im gasförmigen Zustand benötigt. Da im Batch-Modus aber zunächst Xenoneis erzeugt wird, ist es nötig darauf zu achten, dass möglichst wenig der Hyperpolarisation während des Auftauprozesses zerstört wird. Um die Relaxation durch Magnetfeldgradienten (vgl. Abschnitt 3.3.3) zu untersuchen, wird das Xenoneis in drei Magnetfeldern von unterschiedlicher Stärke und Homogenität aufgetaut. Die Auftauzeit beträgt 10 Minuten. Im Anschluss daran wird mit dem NMR-Spektrometer ein FID aufgenommen. Die drei verwendeten Magnetfelder betragen 4,7T im supraleitenden 200MHz NMR-Magnet, 0,3T im NMR-Mandhala Magneten und $B_0 = (1,84 \pm 0,05)$mT in einem herkömmlichen Solenoiden. Vergleicht man die Signale nach dem Auftauen im NMR Mandhala und dem Auftauen im 200 MHz Magneten, so stellt man einen Signalverlust

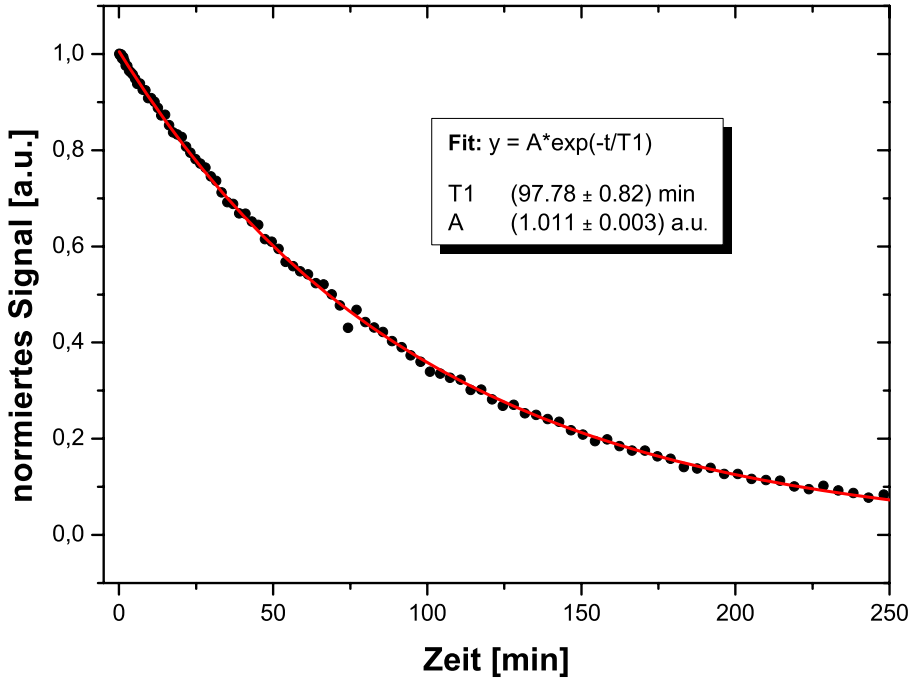


Abbildung 6.1: Messung der longitudinale Relaxationszeit T_1 von gasförmigem hyperpolarisiertem Xenon in dem Magnetfeld des supraleitenden 200MHz Magneten. Die rote Linie zeigt die angefittete Exponentialfunktion

von ca. 75% beim Auftauen im NMR-Mandhala fest. Nach dem Auftauen in dem Solenoiden ist selbst bei größter Verstärkung kein Signal mehr messbar, so dass die Polarisation um mindestens vier Größenordnungen gefallen ist. Dieser Effekt ist auch über Magnetfeldgradientenrelaxation (siehe Abschnitt 3.3.3) zu erklären. Jedoch relaxiert die makroskopische Magnetisierung wesentlich schneller, als man es ohne Phasenübergang erwarten würde. Die Relaxationszeit ist laut Gleichung 3.9 aber neben dem relativen Feldgradienten auch vom Druck abhängig. Da der Druck zu Beginn des Auftauens sehr gering ($\approx 1mbar$) ist und sich durch das Auftauen erst langsam erhöht, ist die Relaxationszeit zu Beginn noch wesentlich kürzer. Diese Beobachtungen verdeutlichen, wie wichtig ein homogenes Magnetfeld beim Auftauen der Probe ist. Insbesondere bei Niederfeld Experimenten, ist es von entscheidender Bedeutung, das hyperpolarisierte Xenon in einem geeigneten Magnetfeld schnell aufzutauen und dann gasförmig zum Ort der Messung zu transportieren.

6.3 Polarisationsverlust durch Einfrieren und Auftauen

Durch das Einfrieren und Auftauen des Xenons kommt es zu zusätzlichen Polarisationsverlusten. Kennt man die Größe dieser Verluste kann über den Batch-Modus eine Bestimmung der absoluten Polarisation im Polarisator und somit im Continuous-Flow-Modus erfolgen. Wie die absolute Polarisation bestimmt werden kann, ist im nächsten Abschnitt 6.4 näher erläutert. Zur Bestimmung der Verluste wurde das Xenon im Messphantom mehrere Male eingefroren, wieder aufgetaut und jeweils das NMR-Signal gemessen. Bei einem solchen Zyklus wird das gefrorene Xenon für jeweils 10 Minuten im supraleitenden Magnet aufgetaut und ein FID mit einem Flipwinkel von 2° aufgenommen. Danach wird das Phantom wieder für eine Minute in das Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff getaucht und der nächste Zyklus beginnt. Da die Verluste durch das Einfrieren noch von anderen Relaxationen überlagert werden, wird eine Referenzmessung ohne Ausfrieren des Xenons durchgeführt. So können Relaxationen, die nicht auf den Phasenübergängen beruhen, herausgefiltert werden. Das Messphantom für die erste Messung und auch für Referenzmessung wird, wie zu Beginn des Kapitels erläutert im, Batch-Modus gewonnen. Zum Vergleich wird dazu eine dritte Probe ausgefroren, bei der das Puffergas nur bis auf 1 bar abgepumpt wird, und nicht, wie sonst üblich, auf 1 mbar. Somit ist es möglich den Einfluss des Drucks auf die Polarisationsverluste während eines Einfrier-Auftau-Zyklus zu untersuchen. Diese drei Messungen wurden normiert und in Abbildung 6.2 aufgetragen.

Der Signalverlauf der Messungen mit und ohne Puffergas stimmt nahezu überein und die Polarisation liegt jeweils deutlich unter der Referenzmessung. Die druckabhängige Magnetfeldgradientenrelaxation spielt in dem homogenen Magnetfeld des supraleitenden Magneten somit keine Rolle für die Polarisationsverluste durch einen Einfrier-Auftau-Zyklus. Erste Untersuchung der Relaxationsmechanismen während des Phasenübergangs von hyperpolarisiertem Xenon wurden von Kuzma et. al. [Kuzma 02] durchgeführt. Die genauen Relaxationsmechanismen während des Phasenübergangs sind derzeit noch Gegenstand aktueller Forschung.

Zur Bestimmung der absoluten Polarisation im Polarisator durch eine Batch-

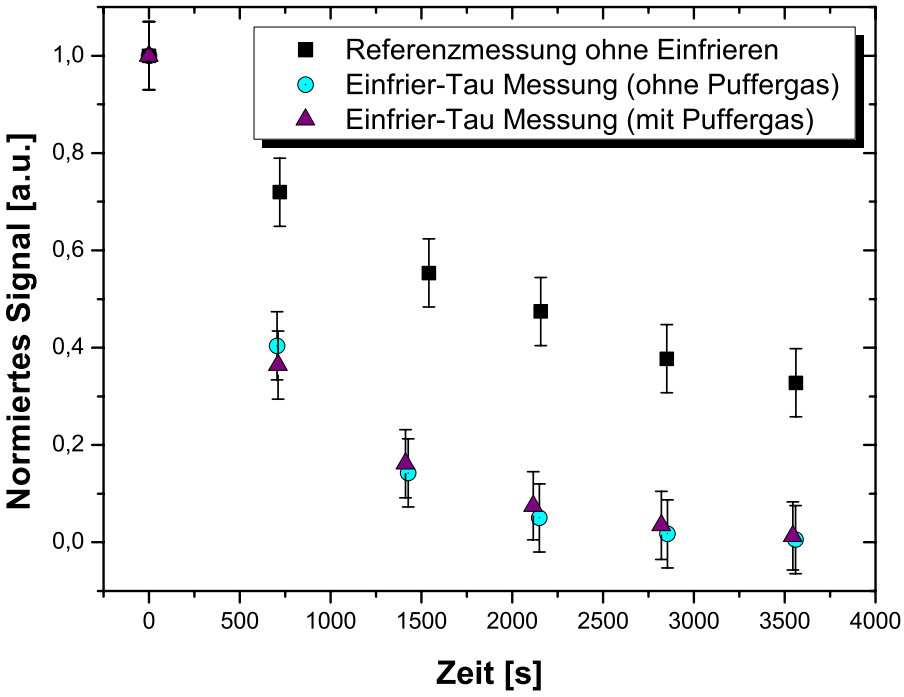


Abbildung 6.2: Polarisationsverluste durch mehrere Ausfrier-Auftau-Zyklen. Gezeigt sind die Messungen für ein Messphantom mit und ohne Puffergas sowie die Referenzmessung, bei der das Gas nicht eingefroren wurde.

Messung, ist die Bestimmung des prozentualen Polarisationsverlustes durch einen Einfrier-Tau-Zyklus notwendig. Bildet man das Verhältnis eines Messwerts des i-ten Zyklus S(i) zu seinem Vorgänger S(i-1), erhält man den Signalverlust V während eines Zyklus. Dividiert man dann, den Verlust $V_{ref}(i)$ der Referenzmessung durch den der eigentlichen Messung $V_{mess}(i)$, kürzen sich die gleich bleibenden Relaxationen heraus und es ergibt sich

$$\frac{S_{mess}(i-1)/S_{mess}(i)}{S_{ref}(i-1)/S_{ref}(i)} = \frac{V_{mess}(i)}{V_{ref}(i)} = V_{Zyklus}(i). \tag{6.1}$$

Mittelt man die berechneten Verluste $V_{Zyklus}(i)$, ergibt sich ein mittlerer Polarisationsverlust (1-$\bar{V}_{Zyklus}$) durch Einfrieren und Auftauen von 55% pro Zyklus mit einer Standardabweichung von 7%.

Zur Minimierung der Verluste beim Einfrieren und anschließendem Auftauen wurde von Ruset et. al. eine spezielle Kühlapparatur entwickelt, mit der Polarisationsverluste von unter 10% erreicht werden können [Ruset 05]. Der Kern-

stück dieser Kühlapparatur ist eine spiralförmige Kühlfalle, die eine wesentlich größere Oberfläche besitzt als die herkömmlich verwendeten Kühlfallen.

6.4 Bestimmung der absoluten Polarisation

Die bisher gemessenen Signale lassen bisher lediglich einen relativen Vergleich der Polarisation zu. Um einen absoluten Polarisationswert bestimmen zu können, ist es nötig eine Vergleichsmessung mit thermischer Polarisation durchzuführen. Zu diesem Zweck wird die hyperpolarisierte Xenonprobe zunächst im supraleitenden Magneten aufgetaut und ein FID aufgenommen. Wegen der großen Signalintensität werden hierbei nur 10% der Verstärkerleistung benutzt (receiver gain: RG=10%). Um das sehr kleine thermische Signal bestimmen zu können ist es nötig mehrere Messungen bei maximaler Verstärkung (RG=100%) aufzuaddieren. Aufgrund der hohen T_1 Zeit (ca. 98 min) muss man jedoch zwischen den Messungen relativ lange warten, bis der thermische Gleichgewichtszustand vor dem HF-Puls wieder erreicht ist. Deshalb ist es sinnvoll die Relaxationszeit zusätzlich zu verringern. Dazu wird die Probe erneut eingefroren und etwas Luft in den Glasbehälter gelassen. Der darin enthaltene Sauerstoff verringert die Relaxationszeit stark, wodurch die Zeit zwischen den HF-Pulsen der thermischen Messung stark verkürzt werden kann (auf ca. 5 Sekunden). Nachdem durch einige 90° Pulse die Hyperpolarisation vollständig zerstört wurde, wird die Messung gestartet. Aufgrund der unterschiedlichen Verstärkung ist ein Vergleich der absoluten Signalhöhe der beiden Messungen nicht mehr ohne weiteres möglich. Deshalb werden stattdessen die Signal-Rausch-Verhältnisse (SNR von engl. *signal-to-noise ratio*) bestimmt, die sich durch die unterschiedliche Verstärkung nicht ändern sollten. Berücksichtigt man außerdem, dass sich das SNR mit der Wurzel aus der Anzahl der Messungen NS verbessert, kann die absolute Polarisation P_{HP} der hyperpolarisierten Probe über

$$P_{HP} = \frac{SNR_{HP} \cdot \sin(\alpha_{th})}{SNR_{th} \cdot \sin(\alpha_{HP})} \sqrt{\frac{NS_{th}}{NS_{HP}}} \cdot P_{th}, \tag{6.2}$$

berechnet werden. Die thermische Polarisation ergibt sich aus Gleichung 2.7

$$P_{th} = \frac{1 - e^{h\nu_{Xe}/kT}}{1 + e^{h\nu_{Xe}/kT}} \ . \tag{6.3}$$

Die absolute Polarisation einer ausgefrorenen Xenonprobe wird so zu 7,6% bestimmt. Dabei erfolgte die Polarisation und das Ausfrieren bei einem Gasfluss von 250ml/min und einer Heiztemperatur von 140°C. Berücksichtigt man die im Abschnitt 6.3 berechneten Polarisationsverluste von 55% durch das Einfrieren und Auftauen der Probe, liegt die absolute Polarisation im Polarisator somit bei 16,8%. Vor der Optimierung der Polarisationsparameter wurde mit einem Gasfluss von 200 ml/min, einer Heiztemperatur von 180°C gearbeitet und das Xenon wurde bereits kurz nach dem Einschalten des Lasers ausgefroren. Bei einer Messung unter diesen Bedingungen wurde die Polarisation der Probe lediglich zu 4,0% bestimmt, was einem mittleren Wert von 8,9% im Polarisator entspricht. Der große Unterschied ist hauptsächlich auf die nicht optimale Heiztemperatur und die weiteren Erwärmung der Zelle durch den Laser zu erklären. Diese Messungen verdeutlich wie wichtig die Temperaturbedingungen, insbesondere für den Batch-Modus sind. Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, konnte somit das Signal für Experimente an einem Messphantom im Batch-Modus nahezu verdoppelt werden.

Kapitel 7

Niedrigfeld NMR Apparatur

Mit Hilfe der Continuous-Flow Messungen konnte zwar eine Optimierung des Polarisators erfolgen, jedoch ist es mit diesem Aufbau nicht möglich die Polarisation während anderen Messungen zu überprüfen. Außerdem können Polarisationsänderungen erst mit einer Verzögerung von fast einer Minute registriert werden, da das Gas zunächst vom Polarisator zum NMR Magneten fließen muss. Um diese Einschränkungen zu überwinden, wurde eine Niedrigfeld NMR Apparatur aufgebaut, die im Inneren des Polarisators die Polarisation direkt in der Pumpzelle bestimmen soll. Der prinzipielle Aufbau dieser Niedrigfeld NMR Apparatur ist in Abbildung 7.1 dargestellt und wird anhand der verschiedenen Komponenten in den folgenden Abschnitten genauer erläutert.

7.1 Experimenteller Aufbau

Als Haltefeld für die Niedrigfeld NMR Messung soll das Magnetfeld dienen, was bereits für die nötige Zeeman-Aufspaltung des Rubidiums sorgt. Für ^{129}Xenon führt dieses Magnetfeld von ca. 32 Gauß zu einer Larmor-Frequenz von $\omega_0 = \nu_0 \cdot 2\pi \approx 38kHz \cdot 2\pi$ (vgl. Gleichung 2.4). Im Weiteren wird aber nicht mehr die Kreisfrequenz ω_0 verwendet, sondern die experimentell beobachtbaren Frequenz ν_0. Die für den HF-Puls nötige Frequenz wird von einem Frequenzsynthesizer (Hewlett-Packard, HP 3324A) mit einer Frequenzgenauigkeit von ± 5 ppm erzeugt. Die Länge des Pulses τ kann über einen Schalter (Schaltzeit <0,5 ms) geregelt werden, der mit Hilfe eines TTL-Signals geschaltet wird. Über die Sendespule wird der HF-Puls auf die Probe bzw. die Pumpzelle eingestrahlt, was zu einer Präzession der makroskopischen Magnetisierung führt, die daraufhin in der Empfängerspule ein Signal induziert. Mit

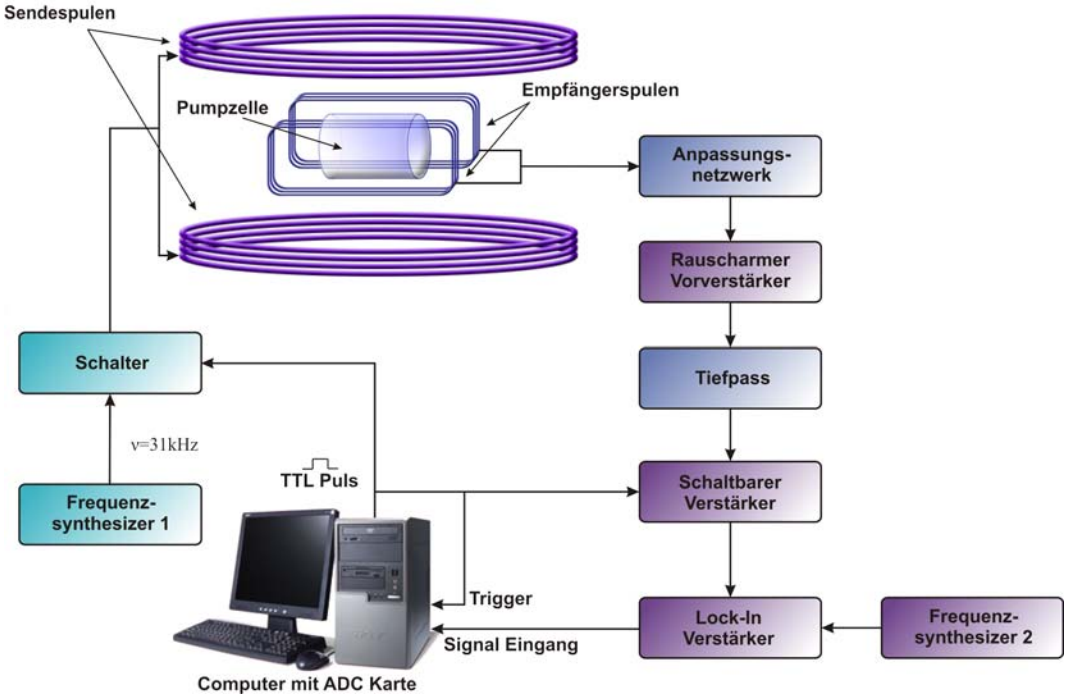


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Niedrigfeld NMR Apparatur (Nähere Erläuterung im Text).

Hilfe eines Anpassungsnetzwerks wird die Empfängerspule auf die Impedanz des nachfolgenden Verstärkers (ca. 50 Ω) und die Signalfrequenz angepasst. Danach wird das Signal durch einen rauscharmen Vorverstärker verstärkt und mit einem Tiefpass werden unerwünschte Frequenzen (>150 kHz) herausgefiltert, die später zu einem Alias-Effekt (siehe Abschnitt 2.2.1) führen würden. Ein nachfolgender Verstärker, der über ein TTL-Signal geschaltet wird, sorgt für eine weitere Verstärkung des Signals. Hierbei ist nötig, den Eingang des Verstärkers abschalten zu können, da sonst der HF-Puls ebenfalls ein Signal in der Empfängerspule induzieren würde. Da dieses Signal wesentlich stärker als das erwartete NMR-Signal ist, würden die Verstärker während des HF-Pulses in Sättigung geraten und einige Zeit benötigen um wieder ihren Arbeitspunkt zu erreichen. Die letzte Verstärkerstufe stellt ein Lock-In-Verstärker dar (Princeton Applied Research, Typ 122), der das Signal frequenzspezifisch verstärkt und somit das Rauschen insgesamt reduziert. Die benötigte Referenzfrequenz wird von einem Frequenzgenerator geliefert. Das verstärkte

Signal wird dann mit einer Analog-Digital-Wandler Karte[1] (National Instruments, NI PCI-6023E) aufgenommen und mit einem Computer weiterverarbeitet. Die Steuerung der Pulserzeugung und Datenaufnahme geschieht durch ein MatLab Programm (siehe Anhang A.1), das die Daten aufnimmt, sie einer schnellen Fouriertransformation unterzieht und anschließend graphisch darstellt.

7.1.1 Spulengeometrie und Anpassung

Ein Foto der Sende- und Empfängerspule ist in Abbildung 7.2 zu sehen. Beide Spulen sind auf einer Form aus Teflon gewickelt. Dieses Material wurde gewählt, da es nicht paramagnetisch ist und den hohen Temperaturen von bis zu 220°C im Inneren des Polarisators standhält. Für die Wicklungen wurde ein normaler Kupferdraht mit einem Durchmesser von 0,22 mm verwendet. Die Sendespule wird senkrecht zum Haltefeld B_0 angeordnet um die Probe optimal anregen zu können. Da die Sendespule ebenfalls ein Signal in der Empfängerspule induzieren kann, wird diese senkrecht zu den beiden anderen Spulen ausgerichtet. Somit konnte dieses so genannte *Übersprechen* stark reduziert werden. Die Sendespule hat einen Durchmesser von 165 mm und besteht aus einem Spulenpaar mit jeweils 160 ± 5 Windungen in einem Abstand von 112 mm. Baulich bedingt konnte der Abstand nicht größer gewählt werden, somit entspricht der Aufbau nicht ganz der Helmholtz-Konfiguration. Dies führt zwar zu einem etwas weniger homogenen Magnetfeld, durch den großen Radius konnte aber gewährleistet werden, dass ein Großteil der Probe angeregt wird. Die Induktivität der Sendespule beträgt L =(15,74 ± 0,01) mH und ihr Innenwiderstand R_S =(14,5 ± 0,1) Ω. Die Empfängerspule (l =111 mm, b =50 mm) sitzt dicht auf der Pumpzelle und deckt diese komplett ab, um so das NMR Signal möglichst vollständig detektieren zu können. Der Abstand des Spulenpaars mit jeweils 400 ± 5 Windung beträgt 45 mm. Die Induktivität und der Innenwiderstand der Empfängerspule wurde zu L =(55,03 ± 0,01) mH bzw. R_S =(106,6 ± 0,1) Ω bestimmt. Um die Empfängerspule auf die Resonanzfrequenz und auf die Impedanz des Vorverstärkers (50 Ω) abzustimmen, wird ein Hochpass als Anpassungsnetzwerk verwendet. Der entsprechende Schaltplan ist in Abbildung 7.3a zu sehen. Die Daten der nötigen Bauelemente

[1] Auch ADC Karte, von engl. Analog-to-Digital-Converter

wurden vorher mit Hilfe des Computerprogramms MicroCap bestimmt. Um die Resonanzfrequenz des Netzwerks dem Haltefeld anpassen zu können, wird ein verstellbarer Drehkondensator verwendet, der als Tuning-Kondensator bezeichnet wird. Somit konnte die Resonanzfrequenz im Bereich von 30-40kHz variiert werden.

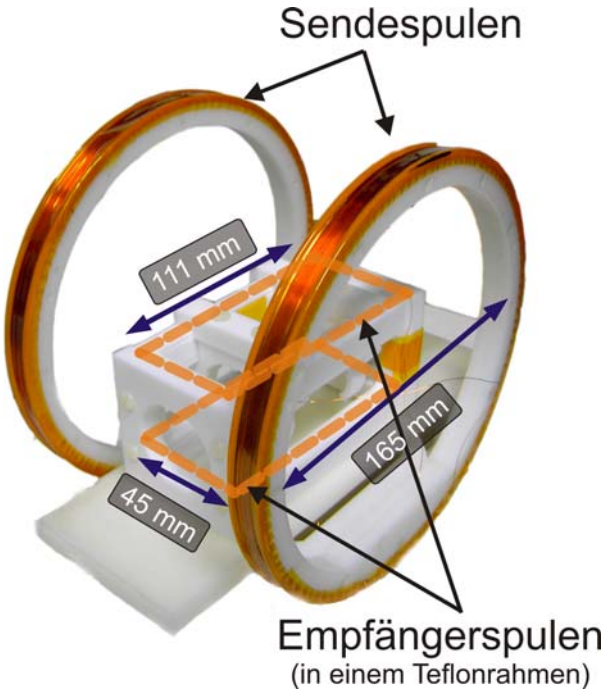


Abbildung 7.2: Foto der Sende- und Empfängerspule für die Niedrigfeld NMR Apparatur.

7.1.2 Pulserzeugung

Zur Erzeugung des HF-Pulses wird ein Frequenzsynthesizer (HP 3324A) zusammen mit einem Schalter, der über ein TTL Signal steuerbar ist, verwendet. Der Frequenzsynthesizer sorgt für ausreichend stabile Frequenz, die in 1 Hz Schritten variiert werden kann. Für die Ausgangsspannung wird ein Spitze-Spitze-Wert von U_{Puls}=7V_{pp} gewählt. Bei der Konstruktion des Schalters musste darauf geachtet werden, dass er schnell genug ist, um die Pulse nicht zu stark zu verzerren. Ein Problem ist, dass der Schalter im geöffneten Zustand wie ein Kondensator wirkt und somit ein kleiner Strom fließen kann. Dieser Strom führt dazu, dass kontinuierlich mit der Resonanzfrequenz eingestrahlt

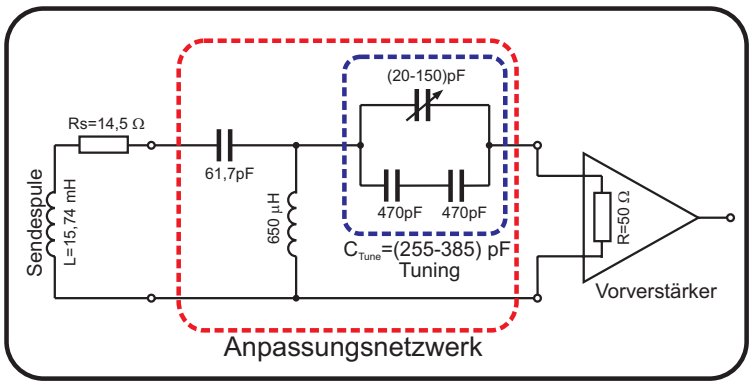
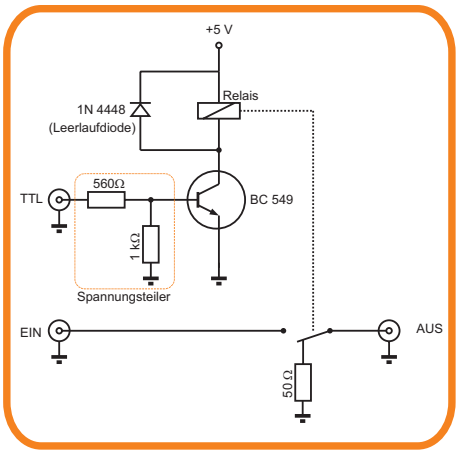
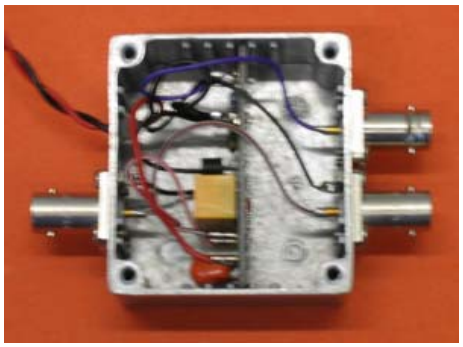


Abbildung 7.3: Schaltplan des Anpassungsnetzwerks, zur Abstimmung der Empfängerspule an die Signalfrequenz (über den Tuning-Kondensator C_{Tune}) und die Impedanz des Vorverstärkers (ca. 50Ω).

wird, was auf Dauer die Hyperpolarisation zerstört. Zum anderen wird durch diesen Strom auch eine Spannung in der Empfängerspule induziert, die zu einem Signal führt, welches das sehr kleine NMR Signal überlagert. Um dies zu vermeiden, wird der Schalter in seinem geöffneten Zustand über einen 50 Ω Widerstand auf Masse geschaltet.



(a) Schaltplan



(b) Foto des Schalters

Abbildung 7.4: a) Schaltplan des Schalters für die Pulserzeugung. Über ein TTL Signal kann so die Länge der HF-Pulse festgelegt werden. b) Foto des Schalters

Um die Pulsdauer τ für einen gewünschten Flipwinkel α berechnen zu können, ist es nötig, das von der Sendespule erzeugte Magnetfeld B_1 zu kennen. Da

das Magnetfeld proportional zum Strom durch die Spule ist, wird eine Strom-Magnetfeld Eichung durchgeführt. Dazu wird der Strom mittels einer Gleichstromquelle variiert und das Magnetfeld mit einer Förstersonde bestimmt. Die Messwerte sind in Abbildung 7.5a graphisch dargestellt. Die entsprechenden Fehler betragen für den Strom ΔI=±0,01A und für das gemessene Magnetfeld ΔB=±0,1 Gauß. Mit Hilfe einer linearen Regression wurde an die experimentellen Daten eine Gerade angepasst, welche die Messwerte sehr gut wiedergibt. Setzt man voraus, dass es sich dabei um eine Ursprungsgerade handelt, ergibt sich für das Magnetfeld B und den Strom I folgender Zusammenhang

$$B = (11,26 \pm 0,03)[Gauss/A]I \ . \tag{7.1}$$

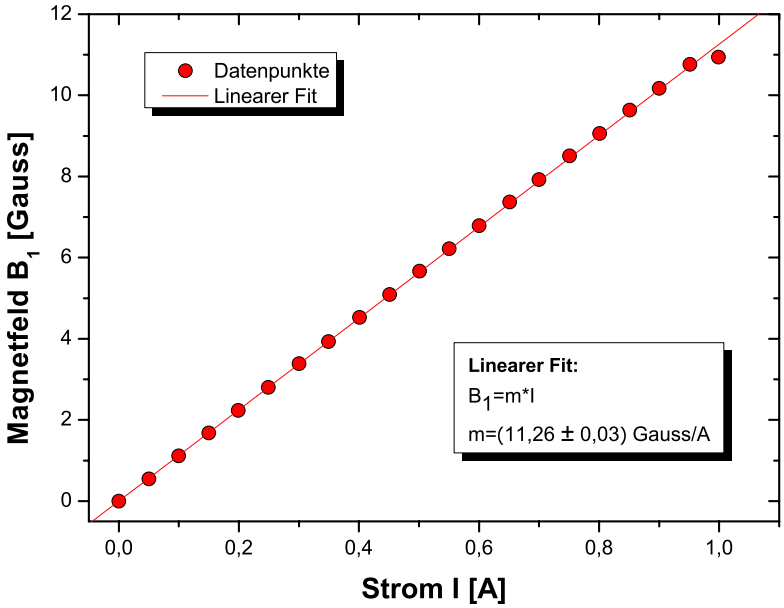
Um nun den tatsächlichen Strom I_1 durch die Spule während eines Pulse zu bestimmen, wird die Spannung über einen bekannten Widerstand von 10 Ω mit Hilfe eines Oszilloskops gemessen. Als Spannungsquelle diente der Frequenzsynthesizer mit U_{Puls}=7V_{pp}, wobei der Schalter zur Pulserzeugung während der Messung geschlossen blieb. Der genaue Aufbau ist Abbildung 7.5b zu entnehmen. Es wurde am Widerstand eine Spannung von U=(36 ± 2)mV_{pp} gemessen, was einem Strom von I_1=(3,6 ± 0,2)mA_{pp} oder einer Stromamplitude von I_1=(1,8 ± 0,1) mA entspricht. Aus der Strom-Magnetfeld Eichung ergibt sich daraus ein Magnetfeld von B_1=(20,2 ± 1,1) mGauß. Die für einen Flipwinkel α nötige Pulsdauer τ ergibt sich aus Gleichung 2.28 zu

$$\tau = \frac{2\alpha}{\gamma B_1} = \frac{2\alpha}{\gamma \cdot 20,23 \cdot 10^{-7}[T]} \ . \tag{7.2}$$

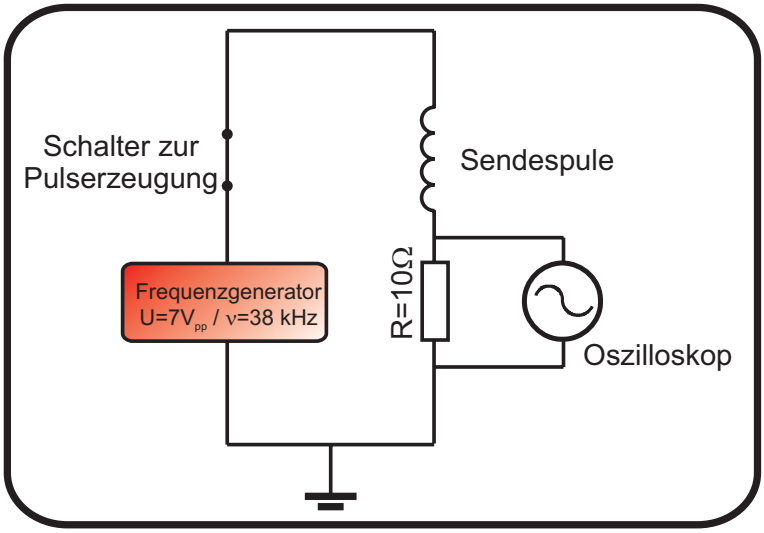
Die Pulsdauer für einen 90° Puls beträgt somit für Xenon $\tau_{90}(^{129}Xe)$ ≈21 ms und für Helium $\tau_{90}(^{3}He) \approx 8$ ms. Auf eine genaue Fehlerrechnung wird verzichtet, da die Werte nur einen Anhaltspunkt für die Pulsdauer darstellen können. Der Hauptfehler für diese Werte resultieren aus den Magnetfeldinhomogenitäten in Folge der Spulengeometrie, besser lässt sich die Pulsdauer durch eine direkte NMR Messung bestimmen.

7.1.3 Verstärkerschaltung

Um zu bestimmen welche minimalen Signalstärken mit dem Aufbau messbar sind, ist es nötig die verschiedenen Verstärker genauer zu charakterisieren.



(a) Strom-Magnetfeld Eichung der Sendespule



(b) Strom Messung zur Magnetfeldberechnung

Abbildung 7.5: a) Strom-Magnetfeld Eichung der Sendespule b) Aufbau der Messung zur Bestimmung des Stroms durch die Sendespule. Aus der Strom-Magnetfeld-Eichung kann somit das Magnetfeld B_1 der Sendespule berechnet werden, was es erlaubt den Flipwinkel nach einem Puls der Dauer τ zu berechnen.

Verstärker	**A**(bei ν=38 kHz)	$\mathbf{U}_{Ein}^{max}$	$\mathbf{R}_{Ein}$	$\mathbf{R}_{Aus}$
Vorverstärker	25	42 mV_{pp}	153 Ω	24,06 Ω
schaltbarer Verstärker	360	4,6 mV_{pp}	7,83 kΩ	202,2 Ω

Tabelle 7.1: Verstärkung A, maximale Eingangspannung U_{Ein}^{max} sowie Ein- und Ausgangswiderstand für den Vorverstärker und den schaltbaren Verstärker. Die Daten wurden bei der zu erwartenden Resonanzfrequenz von 38 kHz bestimmt.

Neben dem Verstärkungsfaktor A, ist auch die maximale Eingangsspannung U_{Ein}^{max} von Interesse. Wird diese Spannung überschritten, gerät der Verstärker in Sättigung, wodurch das Ausgangssignal deformiert und nicht weiter verstärkt wird. Damit sich die ermittelten Verstärkungsfaktoren der einzelnen Verstärker multiplizieren, muss die Schaltung spannungsangepasst sein. Unter Spannungsanpassung versteht man, dass der Ausgangswiderstand R_{aus} (Innenwiderstand) einer Signalquelle wesentlich kleiner ist als der Eingangswiderstand R_{Ein} des angeschlossenen Gerätes. Der Eingangswiderstand des angeschlossenen Gerätes hat somit fast keinen Einfluss auf die Klemmenspannung. Um dies zu überprüfen werden die Ein- und Ausgangswiderstände der Verstärker gemessen. Die Messschaltungen zur Bestimmung des Ein- und Ausgangswiderstände sind im Anhang zu finden (siehe Abb. B.2 und B.3). Für die erwartete Resonanzfrequenz von 38 kHz wurden die ermittelten Werte in Tabelle 7.1.3 zusammengefasst.

Als letzte Verstärkerstufe wird ein Lock-In-Verstärker verwendet, der das Signal frequenzspezifisch verstärkt. Somit können Signale mit unerwünschten Frequenzen effektiv gefiltert werden, wodurch sich das Signal-Rausch-Verhältnis erheblich verbessert. Welche Frequenz optimal verstärkt wird, kann mit Hilfe eines Referenzsignals bekannter Frequenz ν_{ref} selektiert werden. Das Ausgangssignal entsteht durch eine Demodulation des Eingangssignals mit der Referenzfrequenz, dementsprechend schwingt das Signal mit der Differenzfrequenz zwischen der des Eingangssignals ν_{Signal} und der Referenzfrequenz ν_{ref}. Diese Differenzfrequenz wird auch als *Beatfrequenz* ν_{Beat} bezeichnet

$$\nu_{Beat} = |\nu_{Signal} - \nu_{ref}| \ . \tag{7.3}$$

Um die Abhängigkeit der Verstärkung von der Beatfrequenz zu bestimmen, wird ein Signal mit konstanter Frequenz ν_{Signal}=38kHz auf den Eingang des

Lock-In-Verstärkers gegeben, während die Referenzfrequenz ν_{ref} variiert wird. Dieses Referenzsignal wird von einem zweiten Frequenzsynthesizer bereitgestellt und konnte ebenfalls auf 1 Hz genau geregelt werden. Das Ausgangssignal U_{aus} geteilt durch die Eingangspannung U_{Ein}=10mV$_{pp}$ ergibt dann die Verstärkung, die abhängig von der Beatfrequenz in Abbildung 7.6 aufgetragen ist. An die ermittelten Daten wurde eine Lorentzkurve mit einer Halbwertsbreite von (102,5 ± 2,9) Hz angefittet. Zu beachten ist dabei, dass die genaue Verstärkung von den verschiedenen Einstellungen des Lock-In-Verstärkers abhängt und die optimalen Bedingungen somit im Experiment ermittelt werden müssen. Für die typischen Einstellungen und einer Beatfrequenz von 30 Hz kann aber ein Verstärkungsfaktor von $A_{Lock-In}$=1100 erwartet werden.

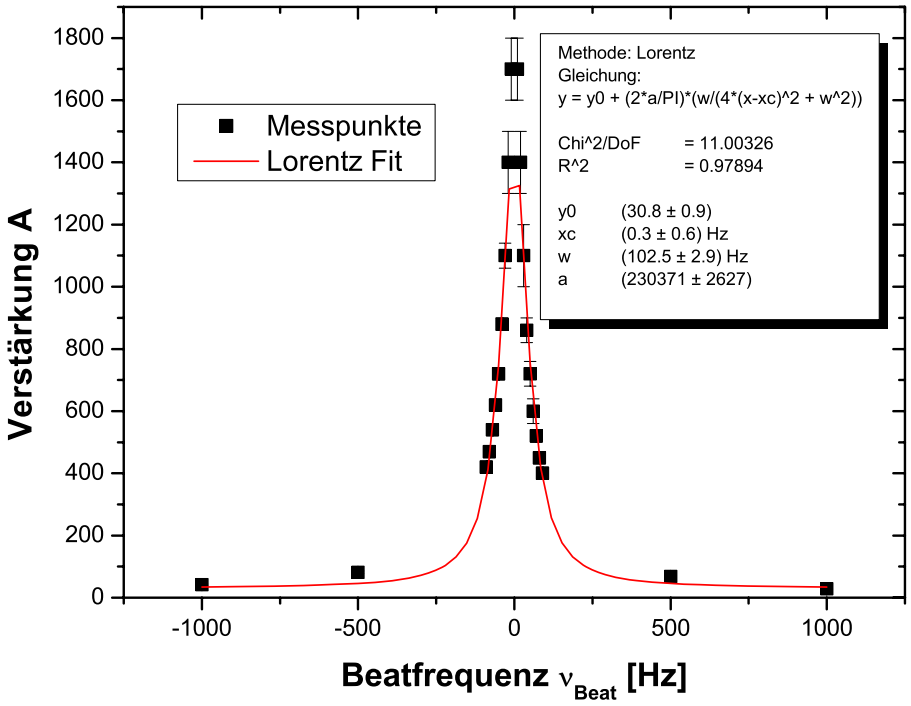


Abbildung 7.6: Verstärkung des Lock-In-Verstärkers in Abhängigkeit von der Differenzfrequenz zwischen Signal- und Referenzfrequenz (Beatfrequenz).

Um die Gesamtverstärkung experimentell zu überprüfen, wird ein Signal in der Größenordnung des erwarteten NMR Signals von hyperpolarisiertem ^{129}Xe erzeugt und auf den Eingang des Vorverstärkers gegeben. Als Signalquelle dient der Frequenzgenerator HP3324A, der eine Spannung von (12 ± 5) mV$_{pp}$ liefert, die durch mehrere Abschwächer um 100dB reduziert wird,

was einer Ausgangsspannung von $U_{ein} = 1,2 \cdot 10^{-7} V_{pp}$ entspricht. Am Ausgang des Lock-In-Verstärkers konnte eine Ausgangsspannung von U_{aus}=(1,23 ± 0,01) V_{pp} gemessen werden, woraus sich eine Verstärkung von A = (10,25 ± 4,27) · 10^6 ergibt. Der berechnete Wert der Gesamtverstärkung von A = $25 \cdot 360 \cdot 1100 = 9,9 \cdot 10^6$ konnte damit experimentell bestätigt werden. Zu beachten ist jedoch, dass auf diese Weise nicht der Einfluss des Anpassungsnetzwerks überprüft werden konnte.

Die Verstärkung des Vorverstärkers und die des schaltbaren Verstärkers sind von der Frequenz des Signals abhängig. Um die daraus resultierende Frequenzabhängigkeit des gesamten Aufbaus zu bestimmen wurde ein Signal von U=1,5mV_{pp} über eine kleine Testspule eingestrahlt und in der Frequenz zwischen 26-40 kHz variiert. Die Beatfrequenz wurde bei der Messung konstant gehalten, wobei das Ausgangssignal nach jeder Frequenzänderung über den Drehkondensator maximiert wurde. Die Abhängigkeit des Ausgangssignals U_{aus} von der Signalfrequenz ist in Abbildung 7.7 dargestellt.

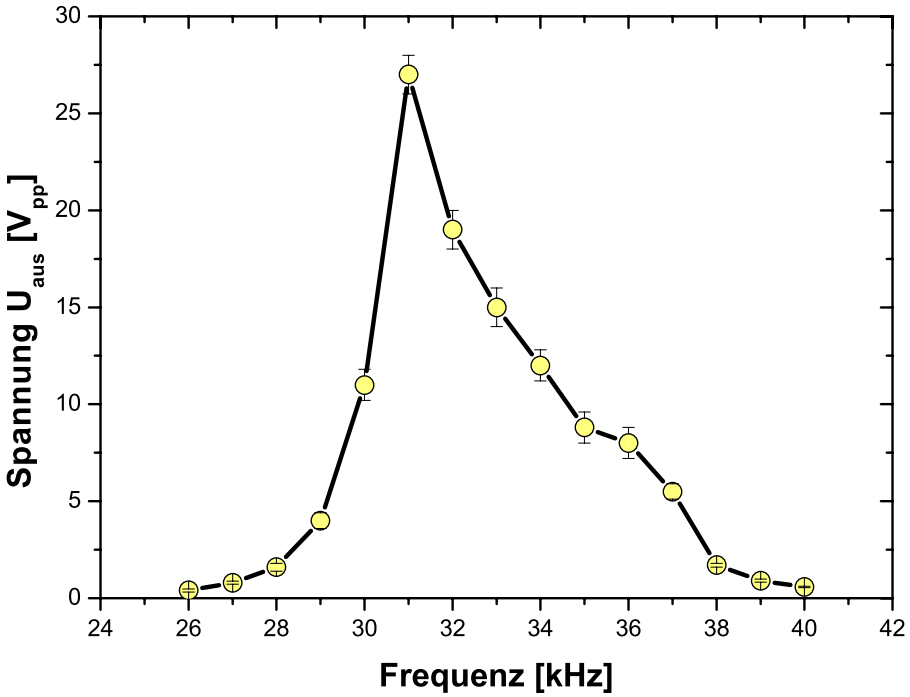


Abbildung 7.7: Frequenzabhängigkeit der Verstärkung für die gesamten Verstärkerschaltung der Niederfeld NMR Apparatur.

Es zeigt sich, dass die Verstärkung der Niedrigfeld NMR Apparatur bei einer Frequenz von 31 kHz ein Maximum besitzt. Die auftretende Asymmetrie

der Kurve erklärt sich aus den unterschiedlichen Frequenzabhängigkeiten der einzelnen Bauteile. Um die optimale Verstärkung für die NMR Messung ausnutzen zu können, ist es deshalb sinnvoll das Haltefeld so zu verändern, dass man eine Larmor-Frequenz von 31 kHz erhält. Für ^{129}Xenon entspricht dies einem Magnetfeld von $B_0 \approx 26{,}1$ Gauß bzw. für ^{3}Helium $B_0 \approx 9{,}6$ Gauß.

7.1.4 Signalabschätzung

Um zu überprüfen, ob die Verstärkung für die Niedrigfeld NMR Messung ausreichend ist, wird in diesem Abschnitt das zu erwartende Signal berechnet. Das Signal ist proportional zur Anzahl N_{Xe} der ^{129}Xe-Atome, die sich aus der Gesamtzahl der Gasatome, multipliziert mit dem Xenonanteil a(Xe)=1% (für die fertige Gasmischung) und der natürlichen Häufigkeit $NH(^{129}Xe)$=26,4% des Isotops ^{129}Xe, ergibt. Die Anzahl der Gasatome wiederum berechnet sich mit dem ideale Gasgesetz bei einem Druck p =8bar, einer Temperatur T = 455K und einem Volumen der Pumpzelle V=$5,3 \cdot 10^{-5} m^3$ zu

$$N_{Xe} = \frac{p\,V}{kT}\; a(Xe)\; NH(^{129}Xe). \tag{7.4}$$

Die Xenonatome mit der Kernspinpolarisation P erzeugen die makroskopische Magnetisierung

$$M_0 = \frac{\gamma_{Xe}\hbar}{2} N_{Xe}\; P. \tag{7.5}$$

Durch einen HF-Puls wird die Magnetisierung um den Winkel α ausgelenkt und präzediert danach mit der Larmor-Frequenz ω_0 um die Achse des magnetischen Feldes. Vernachlässigt man die Relaxation ergibt sich die transversale Magnetisierung zu

$$M_T(t) = M_0 \cdot \sin(\alpha) \sin(\omega_0 t). \tag{7.6}$$

Aufgrund dieser Magnetisierung wird im Abstand r das Magnetfeld

$$B_T(t) = \frac{\mu_0\; M_T(t)}{4\pi r^3}. \tag{7.7}$$

erzeugt, mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am. Durch das sich ändernde Magnetfeld wird in der Empfängerspule eine Spannung mit

einer Amplitude von

$$U = \left| -n\ A\ \frac{dB_T}{dt} \right| = n\ A\ \frac{\mu_0\ M_0 \sin(\alpha)}{4\pi r^3} \omega_L \tag{7.8}$$

induziert. Dabei ist r≈2,5cm der Abstand der Empfängerspule von der Zellenmitte, n=800 die Anzahl der Windungen und A $=5,55 \cdot 10^{-3} m^3$ die Querschnittsfläche der Empfängerspule. Zu beachten ist, dass nur die Hälfte dieser Spannung am Eingang des Verstärkers anliegt, wenn das Netzwerk an den Eingangswiderstand angepasst ist. Für eine Polarisation von P=1%, eine Larmorfrequenz von ω_0=31kHz $\cdot\ 2\pi$ und einen Flipwinkel von α=10° an, so ergibt sich für Xenon eine Maximalspannung von U_{max} ≈673nV. Mit Hilfe der Verstärkerschaltung (A≈ $9,9 \cdot 10^6$) kann dieses Signal auf U_{aus} ≈6,7V verstärkt werden, was für die geplante Messung ausreichend sein sollte.

7.2 Messung an einem 3-Helium Phantom

Zwecks Überprüfung und Feineinstellung der Apparatur, wurden zunächst einige Messung an einer Glaszelle mit hyperpolarisiertem ^{3}Helium durchgeführt. Da ^{3}Helium in hoher Reinheit (besser als 99,9%) gewonnen werden kann und Polarisation um ca. 60% zur Verfügung stehen erhält man ein wesentlich höheres Signal. Das hyperpolarisierte Helium wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. Heil an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz zur Verfügung gestellt.

Da sich der Polarisator wegen baulicher Gegebenheiten in unmittelbarer Nähe des NMR-Spektrometers befindet, führt das ausgeprägte Streufeld des supraleitenden Magneten zu einem störenden Magnetfeldgradienten am Ort des Polarisators. In Folge dieses Gradienten ist mit einer Verbreiterung des NMR Signals und zu einer Verringerung der T_2 Zeit zu rechnen. Um diesen Einfluss zu vermeiden, werden die Messungen am Helium Phantom zunächst an einem anderen Ort mit vernachlässigbaren Streufeldern durchgeführt. Das Haltefeld B_0 wird in diesem Fall von fünf Spulen mit einem Durchmesser von 455 mm erzeugt. Ein Foto dieser Haltespule und dem zugehörigen Feldlinienbild ist in Abbildung 7.8 gezeigt.

In der Mitte dieser Haltefeldspule werden die Sende- und Empfängerspule der Niedrigfeld NMR Apparatur positioniert, in deren Inneren sich ein Glas-

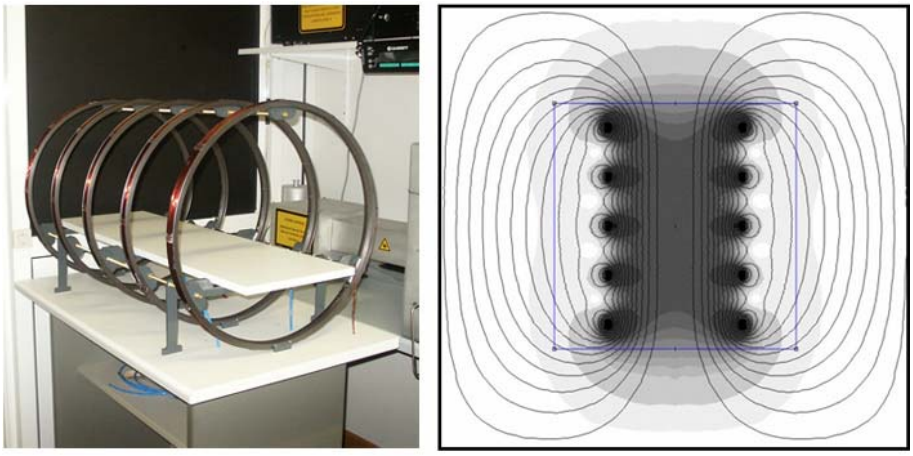


Abbildung 7.8: Foto der Haltefeldspulen (links) für die Niedrigfeld Testmessungen, mit dem entsprechenden Feldlinienbild (rechts).

phantom befindet. Dieses Glasphantom ist an die Transportzelle mit hyperpolarisierten ^{3}He angeschlossen, welche ebenfalls im Haltefeld gelagert wird. Ein Foto des experimentellen Aufbaus für diese Testmessungen ist in Abbildung 7.9 zu sehen.

Mit einem Gaussmeter wurde zunächst das Magnetfeld in der Mitte der Empfängerspule zu (10,80 ± 0,05) Gauß bestimmt, was einer Larmor-Frequenz von ω_0= (35,03 ± 0,16) kHz · 2π für ^{3}He entspricht. Für den HF-Puls wird eine Frequenz ν_1 = 34,99 kHz gewählt und für die Referenzfrequenz ν_{ref} = 35,01 kHz. Die Pulsdauer beträgt τ = 5ms, was nach den vorherigen Berechnungen (vgl. Abschnitt 7.1.2) einem Flipwinkel von ca. 55° entspricht. Das gemessene Signal (Abb. 7.10a) ist deutlich als FID zu erkennen. Die Fouriertransformation liefert das zugehörige Frequenzspektrum (siehe Abb. 7.10b), in dem ein Peak bei 32 Hz mit einer Halbwertsbreite von 15 Hz zu erkennen ist. Mit einer einzelnen Messung kann so aber nicht unterschieden werden, ob das Signal 32 Hz über oder unter der Beatfrequenz liegt. Bei einer zweiten (hier nicht aufgeführten) Messung mit ν_{ref} = 35,02 kHz und ν_1 = 35,00 kHz, wurde ein Signal bei 42 Hz gemessen. Dadurch ergibt sich eine Signalfrequenz von ν_0 = (34,978 ± 0,015) kHz, was einem Magnetfeld von B_0 = (10,784 ± 0,006) Gauß entspricht. Im Rahmen der Messungenauigkeit konnte, diese ermittelte Feldstärke mit dem Gaussmeter bestätigt werden. An die Maxima des aufgenommenen FIDs wird eine Exponentialfunktion angefittet (siehe Abb. 7.11), wodurch sich eine Relaxationszeit von T_2^* = (44 ± 13) ms ergibt.

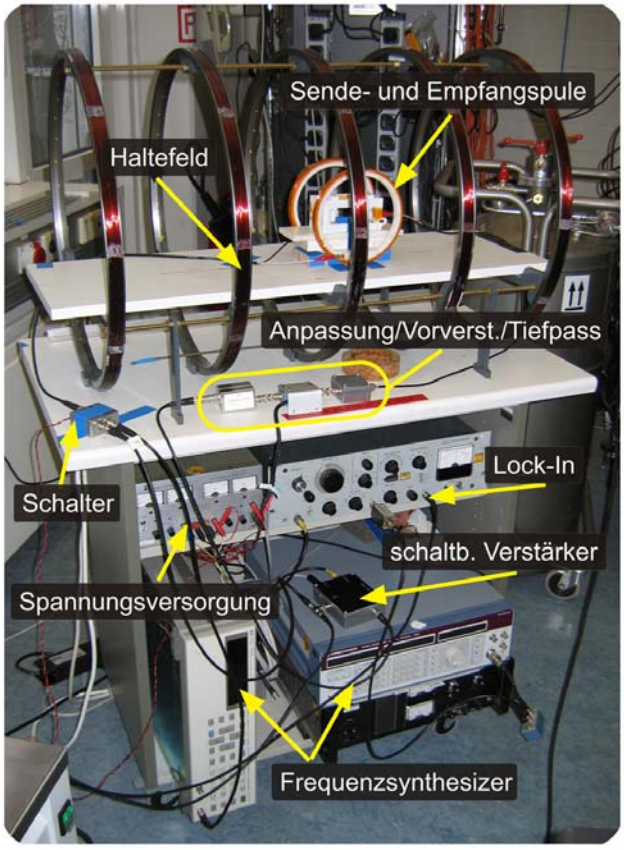
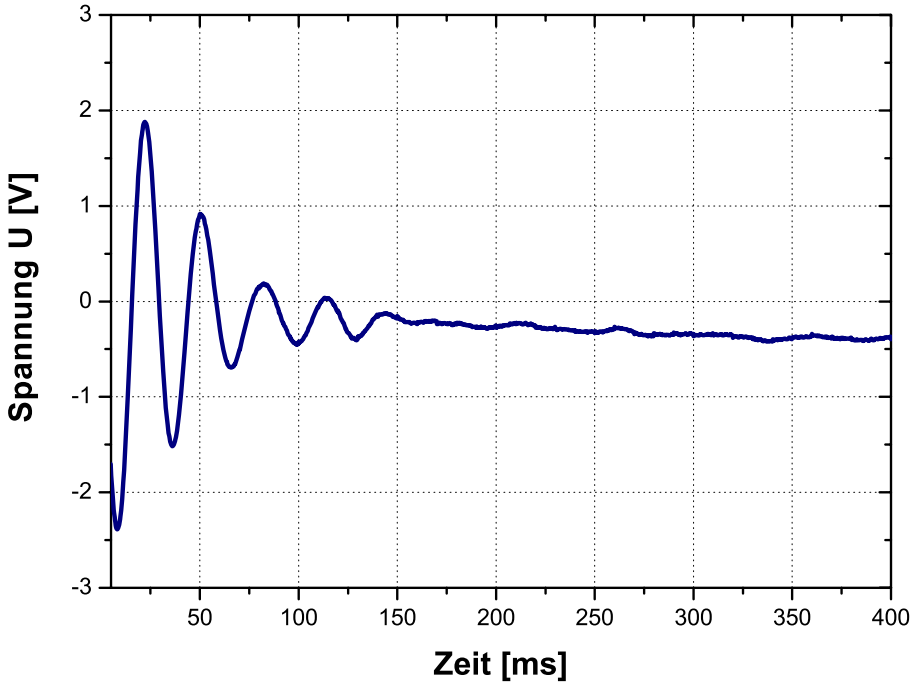


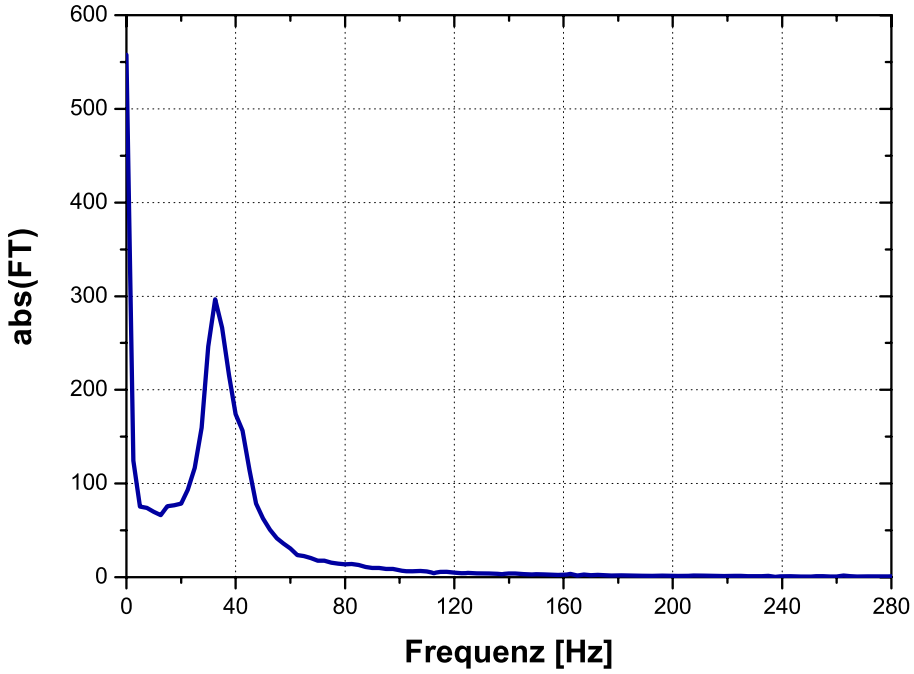
Abbildung 7.9: Foto des Aufbaus für die Testmessungen der Niedrigfeld NMR Apparatur.

7.3 Messung an ausgefrorenem Xenon

Um zu zeigen, dass die Niedrigfeld Apparatur auch in der Lage ist, die kleineren Signale von hyperpolarisiertem ^{129}Xe zu registrieren, wird eine Messung an ausgefrorenem Xenon durchgeführt. Das Xenon wird polarisiert und durch Ausfrieren im Batch-Modus über 30 Minuten akkumuliert. Danach wird das Messphantom für 10 Minuten im 200 MHz Magneten aufgetaut. Anschließend wird das Xenongas in dem NMR Mandhala zu dem Niedrigfeld Aufbau an einem nahezu gradientenfreien Ort transportiert. Das Haltefeld wird auf $B_0 = (26{,}28 \pm 0{,}05)$ Gauß geändert, was einer erwarteten Larmor-Frequenz von $\nu_1 = (31{,}17 \pm 0{,}06)$ kHz entspricht. Durch Einstrahlen einer Frequenz von ν_1=31,10 kHz bei einer Referenzfrequenz von ν_{ref}=31,08 kHz, konnte ein Signal bei 35 Hz mit einer Halbwertsbreiten von 7 Hz aufgenommen werden. Eine weitere



(a) FID der Heliummessung



(b) FT Spektrum der Heliummessung

Abbildung 7.10: a) Mit der Niedrigfeld NMR Apparatur aufgenommener FID von ^{3}He und b) zugehöriges Frequenzspektrum.

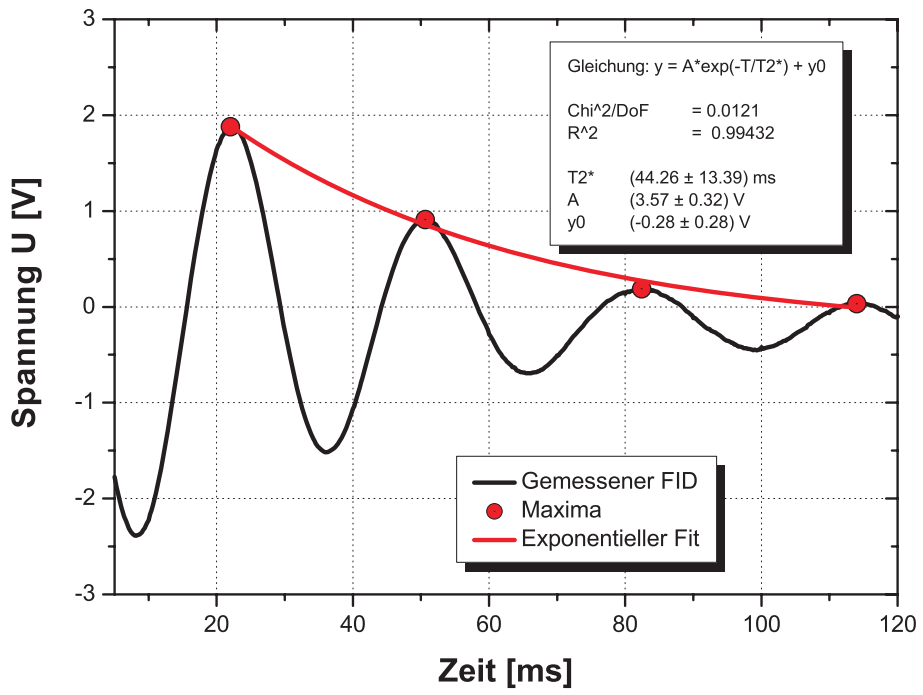
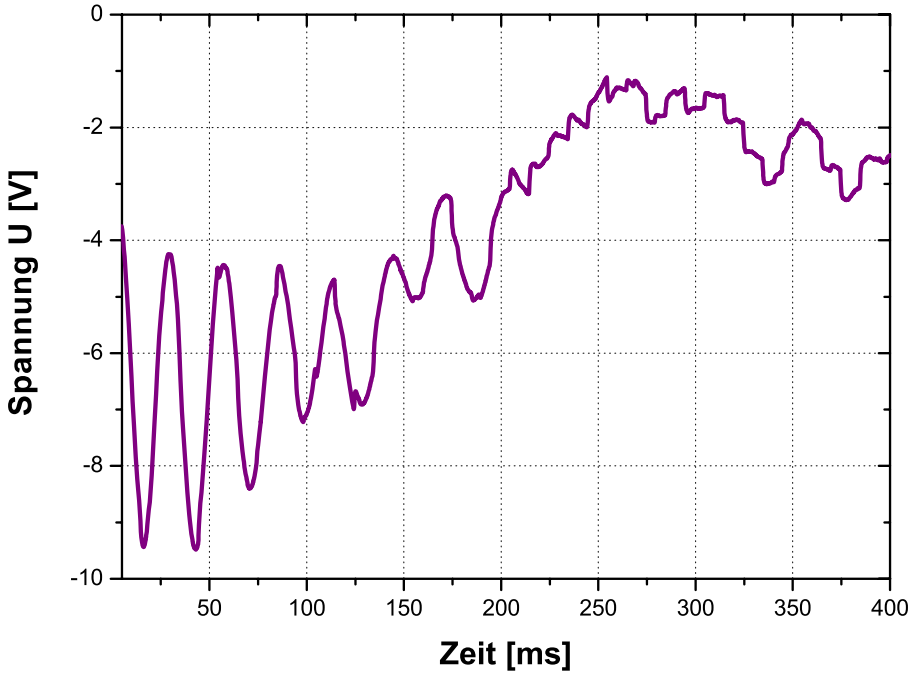


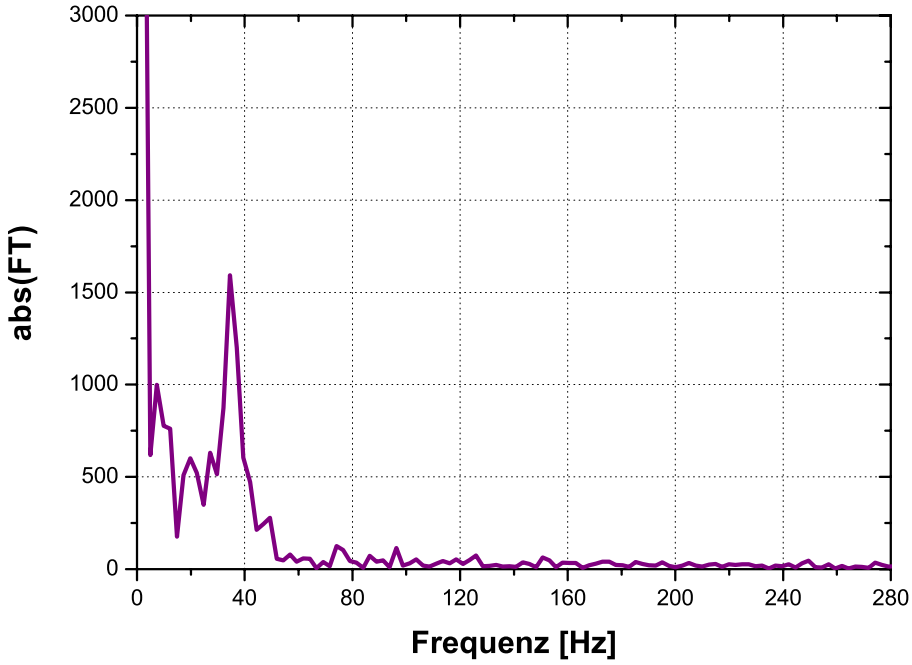
Abbildung 7.11: Bestimmung der Relaxationszeit T_2^* für das gemessene ^{3}He Signal.

Messung mit $\nu_1 = 31{,}09$ kHz zeigte, dass die Larmor-Frequenz über der Beatfrequenz bei $\nu_0 = (31{,}115 \pm 0{,}007)$ kHz liegt. Dies entspricht einem Magnetfeld von $B_0 = (26{,}235 \pm 0{,}006)$ Gauß, was im Rahmen der Messfehler mit dem Wert des Gaussmeters übereinstimmt. Für die Pulsdauer wird dabei $\tau = 12$ ms gewählt was einem Flipwinkel von ca. 51° entspricht. Das aufgenommene Signal mit dem zugehörigen Frequenzspektrum ist in Abbildung 7.12 gezeigt.

Der Xenon FID ist deutlich zu erkennen, das Signal ist jedoch von einer Gleichspannung bzw. einer niederfrequenten Schwingung überlagert. Dies wirkt sich nicht nur auf die Basislinie des FIDs aus, sondern zeigt sich auch an dem Peak bei 0 Hz im Frequenzspektrum. Um diese störenden Frequenzen herauszufiltern, kann das Signal im Frequenzspektrum mit einem gaußförmiger Filter nachbearbeitet werden. Die niederfrequenten Bestandteile des Signals werden so entfernt, ohne dass es zu störenden Kanten im Spektrum kommt, welche zu zusätzlichen Frequenzen bei der Rücktransformation führen würden. Die Filterfunktion zusammen mit dem ursprünglichen Spektrum und dem gefilterten Spektrum sind in Abbildung 7.13 dargestellt. Um die Form der Filterfunktion zu verdeutlichen, sind hier auch die negativen Frequenzen,



(a) FID der Xenonmessung



(b) Frequenz-Spektrum der Xenonmessung

Abbildung 7.12: a) Mit der Niedrigfeld NMR Apparatur aufgenommener FID von aufgetautem hyperpolarisiertem Xenon Eis und b)zugehöriges Frequenzspektrum.

die bei der FFT auftreten, aber keine zusätzlichen Informationen enthalten, dargestellt. Durch die Rücktransformation erhält man das in Abbildung 7.14 dargestellte Signal, mit der korrigierten Basislinie.

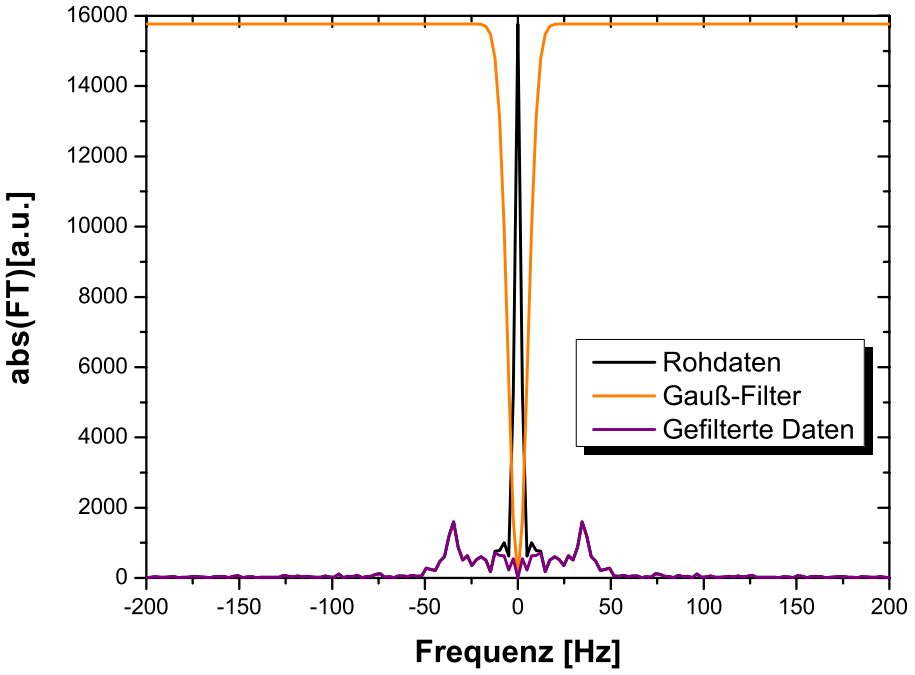


Abbildung 7.13: Die niedrigen Frequenzanteile werden im Fourier-Spektrum der Xenon Messung (schwarz) mit Hilfe einer gaußförmigen Filterfunktion (orange) reduziert. Als Resultat erhält man das in lila dargestellte gefilterte Spektrum. Um die Filterfunktion zu verdeutlichen, werden hier auch die negativen Frequenzen gezeigt, die aber keine weiteren Informationen enthalten.

Die Messung zeigt, dass es mit Hilfe der Niedrigfeld NMR Apparatur möglich ist, das NMR-Signal von ausgefrorenem hyperpolarisierten Xenon in einem Haltefeld von $B_0 = 26{,}28$ Gauß zu messen. Das direkt im Polarisator erwartet Signal ist zwar im Vergleich zu dieser Messung um ca. einen Faktor 30 kleiner, jedoch lässt sich die Verstärkung des Lock-In-Verstärkers noch um einen Faktor 50 erhöhen. Somit sollte es auch möglich sein, das Signal im Polarisator zu messen. Das Signal-Rausch-Verhältnis würde sich aufgrund des Abschirmungseffekt des Aluminium Gehäuses, und der Verwendung von Koaxialkabeln zur Verbindung der Empfängerspule mit dem Anpassungsnetzwerk, im Polarisator noch zusätzlich verbessern lassen. Sollte dies nicht ausreichend sein, ist der Einsatz rauscharmer Verstärker und Verkürzung der Leitungen nötig um

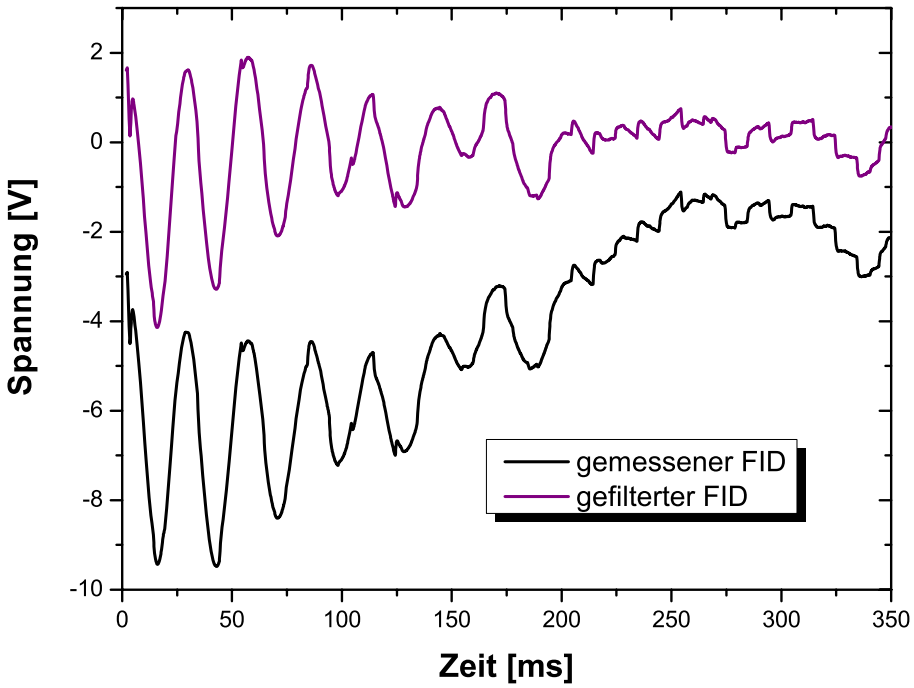


Abbildung 7.14: Mit der Niedrigfeld NMR Apparatur aufgenommener FID für hyperpolarisiertes Xenon. Zu sehen sind die Rohdaten (schwarz) und der FID nach Filterung der niederfrequenten Anteile (lila).

das Signal-Rausch-Verhältnis weiter zu erhöhen. Das Hauptproblem stellen in diesem Fall die Magnetfeldgradienten am Ort des Polarisators dar, die noch ungünstiger verlaufen, nachdem durch einen Laborumbau eine Positionsänderung des supraleitenden Magneten nötig war. Um dieses Problem zu beheben ist der Einbau einer Kompensationsspule nötig, welche die externen Gradienten ausgleicht. Ebenfalls könnte eine Abschirmung der externen Magnetfelder z.B. durch μ-Metall Abhilfe schaffen.

7.3.1 Messung im Streufeld des 200MHz Magneten

Die Niedrigfeld NMR Apparatur wird in direkter Nähe des ^{129}Xe-Polarisators im Streufeld des NMR-Magneten aufgebaut und erneut eine Messung an hyperpolarisiertem ^{3}Helium durchgeführt. Durch diese Messung soll überprüft werden, welchen Einfluss die Feldgradienten auf das FID Signal haben. Zunächst wird das Magnetfeld mit einem Gaussmeter vermessen, um die Auswirkungen der Inhomogenitäten auf die resultierenden Larmor-Frequenzen abschätzen zu

können. Das aus den aufgenommenen Werten resultierende Feldlinienbild ist in Abbildung 7.15 dargestellt. Es zeigt sich, dass das Feld Werte zwischen 10,93 und 10,82 Gauß annimmt.

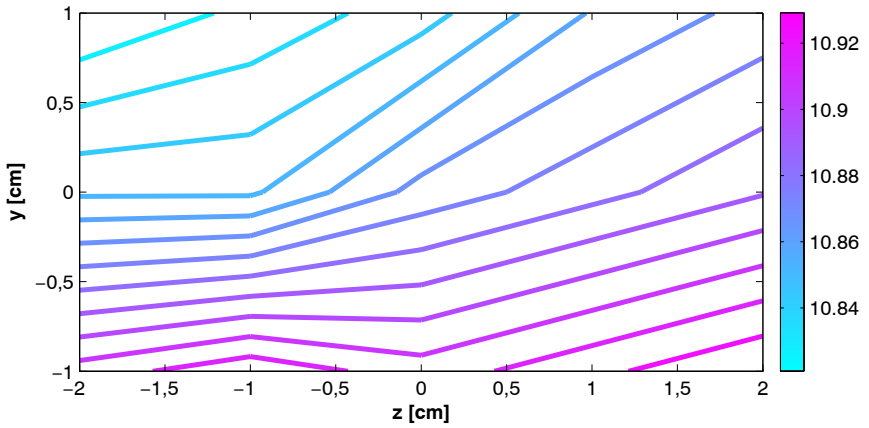


Abbildung 7.15: Feldlinienbild in der Mitte der Empfängerspule bei Aufstellung des Polarisators in der Nähe des 4,7T Magnetens. Durch das Streufeld des supraleitenden Magneten weichen die Feldlinien deutlich von ihrem parallelen Verlauf ab. Das Bild zeigt einen Querschnitt durch die Mitte der Empfängerspule bei x=0.

Dieser Magnetfeldunterschied von $\Delta B = 9 \cdot 10^{-6} T$ führt zu in einem Unterschied in der Larmor-Frequenz für ^{3}He von $\Delta\nu_0 = 292$ Hz. Durch diese breite Frequenzverteilung werden zum einen weniger Atome durch den HF-Puls angeregt, und zum anderen werden die Frequenzen abseits der Beatfrequenz des Lock-In-Verstärkers wesentlich weniger verstärkt (vgl. Abb. 7.6). Somit ist mit einem viel kleineren Signal zu rechnen, welches zusätzlich noch stark verbreitert ist. Trotz dieser schlechten Voraussetzungen wurde versucht ein NMR-Signal von hyperpolarisiertem ^{3}He aufzunehmen, jedoch gelang dies selbst nach intensiven Bemühungen nicht. In Folge des Feldgradienten ist es mit dem derzeitigen Aufbau ohne Kompensationsspulen nicht möglich eine NMR Messung direkt im Polarisator durchzuführen. Um die Niedrigfeld NMR Apparatur im Polarisator einsetzen zu können, ist es daher zwingend nötig den Magnetfeldgradienten zu reduzieren. Außerdem wirkt sich der Magnetfeldgradient negativ auf die erzeugte ^{129}Xe Polarisation aus. In Folge des großen relativen Gradienten, kommt es zu einer Verkürzung der longitudinale Relaxationszeit T_1 (vgl. Gleichung 3.9). Da diese Relaxation dem Polarisationsaufbau entgegenwirkt,

verringert sich dadurch auch die maximal erreichbare Polarisation. Daher ist es aus zweierlei Gründen nötig, den Magnetfeldgradienten zu reduzieren. Dies kann durch eine Kompensationsspule erfolgen, die gerade dem Streufeld entgegenwirkt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine solche Spule aber nicht mehr konstruiert werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe der Continuous-Flow-Messung eine Möglichkeit aufgezeigt, die relative Xenon Polarisation zu bestimmen. Mit Hilfe des Aufbaus konnte der Polarisator charakterisiert und auf die wichtigsten Parameter für das optische Pumpen und den Spinaustausch optimiert werden. Da in den meisten Fällen ein NMR Spektrometer bereits vorhanden ist, liegt der Vorteil dieses Methode im einfachen und kostengünstigen Aufbau. Außerdem ermöglicht diese Methode, den zeitlichen Verlauf der Polarisation zu studieren. So wurde z.B. die Entwicklung der Polarisation mit der Zeit, in Folge der Erwärmung durch das Laserlicht untersucht. Daraus wurde abgeleitet, dass die optimale Rubidiumdichte für eine Heiztemperatur von 140°C nach ca. 15 Minuten des Laserbetriebs erreicht und aufrechterhalten wird. Ferner wurde gezeigt, dass ein möglichst hohes Haltefeld sich positiv auf die erreichbare Polarisation auswirkt. Die optimale Verweildauer der Xenonatome in der Pumpzelle wird für einen Gasfluss von 250 ml/min erreicht. Die Zusammensetzung des Gasgemischs stellt ebenfalls ein wichtiger Faktor für die Effektivität des Polarisationsprozesses dar und ein Stickstoffanteil von 9±1 Vol. % erwies sich als optimal. Der optimale Xenonanteil hängt davon ab, ob eine hohe Kernspinpolarisation des ^{129}Xe erreicht werden soll, oder ob das absolute NMR-Signal maximal sein soll. Ein guter Kompromiss wird für einen Anteil von 1-4 Vol. % erzielt. Eine weitere Erhöhung der Xenonkonzentration führt zu keinem merklichen Signalgewinn und für niedrigere Anteile ist das absolute Signal zu gering. Letzlich konnten die bisherigen Lasereinstellungen als optimal bestätigt werden.

Desweiteren wurden Experimente an Glaszellen mit reinem Xenon durchgeführt. Diese Messphantome entstanden durch Polarisation und anschließen-

dem Ausfrieren des Xenons in einer Kühlfalle. Die Experimente zeigten eine starke Abhängigkeit der Polarisationsverluste beim Auftauen des Xenons von dem äußeren Magnetfeld. Während des Tauvorgangs ist ein starkes, homogenes Magnetfeld notwendig um die Polarisationsverluste zu minimieren. Trotz des homogenen Feldes in einem 200MHz Magneten konnten beträchtliche Polarisationsverluste von 55% durch Einfrieren und erneutem Auftauen des hyperpolarisierten ^{129}Xenons festgestellt werden. Durch Kenntnis dieses Verlustes konnte mit Hilfe der Messphantome die absolute ^{129}Xe Polarisation im Polarisator zu 17% bestimmt werden. Verglichen mit dem vor der Optimierung ermittelten Wert von 9% konnte die Polarisation des ^{129}Xenons in den Messphantomen nahezu verdoppelt werden. Dies ist hauptsächtlich auf die Optimierung der Temperatur in der Pumpzelle zurückzuführen. Von dieser Erkenntnis werden zukünftige Messungen profitieren können.

Es wurde eine Niedrigfeld NMR Apparatur aufgebaut und ihre Funktionsfähigkeit mit Messungen an ^{3}He und ^{129}Xe Phantomen demonstriert. Aufgrund eines externen Magnetfeldgradienten, konnte die Apparatur im Rahmen dieser Arbeit nicht im Polarisator zur Echtzeitkontrolle der Polarisation zum Einsatz kommen. Da der Gradient baulich bedingt nicht vermeidbar ist, muss eine Kompensationsspule bzw. eine magnetische Abschirmung installiert werden um den Gradienten zu reduzieren. Dadurch wird unter anderem die Effektivität des optischen Pumpens gesteigert und die longitudinale Relaxationszeit nimmt zu, was die maximal erreichbare Polarisation erhöhen wird. Nicht zu letzt ist dann der Einsatz der Niedrigfeld NMR Apparatur möglich. Dies stellt einen großen Vorteil für die Kontrolle des Hyperpolarisationsprozesses dar, da es somit möglich ist störende Einflüsse während anderer Experimente aufzuzeigen. Im Augenblick muss darauf vertraut werden, dass die zu Beginn der Messung eingestellten optimalen Bedingungen sich während des Experiments nicht verändert.

Anhang A

MatLab Programme

A.1 Messung der Polarisation im 200MHz Magneten

Quellcode des Programms „Timedep.m“:

```
data=zeros(param.np,ntests);
maxi=zeros(ntests,1);
time=zeros(1,ntests);
ftdata=zeros(param.np,ntests);
freqax=linspace(-1/(2*param.dw)*1e6,1/(2*param.dw)*1e6,param.np);
ppm=freqax/param.freq;
RI=actxserver('rinmr.nmr');
%Creates Object for communication with RINMR
invoke(RI,'minimize');        %Minimize RINMR window
invoke(RI,'execute','~AMODE');%Switch to acquisition mode
invoke(RI,'execute','LOAD␣FID'); %Load FID sequence
%Issue commands like in RINMR:
str=['SF␣',num2str(param.freq)]; invoke(RI,'execute',str);
str=['RD␣',num2str(param.rd)]; invoke(RI,'execute',str);
str=['NS␣',num2str(param.ns)]; invoke(RI,'execute',str);
```

```
str=['O1 ',num2str(param.o1)]; invoke(RI,'execute',
    str);
str=['P90 ',num2str(param.p90)]; invoke(RI,'execute',
    str);
str=['RFA0 ',num2str(param.rfa0)]; invoke(RI,'execute
    ',str);
str=['RG ',num2str(param.rg)]; invoke(RI,'execute',
    str);
str=['DW ',num2str(param.dw)]; invoke(RI,'execute',
    str);
str=['SI ',num2str(param.np)]; invoke(RI,'execute',
    str);
figure;
disp(['Measurement will take approximately ', num2str
    (timemax/60), ' minutes']);
disp(['#  time  max. signal' ])
%displays data for current measurement

for t=1:ntests      %start measurement
  invoke(RI,'GO');
  DataA=get(RI,'DataA');  %real part of Data
  DataB=get(RI,'DataB');  %imaginary part of data
  if t==1
     tic;                 %starts software timer
  end
  time(t)=toc;
  data(:,t)=complex([DataA{:}],[DataB{:}])';
  ftdata(:,t)=nmrft(data(:,t));
  maxi(t)=max(abs(fft(data(:,t))));       % max.
      signal
  disp([num2str(t),': ',num2str(time(t)),'sec  ',
      num2str(maxi(t))]);
  subplot(2,1,1);plot(time,maxi,'bo-');
  subplot(2,1,2);plot(abs(fftshift(fft(data(:,t)))));
  drawnow;
```

```
  invoke(RI,'execute','~AMODE');
  pause(delay);
end

today=[datestr(date,'yy'), '-', datestr(date,'mm'), '
    -', datestr(date,'dd')];
outfile=['F:\Frank\',today,'\Polzerstoer.mat'];
save(outfile,'data','time','ppm','ftdata','maxi', '
    param','delay');
```

A.2 Online NMR Steuerung

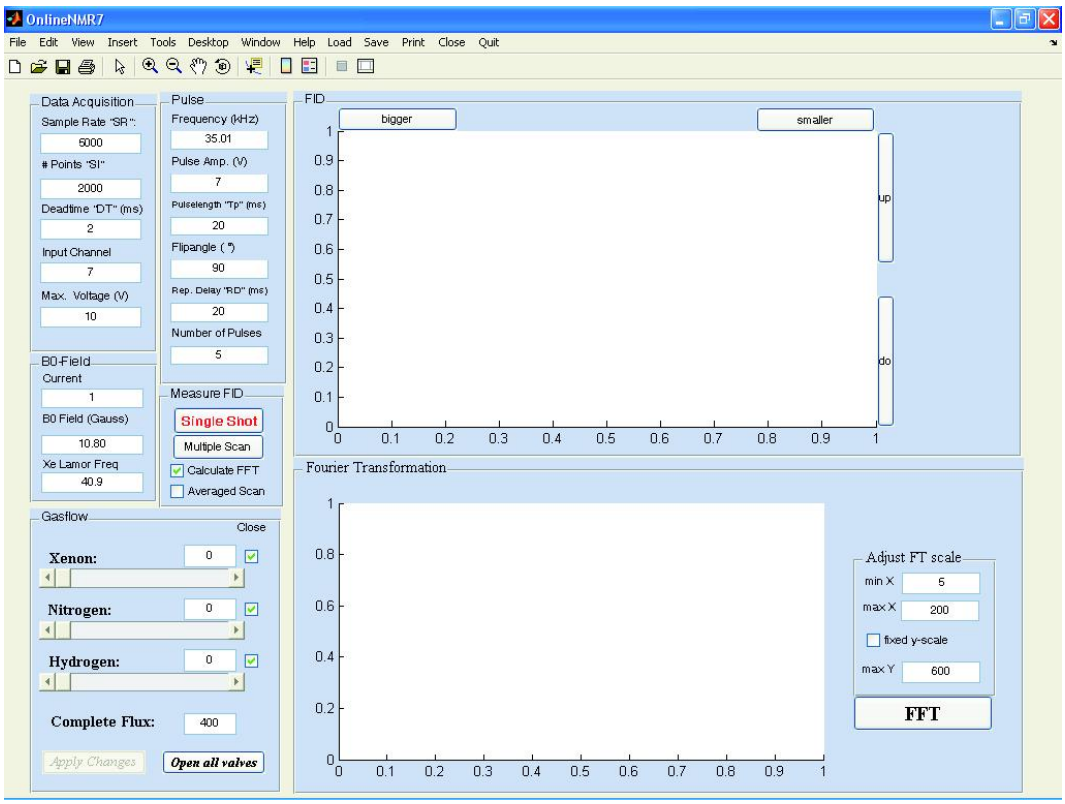


Abbildung A.1: Oberfläche des MatLab Programms zur Datenaquistion und Auswertung sowie zur Pulserzeugung für die Niedrigfeld NMR Apparatur.

Anhang B

Schaltbilder

B.1 Schaltbarer Verstärker

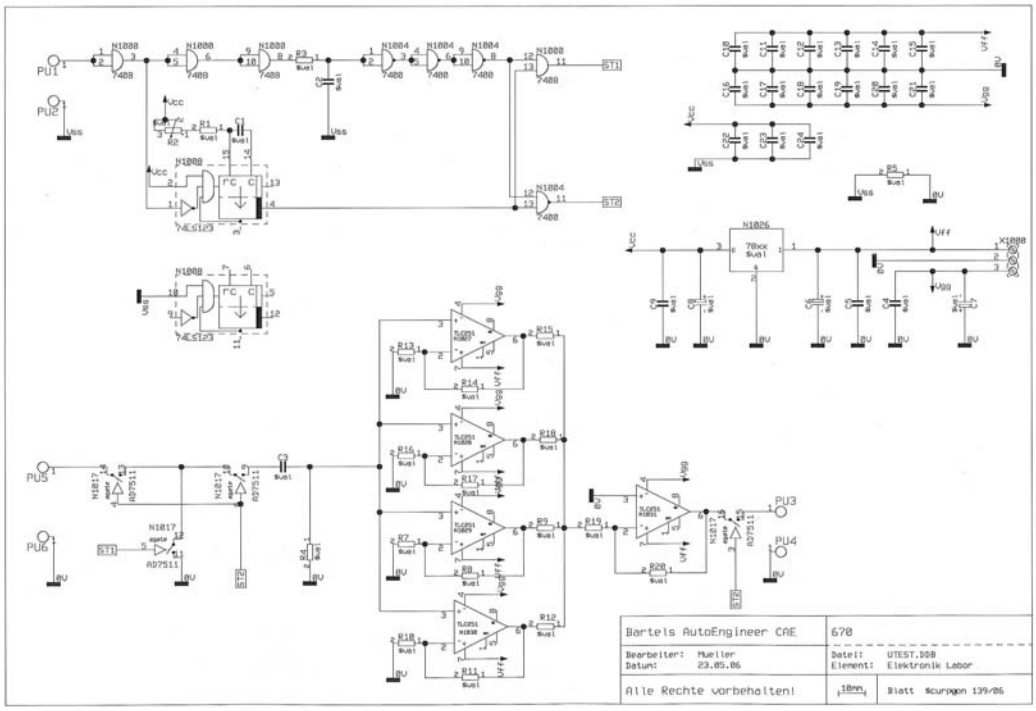


Abbildung B.1: Schaltplan des schaltbaren Verstärkers.

B.2 Messung des Eingangswiderstands

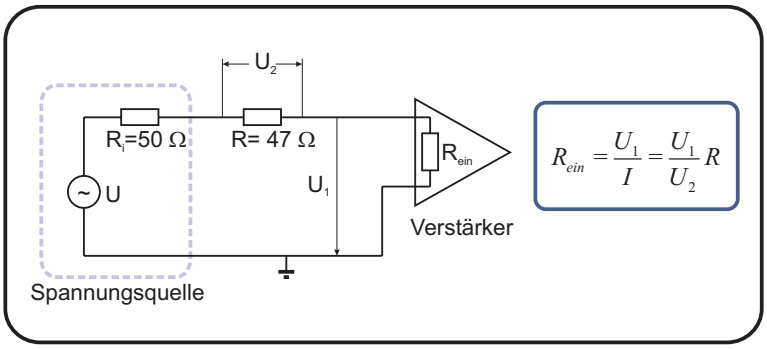


Abbildung B.2: Bestimmung des Eingangswiderstandes der Verstärker mit Hilfe eines bekannten Testwiderstands R.

B.3 Messung des Ausgangswiderstands

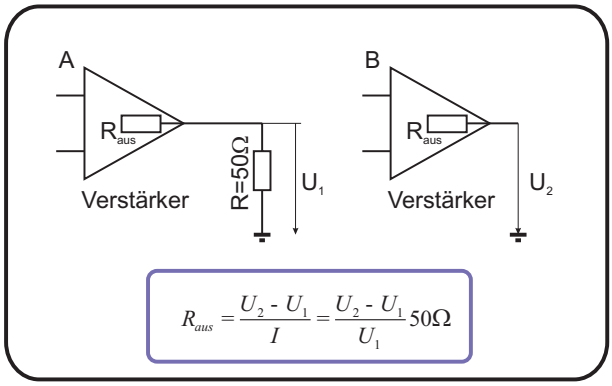


Abbildung B.3: Bestimmung des Ausgangswiderstandes der Verstärker über eine Lastmessung A und Bestimmung der zugehörigen Leerlaufspannung B.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt . . .

. . . Prof. Dr. H. W. Spiess für die Möglichkeit, diese Arbeit unter besten Bedingungen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung durchführen zu können sowie seine wertvollen Anregungen.

. . . Prof. Dr. W. Heil für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung des hyperpolarisierten ^{3}Heliums.

. . . Dr. Jörg Schmiedeskamp für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit, seine Geduld und und seine Gelassenheit beim Korrekturlesen.

. . . Paul Zänker für die Klärung vieler Fragen, seinen wissenschaftlichen Enthusiasmus, das Korrekturlesen und die guten Ratschläge während der gesamten Arbeit.

. . . Luis Agulles Pedrós für seine stete Hilfsbereitschaft und die gute Stimmung im Labor.

. . . Hanspeter Raich, für seine Hilfe auf der Suche nach dem Signal und seine Geduld bei der Einweisung in die Geheimnisse der Elektronik.

. . . Manfred Hehn für die Beantwortung banalster technischer Fragen, ohne sie als solche zu entlarven.

. . . Jochen Schmidt für das Korrekturlesen, seine Hilfe bei physikalischen und weiteren Fragestellungen, seine aufmunternden Worte und für das Aufzeigen motorischer Defizite, die eine Profikarriere als Kicker- und Dartspieler für mich unmöglich machen.

. . . Dr. Peter Blümer für den tollen Vorverstärker und seine schönen Abbildungen zur Fouriertransformation.

. . . sowie allen anderen Mitarbeitern des AK Spiess für das hervorragende Arbeitsklima und ein paar nette Abende.

Literaturverzeichnis

[Albert 94] M.S. Albert, G.D. Cates, B. Driehuys, W. Happer, B. Saam, C.S. Springer, A. Wishnia. Biological magnetic resonance imaging using laser-polarized 129Xe. *Nature* **370**, 199–201 (1994).

[Appelt 04] Stephan Appelt. From Photon Spin to Magnetic Resonance Imaging. Habilitation (2004).

[Batz 05] M. Batz, S. Baeßler, W. Heil, E.W. Otten, D. Rudersdorf, J.Schmiedeskamp, Y. Sobolev, M. Wolf. He-3 spin filter for neutrons. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **110(3)**, 293–298 (2005).

[Baumer 06a] Daniela Baumer. Herstellung von hyperpolarisiertem Xenon-129 und Anwendung in der Flüssigkeits-NMR Spektroskopie. Dissertation (2006).

[Baumer 06b] Daniela Baumer, Eike Brunner, Peter Blümler, Paul Philipp Zänker, Hans Wolfgang Spiess. Enhancement of Surface and Biological Magnetic Resonance Using Laser-Polarized Noble Gases. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7282–7284 (2006).

[Beek 03] E. J. R. van Beek, J. Schmiedeskamp, J. M. Wild, M. N. J. Paley, F. Filbir, F. Knitz, G. H. Mills, N. Woodhouse, A. Swift, W. Heil, M. Wolf, E. W. Otten. Hyperpolarized 3-helium MR imaging of the lungs: testing the concept of a central production facility. *European Radiology* **13**, 2583–2586 (2003).

[Bermuth 01] J. Bermuth. Bestimmung des elektrischen Formfaktors des Neutrons G_{en} in der Reaktion ^{3}He(e,e'n) bei einem Impulsübertrag Q^2=0,67(GeV/c)^2. Dissertation (2001).

[Bloch 46] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard. The Nuclear Induction Experiment. *Physical Review* **70**, 474–485 (1946).

[Boer 63] J. H. D. Boer. The Dynamical Charakter of Adsorption. Oxford U.P. (1963).

[Breeze 99] S.R. Breeze, S. Lang, I. Moudrakovski, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, B. Simard. Coatings for optical pumping cells and extending the lifetime of hyperpolarized xenon. *Journal of Applied Physics* **86(7)**, 4040–4042 (1999).

[Breeze 00] S.R. Breeze, S. Lang, I. Moudrakovski, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, G. Santyr, B. Simard, I. Zuger. Coatings for optical pumping cells and short-term storage of hyperpolarized xenon. *Journal of Applied Physics* **87(11)**, 4040–4042 (2000).

[Bringham 92] E. Oran Bringham. FFT. Schnelle Fourier- Transformation. Oldenbourg R. Verlag GmbH, Berlin (1992).

[Brunner 99] Eike Brunner. Enhancement of Surface and Biological Magnetic Resonance Using Laser-Polarized Noble Gases. *Concepts in Magnetic Resonance* **115**, 313–335 (1999).

[Cates 88] G.D. Cates, S.R. Schaefer, W. Happer. Relaxation of spins due to field inhomogeneities in gaseous samples at low magnetic fields and low pressures. *Physical Review A* **37(8)**, 2877–2885 (1988).

[Chann 02] B. Chann, I. A. Nelson, L. W. Anderson, B. Driehuys, T. G. Walker. ^{129}Xe-Xe Molecular Spin Relaxation. *Physical Review Letters* **88**(11), 113201 (2002).

[Demtröder 93a] Wolfgang Demtröder. Laserspektroskopie, pp. 50–56. Springer-Verlag, 3. auflage. edition (1993).

[Demtröder 93b] Wolfgang Demtröder. Laserspektroskopie, p. 60 f. Springer-Verlag, 3. auflage. edition (1993).

[Driehuys 96] B. Driehuys, G.D. Cates, E. Miron, K. Sauer, D.K. Walter, W. Happer. High-volume production of laser-polarized 129Xe. *Appl. Phys. Lett.* **69 (12)**, 1668–1670 (1996).

[Ebert 96] M. Ebert, T. Großmann, W. Heil, E. W. Otten, R. Surkau, M. Leduc, P. Bachert, M.V.Knopp, L.R.Schad, M.Thelen. Nuclear Magnetic Resonance with hyperpolarised Helium-3. *The Lancet* **347**, 1297–1299 (1996).

[Fink 05] A. Fink, D. Baumer, E. Brunner. Production of hyperpolarized xenon in a static pump cell: Numerical simulations and experiments. *Physical Review A* **72**, 053411 (1–9) (2005).

[Fujiwara 01] H. Fujiwara, A. Kimura, Y. Yanagawa, T. Kamiya, M. Hattori, T. Hiraga. Relaxation behavior of laser-polarized ^{129}Xe gas: Size dependency and wall effect of the t1 relaxation time in glass and gelatin bulbs. *Journal of Magnetic Resonance* **150**, 150–160 (2001).

[Fukutomi 03] J. Fukutomi, E. Suzuki, T. Shimizu, A. Kimura, H. Fujiwara. Analysis of the effect of foreign gases in the production of hyperpolarized 129Xe gas on a simple system working under atmospheric pressure. *Journal of Magnetic Resonance* **160**, 26–32 (2003).

[Grover 78] B. C. Grover. Noble-Gas NMR detection through noble-gas rubidium hyperfine contact interaction. *Physical Review Letters* **40**, 391–392 (1978).

[Halbach 79] K. Halbach. Strong rare earth cobalt quadrupoles. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **26(3)**, 3882–3884 (1979).

[Halbach 80] K. Halbach. Design of permanent multipole magnets with oriented rare earth cobalt materials. *Nucl. Instr. Meth.* **169**, 1–10 (1980).

[Happer 72] W. Happer. Optical pumping. *Rev. Mod. Phys.* **44**, 169–249 (1972).

[Harris 86] Robin K. Harris. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Longman Scientific & Technical (1986).

[Harris 01] Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Meneze, Robin Goodfellow, Pierre Granger. NMR Nomenclature. Nuclear Spin Properties and conventions for chemicals shifts. *Pure Appl. Chem.* **73(11)**, 1795–1818 (2001).

[Inc.] Coherent Inc. Laser Instruction Manual.

[Kastler 50] A. Kastler. No titel. *J. Phys.Radium* **11**, 255 (1950).

[Klingen 01] B. Klingen. Fouriertransformation für Ingenieure und Naturwissenschaftler. Springer, Berlin (2001).

[Kuzma 02] N. N. Kuzma, B. Patton, K. Raman, W. Happer. Fast Nuclear Spin Relaxation in Hyperpolarized Solid 129Xe. *Physical Review Letters* **88(14)**, 147602 (2002).

[Landon 01] C. Landon, P. Berthault, F. Vovelle, H. Desvaux. Magnetization transfer from laser-polarised xenon to protons located in the hydrophobic cavity of the wheat nonspecific lipid transfer protein. *Protein Sci.* **10**, 762–770 (2001).

[Levitt 01] Malcolm H. Levitt. Spin Dynamics. John Wiley & Sons, LTD (2001).

[Möller 99] H. E. Möller, M. S. Chawla, X. J. Chen, B. Driehuys, L.W. Hedlund, C. T. Wheeler, G. A. Johnson. Magnetic resonance angiography with hyperpolarized 129Xe dissolved in a lipid emulsion. *Magnetic Resonance in Medicine* **41(5)**, 1058–1064 (1999).

[Moudrakovski 01] I. L. Moudrakovski, S.R. Breeze, B. Simard, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, T. Seideman, J. S. Tse, G. Santyr, I. Zuger. Coatings for optical pumping cells and short-term storage of hyperpolarized xenon. *Journal of Chemical Physics* **114(5)**, 4040–4042 (2001).

[Oros 04] Ana-Maria Oros, N. Jon Shah. Hyperpolarized xenon in NMR and MRI. *Phys. Med. Biol.* **49**, 105–153 (2004).

[Purcell 46] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review* **69**, 37–38 (1946).

[Raftery 91] D. Raftery, H. Long, T. Meersmann, P. J. Grandinetti, A. Pines L. Reven. High-field NMR of adsorbed xenon polarized by laser pumping. *Physical Review Letters* **66**, 584–587 (1991).

[Raich 04] H. Raich, P. Blümler. Design and Construction of a Dipolar Halbach Array with a homogeneous field from identical bar magnets NMR Mandhalas. *Concepts Magn. Reson. Part B (Magn. Reson. Engineering)* **23B**, 16–25 (2004).

[Romalis 97] M.V. Romalis, E. Miron, G.D. Cates. Pressure broadening of rb d1 and d2 lines by 3he, 4he, n2, and xe: Line cores and near wings. *Physical Review A* **56(6)**, 4569–4578 (1997).

[Ruset 05] I.C. Ruset. Hyperpolarized 129Xe Production and Applications. Dissertation (2005).

[Ruset 06] I.C. Ruset, S. Ketel, F.W. Hersman. Optical Pumping System Design fpr Large Production of Hyperpolarized 129Xe. *Physical Review Letters* **96**, 053002(1–4) (2006).

[Schearer 65] L. D. Schearer, G. K. Walters. Nuclear Spin-Lattice Relaxation in the Presence of Magnetic-Field Gradients. *Physical Review* **139(5A)**, 1398–1402 (1965).

[Schmiedeskamp 04] Jörg Schmiedeskamp. Weiterentwicklung einer Produktionsanlage und der Speicherungs- bzw. Transportkonzepte für hochpolarisiertes ^{3}He. Dissertation (2004).

[Shah 00] N. J. Shah, T. Ünlü, H.-P. Wegener, H. Halling, K. Zilles, S. Appelt. Measurement of rubidium and xenon absolute polarization at high temeratures as a mean of improved production of hyperpolarized 129Xe. *NMR in Biomedicine* **13**, 214–219 (2000).

[Smithells 62] C. J. Smithells. Metals Reference Book. Elsevier Books, Oxford (1962).

[Soldatov 04] D. V. Soldatov, I. L. Moudrakovski, J. A. Ripmeester. Peptides as Microporous Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 6308–6311 (2004).

[Springhuel-Hu 97] M.A. Springhuel-Huet, J.L. Bonardet, A. Gédéon, J. Fraissard. 129Xe NMR for studying surface heterogeneity: well-known facts and new findings. *Langmuir* **13**, 1229–1236 (1997).

[Surkau 99] R. Surkau, A. Deninger, J. Bermuth, M. Ebert, T. Großmann, W. Heil, L. Lauer, E. Otten, J. Schmiedeskamp. Highly polarized 3-He for lung imaging. *European Radiology* **9 (B15)** (1999).

[Swanson 99] S. D. Swanson, M. S. Rosen, R. C. Welsh K. P. Coulter, T. E. Chup. Distribution and Synamics of Laser-Polarized 129Xe Magnetization in vivo. *Magnetic Resonance in Medicine* **42**, 1137–1145 (1999).

[Wagshul 89] M. E. Wagshul, T.E. Chupp. Optical pumping of high-density Rb with a broadband dye laser and GaALAs diode laser arrays: Application to 3He polarization. *Physical Review A* **40(8)**, 4447–4454 (1989).

[Walker 97] T. G. Walker, W. Happer. Spin Exchange optical pumping of noble-gas nuclei. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 629–642 (1997).

[Wilms 97] E. Wilms, M. Ebert, W. Heil, R. Surkau;. Polarimetry on dense samples of spin-polarized 3He by magnetostatic detection. *Nuc.Instr.Meth in Physics Research A* **401**, 491–498 (1997).

[Wolf 04] Michael Wolf. Erzeugung höchster ^{3}He Kernspinpolarisation durch metastabiles optisches Pumpen. Diplomarbeit (2004).