

UNIVERSITÄT LEIPZIG

Fakultät für Physik und Geowissenschaften
Abteilung Angewandte Quantensysteme

**Ein Transfermechanismus für Field
Cycling Experimente mit
hyperpolarisiertem Diamant**

STAATSEXAMENSARBEIT

Richard Knaupp

Mail: richard@familie-knaupp.de

Mat.-Nr.: 3725236

Staatsexamen in den Fächern Musik und Physik

Erstgutachter: Prof. Dr. Jan Meijer

Betreuer und Zweitgutachter: Dr. Ralf Wunderlich

14. Dezember 2020

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. NMR-Spektroskopie	8
2.1. Physikalische Grundlagen	8
2.1.1. Kernspin	8
2.1.2. Spin im Magnetfeld	9
2.1.3. Dichteoperator	10
2.1.4. Spin-Hamiltonoperator	13
2.1.5. Polarisation im thermischen Gleichgewicht	15
2.1.6. Spintemperatur	16
2.2. NMR-Experimente	17
2.2.1. Polarisation	17
2.2.2. Aufbau und Signalweg eines NMR-Experiments	20
3. Mechanismen zum Polarisationsübertrag	23
3.1. Kreuzpolarisation	23
3.2. Level-Anticrossings	24
4. Fehlstellen in Diamant	29
4.1. Stickstoff in Diamant	29
4.1.1. Das NV-Zentrum	30
5. Dynamische Hyperpolarisation in Diamant	33
5.1. Dynamische Hyperpolarisation mit Magnetfeld	34
5.1.1. Hyperpolarisation bei statischem Magnetfeld	34
5.1.2. Polarisation bei zeitlich veränderlichem Magnetfeld	36
5.2. Polarisation mit Mikrowellenfeldern	38
5.2.1. Polarisation mit Mikrowellenstrahlung unveränderlicher Frequenz	39
5.2.2. Polarisation mit zeitlich veränderlichen Mikrowellenfrequenzen	41

6. Versuchsaufbau	42
6.1. Beschreibung des Versuchsablaufs	42
6.2. Vorheriger Aufbau	42
6.3. Neuer Aufbau	43
6.3.1. Überblick	43
6.3.2. NMR-Messkopf	45
6.3.3. Niederfeldeinheit	45
6.3.4. Fließband	47
6.4. Testung und Kalibrierung	49
7. Zusammenfassung	57
A. Der rotierende Rahmen	59
B. CAD-Modell des Fließbands	61
Literatur	70
Danksagung	70
Eidesstattliche Erklärung	70

1. Einleitung

„NMR“ (Nuclear Magnetic Resonance) ist eine experimentelle Methode, die die Polarisation von Kernspins bei einem hohen Magnetfeld ausnutzt, um verschiedene Informationen über eine Probe zu bekommen. Dabei sind die Anwendungen vielfältig [1]. In der Chemie wird NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung von Molekülen genutzt, da sich Kernspins abhängig von ihrer molekularen Umgebung anders verhalten und ein anderes NMR-Signal verursachen. Die meisten dieser Experimente messen das NMR-Signal von Wasserstoff- oder von Kohlenstoffkernen, wobei bei Kohlenstoff nur das seltene Isotop ^{13}C einen Kernspin besitzt, der gemessen werden kann. Es ist außerdem möglich, mit Hilfe von Kernspinresonanz ein dreidimensionales Abbild eines Objekts zu erstellen. Diese Technik nennt man „Magnetic Resonance Imaging“ (MRI). Sie wird in der Medizin angewendet, um den menschlichen Körper zu untersuchen. Die Wasserstoffkerne in organischem Gewebe geben je nach Art des Gewebes unterschiedliche Signale, so können zum Zweck der Diagnose Organe nichtinvasiv untersucht werden [2]. Bei psychologischen Experimenten können mit Hilfe von Kernspinresonanz Aufnahmen des Gehirns gemacht werden, während die Probanden eine bestimmte mentale Aufgabe ausführen müssen. Die beteiligten Regionen des Gehirns können dann identifiziert werden, da sich durch die mentale Aufgabe die Durchblutung und Sauerstoffversorgung in diesen Bereichen ändert und das wiederum Auswirkungen auf das Signal der Wasserstoffkerne in der betreffenden Hirnregion hat.

Die Stärke des NMR-Signals ist proportional zur Polarisation der Spins in der Probe. Diese ergibt sich aus der Summe aller Spins¹. Wenn die Spins mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Richtungen ausgerichtet sind, ist die Summe aller Spins null, da sich ihre einzelnen Beiträge zur Summe gegenseitig aufheben. Ohne äußeres Magnetfeld sind alle Spinausrichtungen energetisch gleichwertig. Ihre Besetzung lässt sich durch die Boltzmannstatistik beschreiben:

$$\rho_{rr} = \frac{e^{-E_r/k_B T}}{\sum_s e^{-E_s/k_B T}}. \quad (1.1)$$

¹Eine detailliertere Betrachtung der physikalischen Aspekte von NMR findet in den folgenden Kapiteln statt.

Wenn sich die Energien E_r der Zustände nicht unterscheiden sind sie gleich besetzt. Erst das Magnetfeld ist der Grund dafür, dass verschiedene energetische Ausrichtungen energetisch nicht gleichwertig sind und sich die Kernspins bevorzugt in Richtung des energieärmsten Zustands orientieren [1]. Das führt zu einer Polarisation. Diese ist selbst bei starken Magnetfeldern im Bereich von mehreren Tesla sehr schwach und begrenzt die Empfindlichkeit von NMR-Experimenten. Deshalb reicht eine einfache Messung nicht aus, um ein verwertbares Signal zu bekommen. Stattdessen muss eine Mittelung über viele Messungen erfolgen, damit das Signal- zu Rauschverhältnis groß genug wird, was in der Praxis zu langen Messzeiten führt. In der Medizin ist die Zeitintensität ein Kostenfaktor. Wenn man durch eine höhere Polarisation die Messzeit verkürzen könnte, würde die Anwendung billiger werden. Außerdem wäre es möglich, mit kleineren Magnetfeldern zu messen und so könnten auch mobile Aufbauten denkbar sein [3]. Außerdem würden Kerne wie das seltene Kohlenstoffisotop ^{13}C auch in kleineren Konzentrationen noch messbar sein.

Eine Möglichkeit, eine Hyperpolarisation zu erreichen, also eine Polarisation über das thermische Niveau hinaus, ist die Verwendung von Parahelium als Polarisationsquelle [4]. Diese Methode ist auf wenige Spinsorten als Ziele beschränkt [5]. Da sie nicht Thema dieser Arbeit ist, soll hier auf sie nicht weiter eingegangen werden. Eine weitere Klasse von Methoden zur Hyperpolarisation zu erreichen ist die dynamische Hyperpolarisation, bei der eine Polarisation von Elektronen auf Atomkerne übertragen wird. Klassischerweise findet dynamische Hyperpolarisation bei kryogenischen Temperaturen unter Einfluss eines hohen Magnetfelds und Mikrowellenstrahlung statt [6]. Die zur Hyperpolarisation benötigten Elektronen werden durch den Zusatz von Radikalen mit ungepaarten Elektronen in die Probe eingebracht. Durch die Mikrowellenstrahlung können Spin-Flip-Flops induziert werden, das sind gleichzeitige Änderungen des Spinzustands zweier Spins, die durch die Kopplung der Elektronen an die Atomkerne zu Stande kommen [7]. Es werden also gleichzeitig die Orientierung des Elektronenspins und eines gekoppelten Kernspins gedreht. Dadurch, dass die Elektronen schneller relaxieren als die Kerne, also die Flip-Flops in einer höheren Rate passieren, als die anschließende Rückkehr der Kernspins ins thermische Gleichgewicht, kommt unter diesen Bedingungen eine nukleare Polarisation zustande. Es ist bereits gelungen, auf diese Weise polarisierte Moleküle in Lösung zu geben und dabei die Polarisation zu erhalten [8]. Dynamisch hyperpolarisierte Lösungen wurden bereits erfolgreich als Kontrastmittel bei der MRI-Abbildung von Blutgefäßen einer Ratte verwendet. Außerdem wurde die Wirkung einer Chemotherapie bei Mäusen über hyperpolarisierte Moleküle, die Reaktionen mit Stoffwechselprodukten der Maus eingehen, gemessen. Diese Reaktionen nehmen bei erfolgreicher Chemotherapie ab und diese Veränderung kann über die hyperpolarisierte Lösung nachgewiesen werden [5].

Als eine Alternative zu dynamischer Hyperpolarisation unter den speziellen Bedingungen von niedriger Temperatur und hohem Magnetfeld wurden Methoden entwickelt, die das Nitrogen-Vacancy-Zentrum (NV-Zentrum) nutzen, einen Punktdefekt in Diamant, bestehend aus einem Stickstoffkern und einer benachbarten Fehlstelle, um Hyperpolarisation von ^{13}C zu erreichen. Der Elektronenspin des NV-Zentrums lässt sich unter Einstrahlung von grünem Licht nahezu vollständig polarisieren [9]. Eine genaue Beschreibung des Mechanismus befindet sich in Kapitel 4.1.1. Diese Polarisation muss dann auf die ^{13}C -Kerne übertragen werden. Dazu sind bereits mehrere Mechanismen erprobt [10] [11]. Diese sind auch bei Raumtemperatur möglich und benötigen nur schwache Felder, je nach Methode ein Magnet- oder ein Mikrowellenfeld. Es ist auch gelungen, die Polarisation des Diamants auf Moleküle einer Flüssigkeit in Kontakt mit der Diamantoberfläche zu übertragen, so ist eine Polarisation von Kontrastmitteln denkbar [12] [13].

Typische Experimente zur Untersuchung von Mechanismen der dynamischen Hyperpolarisation in Diamant haben vier Phasen. Die erste ist die Hyperpolarisation des Diamants in einem entsprechenden Feld unter Einstrahlung von grünem Licht. Danach erfolgt der Transport in ein hohes Magnetfeld. In diesem wird in der dritten Phase des experimentellen Ablaufs eine NMR-Messung der Polarisation gemacht. Die vierte Phase ist dann der Rücktransport der Probe in ihre Ausgangsposition. Diesen Ablauf nennt man „Field Cycling“. Um den Polarisationsverlust auf dem Weg zum hohen Magnetfeld gering zu halten, muss der Proben transfer schnell erfolgen. Für eine gute Reproduzierbarkeit ist eine hohe positionelle Genauigkeit erforderlich. Zusammen mit dem pragmatischen Grund, dass diese vier Phasen bei einem Experiment häufig wiederholt werden müssen, sei es, um die Ergebnisse zu mitteln, um ihre Reproduzierbarkeit zu prüfen oder um einen experimentellen Parameter zu variieren und die Abhängigkeiten der gemessenen Polarisation festzustellen, machen diese Anforderungen einen automatischen, programmierbaren Transfermechanismus notwendig. Gegenstand dieser Arbeit ist die Konstruktion und der Aufbau eines solchen Mechanismus. Anwendungsmöglichkeiten für diesen könnten sich in Zukunft auch über die Untersuchung der dynamischen Hyperpolarisation hinaus ergeben, da der Wechsel zwischen niedrigen Magnetfeldern und einem hohen NMR-Feld für viele Experimente aus unterschiedlichen Bereichen notwendig ist [14].

2. NMR-Spektroskopie

2.1. Physikalische Grundlagen

2.1.1. Kernspin

Quelle für das folgende Kapitel ist, sofern nicht anders angegeben, das Buch „Spin Dynamics“ von Malcolm Levitt [1]. „NMR“ steht für „Nuclear Magnetic Resonance“, also magnetische Resonanz des Atomkerns. Diese Technik nutzt resonantes Verhalten von Kernspins für charakteristische Frequenzen im Radiobereich, um Informationen über das untersuchte Objekt zu erhalten. Dabei reichen die Anwendungen dieser Technik von der Strukturaufklärung organischer Moleküle in der Chemie bis hin zur Medizin, wo mit Hilfe von Kernspintomographie dreidimensionale Abbildungen des menschlichen Körpers erzeugt werden können. In der vorliegenden Arbeit soll ein Setup konstruiert und erprobt werden, das NMR-Messungen von magnetischer Hyperpolarisation von Kohlenstoffkernen im Diamant ermöglicht. Der folgende Abschnitt behandelt die Grundlagen dieser Technik.

Spin ist eine quantenmechanische Eigenschaft eines Teilchens. Die mathematische Beschreibung erfolgt nach den gleichen Prinzipien wie die des quantenmechanischen Bahndrehimpuls, allerdings gibt es im Gegensatz zu diesem kein klassisches Analogon für den Spin. Bei ihm handelt es sich um eine intrinsische Eigenschaft, einen intrinsischen Drehimpuls.

Der Spin eines Teilchens ergibt sich aus der Spinquantenzahl S ($S = \sqrt{S_x^2 + S_y^2 + S_z^2}$) multipliziert mit dem reduzierten planckschen Wirkungsquantum \hbar [15]. Im Gegensatz zum quantenmechanischen Drehimpuls ist der Betrag des Spins für ein Teilchen unveränderlich, allerdings nicht seine räumliche Ausrichtung. Sie wird konventionell durch die Quantenzahl S_z , der Ausrichtung bezüglich einer z-Achse angegeben. S_z kann die Werte $+S, +S - 1, +S - 2, \dots, -S$ annehmen [15]. Die Spinquantenzahl S selbst kann sowohl ganzzahlige, als auch halbzahlige Werte annehmen. Teilchen mit ganzzahligen Werten nennt man Bosonen, ein Beispiel sind Photonen mit einer Spinquantenzahl $S = 1$. Teilchen mit einer halbzahligen Spinquantenzahl nennt man Fermionen. Sowohl Elektronen, als auch die beiden Bestandteile von Atomkernen, Neutronen und Protonen, sind Fermionen mit jeweils einem Spin S

von $\frac{1}{2}$. Fermionen mit Spin $\frac{1}{2}$ haben zwei mögliche Ausrichtungen des Spins bezüglich der z-Achse, repräsentiert durch die Quantenzahlen $S_z = \frac{1}{2}$ und $S_z = -\frac{1}{2}$. Die Spins der Protonen und Neutronen in einem Atomkern können sich also jeweils nur in zwei entgegengesetzte Richtungen ausrichten. Parallele Spins addieren sich auf, und antiparallele Spins heben sich auf. Nach diesen Regeln berechnet sich der gesamte Kernspin eines Nukleus. Beispielsweise hat das am häufigsten vorkommende Kohlenstoffisotop ^{12}C mit sechs Protonen und sechs Neutronen, die paarweise antiparallel ausgerichtet sind, einen Kernspin von 0, während das Isotop ^{13}C mit einem Neutron mehr einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ hat. Obwohl sich der Kernspin aus vielen Spins zusammensetzt, hat ein Atomkern die gleichen Eigenschaften wie ein einzelnes Teilchens mit entsprechendem Spin.

2.1.2. Spin im Magnetfeld

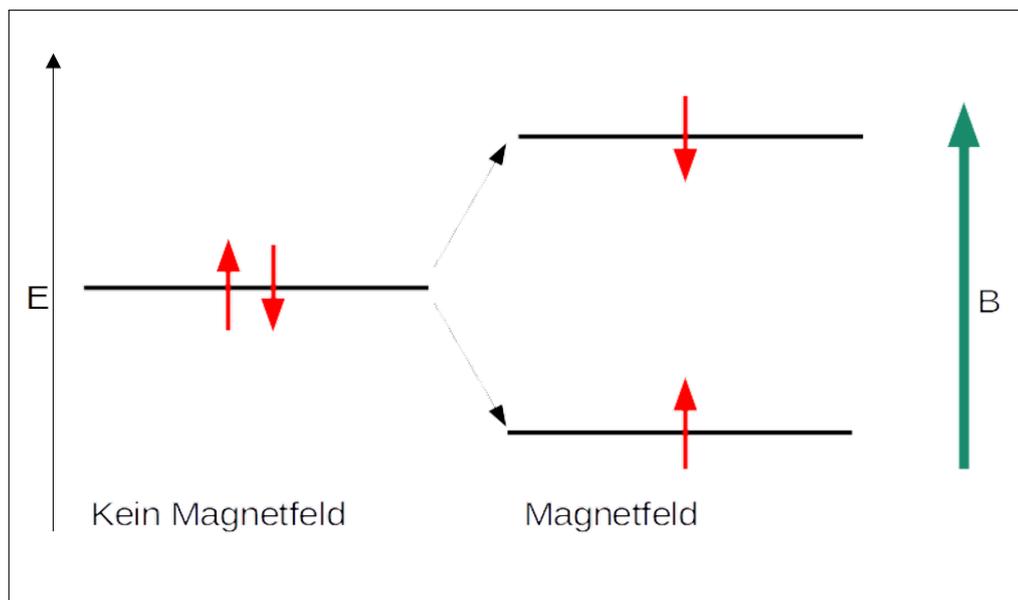


Abbildung 2.1.: Energieaufspaltung der Spins bei einem angelegten Magnetfeld. Die roten Pfeile stellen verschiedene Ausrichtungen der Spins dar. Die Richtung des Magnetfelds wird durch den grünen Pfeil dargestellt. Die Darstellung darf nicht missverstanden werden: Spins sind ohne Magnetfeld im Allgemeinen nicht parallel oder antiparallel zueinander ausgerichtet.

Die Energieniveaus der unterschiedlichen räumlichen Ausrichtungen der Spins sind entartet. Durch ein äußeres Magnetfeld wird die Entartung aufgehoben. Über das gyromagnetische

Verhältnis γ ist der Spin mit dem magnetischen Moment μ eines Teilchens verknüpft.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} \quad (2.1)$$

Die magnetische Energie des Teilchens in einem äußeren Feld ergibt sich durch seinen magnetischen Moment. Das gyromagnetische Verhältnis kann sowohl positiv, als auch negativ sein, ist aber für ein bestimmtes Teilchen konstant. Mit anderen Worten kann das magnetische Moment eines Teilchens sowohl parallel als auch antiparallel zum Spin ausgerichtet sein.

$$E_{\vec{B}} = -\vec{\mu} \vec{B} \quad (2.2)$$

Das Minuszeichen sagt aus, dass die Energie bei einem Teilchen mit parallel ausgerichtetem magnetischen Moment geringer ist als bei einem antiparallel ausgerichteten (siehe Abbildung 2.1). Aus der Abhängigkeit des magnetischen Moments vom Spin folgt, dass die Entartung der unterschiedlichen Spinzustände durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben wird. Die entstehenden unterschiedlichen Niveaus nennt man Zeemanniiveaus.

Wenn ein Teilchen mit Spin einem äußeren Magnetfeld \vec{B} ausgesetzt wird, wechselwirkt dieses mit dem magnetischen Moment des Teilchens. Diese Wechselwirkung resultiert in einem Drehmoment, der das magnetische Moment des Teilchens entweder in Richtung einer parallelen oder einer antiparallelen Ausrichtung bewegt. In Kombination mit dem Spin des Teilchens, also dem intrinsischen Drehmoment, ergibt sich eine Präzessionsbewegung um die Achse des äußeren Feldes. Die Frequenz der Taumelbewegung nennt man auch Larmorfrequenz. Sie hängt von der Stärke des äußeren Magnetfelds B und dem gyromagnetischen Verhältnis γ ab.

$$\omega = -\gamma B$$

2.1.3. Dichteoperator

Der Zustand eines Spinensembles kann durch den Dichteoperator ρ beschrieben werden. Für ein System mit n Zeemanniiveaus ist die Matrixrepräsentation des Dichteoperators n -dimensional. Aus Gründen der Kürze und Übersichtlichkeit ist die folgende Darstellung auf ein Spin-1/2-Ensemble beschränkt. Ein allgemeiner Superpositionszustand eines Spin- $\frac{1}{2}$ wird durch einen zweidimensionalen Vektor (α, β) dargestellt. Der Erwartungswert E eines Operators \hat{A} ergibt sich aus der Gleichung

$$\langle \hat{A} \rangle = (\alpha^*, \beta^*) \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \alpha^* A_{11} \alpha + \alpha^* A_{12} \beta + \beta^* A_{21} \alpha + \beta^* A_{22} \beta \quad (2.3)$$

Wenn man das Ket eines Superpositionszustands mit seinem Bra multipliziert, erhält man den Dichteoperator ρ_1 für einen Spin:

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} (\alpha^*, \beta^*) = \begin{pmatrix} \alpha\alpha^* & \alpha\beta^* \\ \beta\alpha^* & \beta\beta^* \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Der Erwartungswert eines Operators ergibt sich, wenn man ihn mit dem Dichteoperator multipliziert und daraus die Spur bildet:

$$\langle \hat{A} \rangle = Tr(\hat{\rho}_1 \hat{A}) \quad (2.5)$$

Wenn man diese Betrachtung auf ein Ensemble mit einer großen Anzahl von N Spins ausweitet, ist der Dichteoperator des Ensembles der Mittelwert der Summe über die Dichteoperatoren für alle Spins:

$$\hat{\rho}_N = \frac{1}{N} \sum_i^N \rho_i \quad (2.6)$$

Im Folgenden wird der Dichteoperator eines Ensembles mit ρ ohne Index bezeichnet. Der Vorfaktor wird mit den einzelnen Elementen der Matrix multipliziert:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \frac{1}{N} \sum_i^N \alpha_i \alpha_i^* & \frac{1}{N} \sum_i^N \alpha_i \beta_i^* \\ \frac{1}{N} \sum_i^N \beta_i \alpha_i^* & \frac{1}{N} \sum_i^N \beta_i \beta_i^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha\alpha} & \rho_{\alpha\beta} \\ \rho_{\beta\alpha} & \rho_{\beta\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha} & \rho_{+} \\ \rho_{-} & \rho_{\beta} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

ρ_{α} und ρ_{β} sind Populationen, ρ_{+} und ρ_{-} sind Kohärenzen. Populationen treffen eine Aussage über die Gesamtpolarisation in z-Richtung des Spinensembles. Sie haben einen positiven, reellen Wert kleiner gleich eins, so dass sie addiert eins ergeben.

$$\rho_{\alpha} + \rho_{\beta} = 1$$

Wenn also das Ensemble maximal polarisiert in Zustand α ist, dann ist $\rho_{\alpha} = 1$ und $\rho_{\beta} = 0$. Wenn das Ensemble nicht polarisiert ist, ist $\rho_{\alpha} = \rho_{\beta} = \frac{1}{2}$.

Die Kohärenzen sind im Allgemeinen komplexe Zahlen. Für sie gilt $\rho_{+}^* = \rho_{-}$. Eingeteilt werden Kohärenzen nach der Differenz der Quantenzahl der beiden Eigenzustände, deren Multiplikation sie sind. Bei einem Zweiniveausystem ist die Quantenzahl von $\alpha + \frac{1}{2}$ und die von $\beta - \frac{1}{2}$, ihre Differenz ist 1. Die beiden Kohärenzen sind also Kohärenzen erster Ordnung. Bei mehrdimensionalen Systemen gibt es auch Kohärenzen höherer Ordnung, zum Beispiel Kohärenzen zweiter Ordnung. In einem zweidimensionalen System gibt ρ_{-} die Polarisation in der x-y-Ebene an. Da die beiden Kohärenzen komplex Konjugierte voneinander sind, enthält

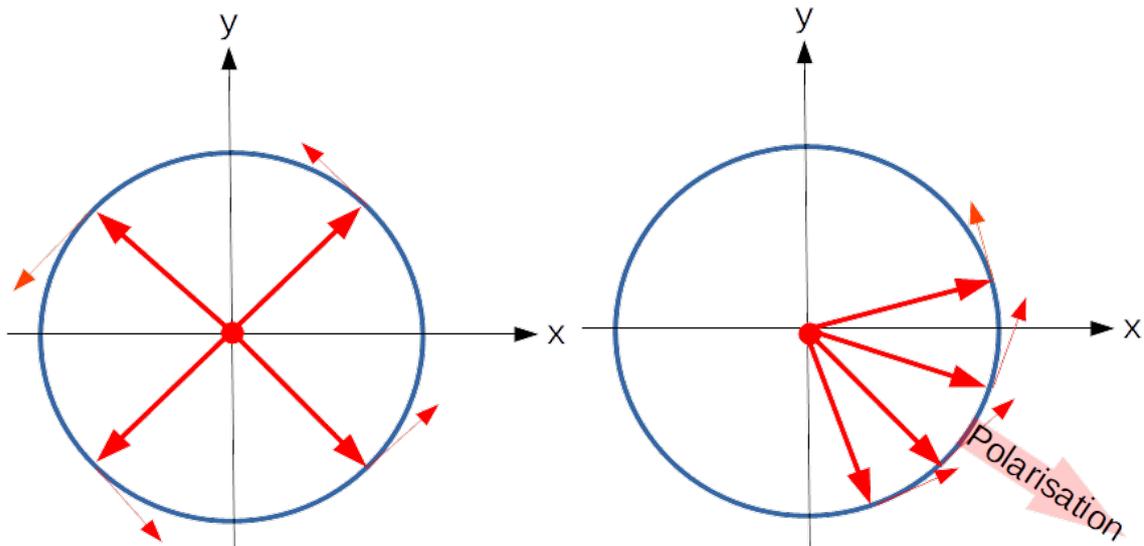


Abbildung 2.2.: Die dicken roten Pfeile symbolisieren einzelne Spins in der x-y- Ebene, die dünnen ihre Rotation. Kohärenzen zeigen an in welchem Grad eine Polarisation auf der x-y-Ebene vorliegt. (a) Die Ausrichtungen der Spins heben sich gegenseitig auf. $\rho_- = 0$. (b) $\rho_- > 0$.

ρ_+ keine weiteren physikalischen Informationen. Kohärenzen bedeuten in diese Sinne eine Ähnlichkeit der Phasen der einzelnen Spinrotationen in der x-y-Ebene: Wenn die Phasen vieler Spins zufällig gegeneinander verschoben sind, gibt es keine Polarisation in der x-y-Ebene, da sich die einzelnen Beiträge zur Summe gegenseitig aufheben (siehe Abbildung 2.2). Erst eine Tendenz in Ausrichtung der Spins in der x-y-Ebene sorgt für Kohärenzen, die nicht null sind. Bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten der Spins aufgrund von unterschiedlichen örtlichen Feldern kommt es dann zu Dekohärenz, die Spins geraten außer Phase. Dieser Prozess ist entscheidend für die T_2 -Relaxation, die in Kapitel 2.2.1 besprochen wird. Allgemein gesprochen, geben die Kohärenzen erster Ordnung immer die Polarisation in der x-y-Ebene an. Anschaulich wird das, wenn man die Matrixelemente des Dichteoperators in zwei Dimensionen mit den Paulimatrizen vergleicht:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Während die Matrizen σ_1 und σ_2 , also die Operatoren in x- und y-Richtung jeweils nur die Nebendiagonale besetzt haben, wo sich die Kohärenzen des Dichteoperators befinden, sind bei der Matrix σ_3 analog zu den Populationen des Dichteoperators die Hauptdiagonalelemente besetzt.

2.1.4. Spin-Hamiltonoperator

Im Hamiltonoperator sind die verschiedenen Beiträge zur Energie eines Spins enthalten. Er besteht sowohl aus Termen für die Interaktion mit äußeren Feldern, als auch aus Interaktionstermen, die interne Wechselwirkungen zwischen Spins beschreiben¹:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{ext} + \hat{\mathcal{H}}_{int}. \quad (2.8)$$

Im NMR-Experiment sind die externen Einflüsse das statische externe Feld in z-Richtung und ein Radiofeld aus x-Richtung. Dieses wird aus Gründen, die im Kapitel 2.2.1 genauer erklärt werden, zu manchen Zeitpunkten eingestrahlt. Entsprechend der Zeemanniveaus ist der Term für den statischen Anteil des Hamiltonoperator bei einem äußeren Feld $\vec{B}^0 = B^0 \vec{e}_z$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{st} = -\gamma_j B^0 \hat{I}_z. \quad (2.9)$$

Für eine Auslenkung des Polarisationsvektors wird ein RF-Feld \vec{B}_{RF} aus x-Richtung eingestrahlt. Dieses hat die Amplitude B_{RF} und die Frequenz ω :

$$\vec{B}_{RF} = B_{RF} \cos(\omega t + \phi) \vec{e}_x. \quad (2.10)$$

Dieses in x-Richtung oszillierende Feld kann als Superposition zweier gegenläufig rotierender Felder dargestellt werden:

$$\vec{B}_{RF} = B_{RF}^+ + B_{RF}^- \quad (2.11)$$

mit

$$B_{RF}^+ = \frac{1}{2} B_{RF} (\cos(\omega t + \phi) \hat{I}_x + \sin(\omega t + \phi) \hat{I}_y) \quad (2.12)$$

und

$$B_{RF}^- = \frac{1}{2} B_{RF} (\cos(\omega t + \phi) \hat{I}_x - \sin(\omega t + \phi) \hat{I}_y). \quad (2.13)$$

Es kann gezeigt werden, dass das Feld B_{RF}^- einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die Energie des Kernspins hat. Dann ergibt sich für den entsprechenden Beitrag zum Hamiltonoperator immer dann wenn ein RF-Feld eingestrahlt wird:

$$\hat{\mathcal{H}}_{RF} = -\frac{1}{2} \gamma B_{RF} (\cos(\omega t + \phi) \hat{I}_x + \sin(\omega t + \phi) \hat{I}_y). \quad (2.14)$$

Die Spins in einer Probe können auf unterschiedliche Art und Weisen miteinander wech-

¹Der Spin-Hamiltonoperator wirkt auf einen einzelnen Zustand, der dessen Vektor der Richtung der Gesamtpolarisation entspricht.

selwirken. Der Effekt dieser Interaktionen auf das resultierende NMR-Signal kann auch genutzt werden, um Informationen über die Probe zu erhalten. Hier werden nur die internen Wechselwirkungen besprochen, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind: Die Dipolkopplung und die Hyperfeinkopplung. Dipolkopplung bezeichnet die Wechselwirkung von Spins miteinander aufgrund ihres magnetischen Dipolfelds. Jeder Spin ist magnetisch, hat also ein Magnetfeld, das passend zur Orientierung des Spins ausgerichtet ist. Ein Spin in der Umgebung ist diesem Magnetfeld ausgesetzt und auch dessen Änderung bei einer Änderung der Spinorientierung. Das mikroskopische Magnetfeld des einen Spins verändert also das Magnetfeld am Ort des anderen Spins. Es wird auf das makroskopische Feld aufaddiert. Diese Kopplung ist wechselseitig, da beide Spin dem Magnetfeld des jeweils anderen ausgesetzt sind. Die Stärke der Dipolkopplung hängt sowohl von der Entfernung der Kerne ab, als auch von ihrer Orientierung zueinander. Für die Kopplung zweier gleichartiger Kerne ist der Beitrag zum Hamiltonoperator:

$$\mathcal{H}_{jk}^{\text{dipol}}(\Theta_{jk}) = d_{jk} \left(3\hat{I}_{jz}\hat{I}_{kz} - \hat{\mathbf{I}}_j\hat{\mathbf{I}}_j \right) \quad (2.15)$$

mit

$$d_{jk} = b_{jk} \frac{1}{2} \left(3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1 \right) \quad (2.16)$$

und

$$b_{jk} = \min \frac{\mu_0 \gamma_j \gamma_k \hbar}{4\pi r_{jk}^3}. \quad (2.17)$$

Für unterschiedliche Kerne verändert sich die Gleichung zu:

$$\mathcal{H}_{jk}^{DD}(\Theta_{jk}) = d_{jk} 2\hat{I}_{jz}\hat{I}_{kz}. \quad (2.18)$$

Relevant für diese Arbeit ist nicht nur die Dipolkopplung zwischen Atomkernen, sondern auch die zwischen elektronischen Spinsystemen. Diese wird auch Nullfeldaufspaltung genannt und sorgt selbst ohne anwesendes äußeres Magnetfeld für eine Energieaufspaltung der Zustände. Da die Nullfeldaufspaltung zwei gleichartige Spins koppelt, ist sie quadratisch von der Spinquantenzahl abhängig. Die Kopplungsstärke wird über die Konstante D festgelegt.

$$\mathcal{H}_{NV} = DS^2 \quad (2.19)$$

Elektronenspins können auch mit Kernspins gekoppelt sein. Die jeweiligen Magnetfelder beeinflussen sich, auch wenn die Wechselwirkung im Normalfall schwächer ist, als die direkte Dipol-Dipolkopplung zwischen zwei Kernen [16]. Diese Art der Kopplung nennt man Hy-

perfektkopplung. Abhängig von der Form der Orbitale hat sie einen isotropen und einen anisotropen Teil. Während der isotrope Teil in Orbitalen auftritt, wo die Elektronen eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Atomkerns haben, kommt der anisotrope Teil von der Wechselwirkung der Magnetfelder des Elektronen- und Kernspins. Die Hyperfeinkopplung zwischen Kernspin I und Elektronenspin S wird durch den Hyperfeinkopplungstensor A_{jk} dargestellt. Der Beitrag zum gesamten Hamiltonoperator lautet [17]:

$$\mathcal{H}^{\text{hyperfein}} = 2\pi (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z) \cdot \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

2.1.5. Polarisation im thermischen Gleichgewicht

Die Population ρ_{rr} der unterschiedlichen Zeemanniveaus wird im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmannverteilung bestimmt:

$$\rho_{rr} = \frac{e^{-E_r/k_B T}}{\sum_s e^{-E_s/k_B T}} \quad (2.21)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B und der Energie der Niveaus, die sich bei einem Spin-1/2-System mit den Zeemanniveaus α und β zu $E_{\alpha/\beta} = \hbar\omega_{\alpha/\beta} = \pm \frac{1}{2}\hbar\gamma B^0$ ergibt. Die Hochtemperaturnäherung, die für Temperaturen jenseits von kryogenischen Versuchen gilt, führt den Boltzmannfaktor ein:

$$\mathbb{B} = \frac{\hbar\gamma B^0}{k_b T} \quad (2.22)$$

Durch eine Reihenentwicklung lassen sich die Zähler der Boltzmannverteilung für die beiden Niveaus vereinfachen:

$$e^{-E_\alpha/k_B T} \simeq 1 + \frac{1}{2}\mathbb{B} \quad (2.23)$$

$$e^{-E_\beta/k_B T} \simeq 1 - \frac{1}{2}\mathbb{B}. \quad (2.24)$$

Da die transversale Polarisation im thermischen Gleichgewicht als 0 angenommen wird ($\rho_+ = \rho_- = 0$), ist der Nenner die Addition der Zähler für die beiden Zustände, die ungefähr 2 ergibt. Damit ergeben sich die Populationen der beiden Niveaus α und β zu:

$$\rho_\alpha = \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\mathbb{B}, \quad (2.25)$$

und

$$\rho_\beta = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}\mathbb{B}. \quad (2.26)$$

Der Besetzungsunterschied ist also $\frac{1}{2}\mathbb{B}$. Dieser Unterschied ist gering, denn die Energieunterschiede der Zeemanniveaus sind um vier Ordnungen kleiner als die thermische Energie, die bei Raumtemperatur zur Verfügung steht. Er führt dennoch zu einer Polarisation der Probe in Richtung des Magnetfelds².

2.1.6. Spintemperatur

Die folgenden Ausführungen orientieren sich an dem Buch „Experimental Pulse NMR“ von Fukushima und Roeder [18]. Wie oben besprochen folgen die Populationen verschiedener Spinniveaus im thermischen Gleichgewicht der Boltzmannverteilung (siehe Kapitel 2.1.5). Im thermischen Ungleichgewicht gilt diese Verteilung im Allgemeinen nicht. Entsprechend kann man dort dem Spinensemble keine Temperatur im klassischen Sinne zuweisen. In manchen Fällen kann es sich dennoch lohnen, das Ensemble mit Hilfe der Boltzmannstatistik zu beschreiben. Das Modell der Spintemperatur darf nicht mit der klassischen Temperatur verwechselt werden, auch wenn sich teilweise die gleichen thermodynamischen Gesetze anwenden lassen. Die Unterschiedlichkeit der beiden Konzepte wird deutlich durch der Tatsache, dass die Spintemperatur 0 werden kann, was gegen den dritten Hauptsatz der Thermodynamik verstößt. Außerdem gibt es sowohl negative Spintemperaturen, als auch unendlich hohe. Im Folgenden wird die Zuordnung von Temperatur zur Populationsverteilung eines Zweiniveausystems erklärt. Nach Gleichung gilt für das Verhältnis der Populationen ρ der beiden Niveaus α und β :

$$\frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_S}\right) \quad (2.27)$$

Um den Unterschied zur klassischen Temperatur deutlich zu machen, wurde hier die Gleichgewichtstemperatur T in der ursprünglichen Gleichung durch die Spintemperatur T_S ersetzt. Auflösen nach dieser ergibt:

$$T_S = -\frac{\Delta E}{k_B} \ln\left(\frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha}\right)^{-1}. \quad (2.28)$$

Wenn sich das Ensemble in einem maximal polarisierten Zustand befindet und sich alle Spins

²Die vorliegende Arbeit untersucht Mechanismen zur Hyperpolarisation, also Mechanismen, die eine Spinpolarisation über die hier beschriebene Polarisation im thermischen Gleichgewicht möglich macht, die die Ausgangslage für Standard-NMR-Experimente bildet.

im energetisch niedrigerem Niveau befinden, dann ergibt $\rho_\beta/\rho_\alpha = 0$. Folglich muss auch die Spintemperatur T_S null betragen. Wenn zwar beide Niveaus besetzt sind, die Population von Niveau α aber noch geringer ist als die von Niveau β , muss T_S einen endlichen positiven Wert haben. Bemerkenswert ist die Spintemperatur bei einer Gleichbesetzung der Niveaus: Mit dem Verhältnis $\rho_\beta/\rho_\alpha = 1$ muss die Temperatur $\pm\infty$ sein. Man nennt diese Gleichverteilung auch Sättigung. Für eine höhere Besetzung des energiereicheren Niveaus α muss die Temperatur negativ werden, damit die Verteilung der Boltzmannstatistik genügt. Analog zu der vollkommenen Polarisation auf Niveau β ist die Temperatur bei einer vollkommenen Polarisation auf Niveau α wieder 0. Für die Spintemperatur gilt das Curiesche Gesetz, nach dem sich die Magnetisierung M aus der Temperatur berechnen lässt:

$$M = C \frac{H_0}{T_S} \quad (2.29)$$

Valides ist das Konzept für Zwei-Niveau-Systeme, aber auch manche Spinsysteme mit mehr als zwei Niveaus können unter bestimmten Umständen durch eine Temperatur beschrieben werden.

2.2. NMR-Experimente

2.2.1. Polarisation

Wenn ein äußeres Magnetfeld eingeschaltet wird, dann führt das nicht sofort zu einer Polarisation der Probe. Vorerst sind die Präzessionsvektoren der einzelnen nuklearen Spins isotrop, heben sich also gegenseitig auf. Wenn jeder einzelne Kern von anderen äußeren Einflüssen abgeschirmt wäre, würde das auch so bleiben. Allerdings ist die Probe voller kleiner magnetischer Teilchen, zum Beispiel Elektronen und anderer Kerne. Diese sorgen für minimale Inhomogenitäten und zeitliche Veränderungen im Magnetfeld am Ort eines bestimmten Kernspins. Als Folge daraus ändern sich die Winkel der Präzessionsbewegungen häufig. Wegen der Ungleichbesetzung der Niveaus im thermischen Gleichgewicht erfolgen diese Winkeländerungen etwas mehr zu Gunsten der energieärmeren Ausrichtung des magnetischen Moments parallel zum Magnetfeld, also longitudinal. Für die Zeit nach dem Einschalten des Magnetfelds zum Zeitpunkt t_0 ergibt sich diese longitudinale Magnetisierung der Probe zu:

$$M_z(t) = M_{eq}(t) \left(1 - e^{-(t-t_0)/T_1}\right), \quad (2.30)$$

wobei M_{eq} die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht ist. Diesen Vorgang nennt man longitudinale Relaxation. Seine Dauer wird bestimmt durch die Zeitkonstante T_1 . Da es bei supraleitenden NMR-Magneten nicht einfach möglich ist, das Feld aus- und wieder einzuschalten, nutzt man eine andere Methode, um die Spins aus dem thermischen Gleichgewicht auszulenken. Durch einen rechteckigen Radiofrequenzpuls aus x-Richtung, der der Larmorfrequenz des betreffenden Spins entspricht, wird der Vektor der Gesamtpolarisation um die x-Achse gedreht. Der Winkel der Drehung β hängt von der Amplitude des RF-Felds B_{RF} ab, vom gyromagnetischen Verhältnis γ des betreffenden Spins und von der Dauer τ des Pulses:

$$\beta = B_{RF}\gamma\tau \quad (2.31)$$

Durch die richtige Wahl der entsprechenden Werte kann man den Vektor der Gesamtpolarisation um einen Winkel von 90 Grad ($\frac{\pi}{2}$) in die x-y-Ebene drehen. So einen Puls nennt man $\frac{\pi}{2}$ -Puls.

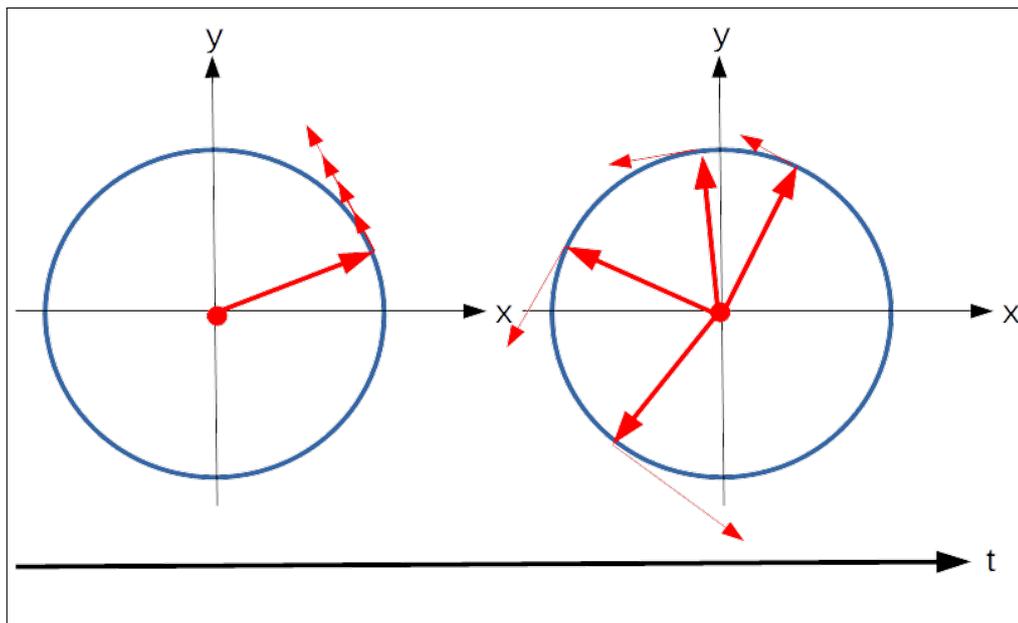


Abbildung 2.3.: Dekohärenz unterschiedlicher Spins. Mikroskopische Änderungen des Magnetfelds führen zu einem Auseinanderlaufen der einzelnen Spins. Dabei wurden die Geschwindigkeitsvektoren in dieser Zeichnung gleich groß gelassen für die beiden Momentaufnahmen. In der Realität können sich diese aber ändern.

Bei klassischen NMR-Experimenten wird das Signal eines anderen Relaxationsmechanismus gemessen, das der transversalen Relaxation. Ausgangspunkt für deren Messung ist wieder die Auslenkung der Spins aus dem thermischen Gleichgewicht durch einen $\frac{\pi}{2}$ -Puls. Da die einzel-

nen Spins vorerst gleichphasig in der Larmorfrequenz um die z-Achse rotieren, rotiert auch die Gesamtpolarisation. Durch mikroskopische Inhomogenitäten im Magnetfeld der Probe geraten die Spins aber nach und nach außer Phase und der Vektor der transversalen Magnetisierung zerfällt (siehe Abbildung 2.3). Die charakteristische Zeitkonstante der transversalen Relaxation ist T_2 . Nach der Einstrahlung eines $(\frac{\pi}{2})$ -Pulses verhält sich die Magnetisierung folgendermaßen:

$$M_x = M_{eq} \sin(\omega^0 t) e^{-t/T_2} \quad (2.32)$$

Die Messung von Relaxation erfolgt mit Hilfe einer um die Probe herum angebrachten Spule. Diese ist in einen auf die Larmorfrequenz der Probe eingestellten Schwingkreis eingebunden und wird zu Beginn des Versuchs als Antenne benutzt, die das Signal des $\frac{\pi}{2}$ -Pulses einstrahlt. Die Relaxation induziert einen Strom in der Spule. Das von der Spule aufgenommene Resonanz-Signal wird fouriertransformiert und ergibt eine Lorentzfunktion:

$$S(\omega) = \frac{\lambda}{\lambda^2 + (\omega - \omega^0)^2}$$

ω_0 ist die Larmorfrequenz des untersuchten Spins und das Maximum der Lorentzfunktion. λ ist antiproportional zur Relaxationskonstante T_2 : $\lambda = \frac{1}{T_2}$ und lässt sich aus dem Lorentzpeak als halbe Halbwertsbreite ablesen.

T_2 -Relaxation wird verursacht durch mikroskopische Inhomogenitäten im Magnetfeld. In der Realität gibt es aber auch makroskopische Inhomogenitäten in der Feldverteilung. Diese sorgen für eine kürzer andauernde Kohärenz der einzelnen Kernspins. Die dazugehörige Zerfallskonstante wird auch als T_2^* bezeichnet. Die kürzere Kohärenz macht eine direkte Messung von T_2 nicht mehr möglich. Die auseinander laufenden Spins können aber durch die Spin-Echo-Technik refokussiert werden (siehe Abbildung 2.4). Bei dieser folgt auf den $\frac{\pi}{2}$ -Puls nach einer Zeit $\frac{\tau}{2}$ ein π -Puls, der die x-Komponente des Spins umkehrt. Dadurch haben Spins, die an einem Ort von relativ niedrigerem Magnetfeld sind und deshalb langsamer laufen, nach dem π -Puls eine kürzere Strecke vor sich als schneller laufende Spins. Das führt zu einer Refokussierung nach einem weiteren Zeitintervall $\frac{\tau}{2}$. Nach mehreren Spinechos kann man die eigentliche T_2 -Relaxation anhand der jeweiligen Echopeaks ermitteln.

Durch Lücken in der Abschirmung des Signalwegs von der Spule zum Computer oder durch von der Spule eingefangene Störsignale gibt es ein Rauschen bei NMR-Spektren. Das Rauschen ist bei NMR-Experimenten im thermischen Gleichgewicht in der gleichen Größenordnung wie das Signal. Deshalb lässt sich das eigentliche NMR-Signal einer einzelnen Messung nicht erkennen. Wenn man häufig das gleiche Experiment durchführt und die Signale addiert,

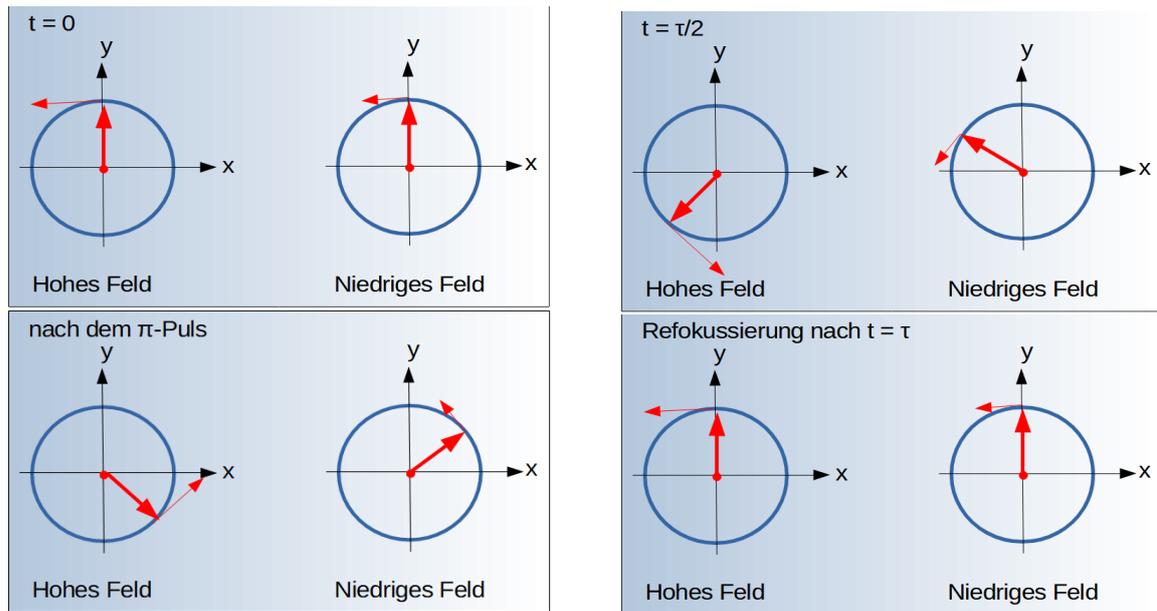


Abbildung 2.4.: Refokussierung durch Spin-Echo-Technik. (a) Direkt nach dem $\frac{\pi}{2}$ -Puls sind die Spins noch in Phase. (b) Durch makroskopische Feldinhomogenitäten laufen die Spinvektoren mit der Zeit auseinander. (c) Nach einer Zeit $\frac{\tau}{2}$ wird ein π -Puls eingestrahlt, der zwar die x-Koordinate des Spins spiegelt, die y-Koordinate jedoch nicht. Dadurch befindet sich der schnellere Spin jetzt weiter weg vom Vollenden der Umdrehung als der langsamere. (d) Dieser Unterschied führt zu einer Refokussierung der Spins. In der Zeichnung refokussieren sich die Spins genau. In der Realität würde sich die T_2 -Relaxation bemerkbar machen, und nach τ keine vollständige Übereinstimmung der Richtungen mehr zu Stande kommen.

dann wird das Resonanzsignal erkennbar. Das liegt daran, dass das gewünschte Signal s immer ungefähr die gleiche Form hat und deshalb bei n addierten Messungen mit dem Faktor n multipliziert wird, während das statistisch verteilte Rauschen R nur mit dem Faktor \sqrt{n} wächst. Für das Verhältnis zwischen dem gesamten Signal S und Rauschen R heißt das bei n Messungen:

$$\frac{S}{R} = \frac{ns}{\sqrt{nr}} = \frac{\sqrt{ns}}{r} \quad (2.33)$$

2.2.2. Aufbau und Signalweg eines NMR-Experiments

Die transversale Relaxation wird durch eine Spule, die die Probe umgibt, gemessen. Durch die Änderung des durch die Spins erzeugten Magnetfelds bei der Relaxation wird ein Strom in diese Spule induziert. Im Folgenden wird der prinzipielle Aufbau und Signalweg bei einem NMR-Experiment besprochen (siehe Abbildung 2.5). Das longitudinale Magnetfeld wird von

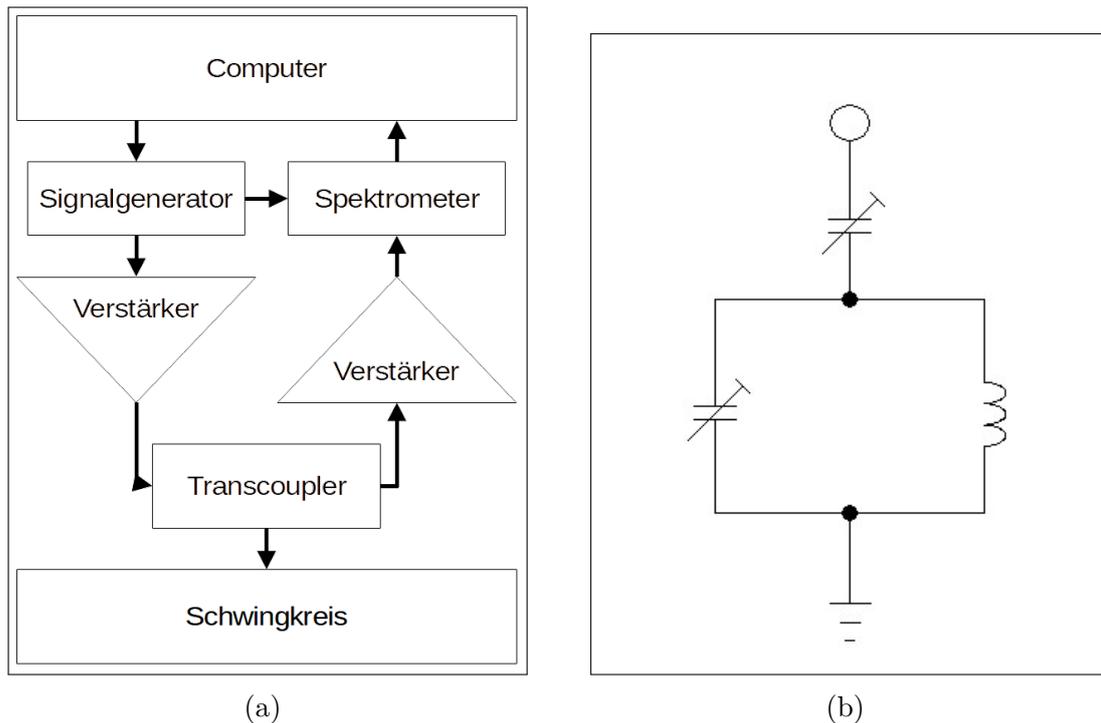


Abbildung 2.5.: (a) Schematische Darstellung des Signalwegs bei einem NMR-Experiment. (b) Schaltkreis eines einstellbaren Schwingkreises

einer starken Magnetspule erzeugt, in deren Kern sich ein annähernd homogenes Feld befindet. Die Probe wird im Spulenkern angebracht. Ein Signalgenerator produziert die Pulse, die zur Auslenkung des Magnetisierungsvektors benötigt werden: ein Frequenzgenerator erzeugt die passende Frequenz, die dann als Puls in der gewünschten Länge zu einem Verstärker gesendet wird. Sowohl Pulslänge als auch Stärke bestimmen die Auslenkung der Kernspins durch den Puls. Vom Verstärker aus geht das Signal weiter durch einen Transcoupler in den Schwingkreis des Probenkopfs. Der Transcoupler schält den Signalweg um und ermöglicht ein Senden des Pulssignals und ein Empfangen des induzierten Messstroms über die gleiche Leitung zum Schwingkreis [18]. Das Herzstück des Schwingkreises bildet eine Spule, die geometrisch so konstruiert sein muss, dass sie im Bereich der Probe ein möglichst homogenes Magnetfeld erzeugt [19]. Übliche Spulenformen sind Zylinderspulen, Helmholtzspulen und Sattelspulen. Als Kapazitäten werden zwei stimmbaren Kondensatoren verwendet, mit deren Hilfe sowohl die Eigenfrequenz des Kreises, als auch seine Impedanz für optimale Ergebnisse angepasst werden können (siehe Abbildung 2.5). Nach dem Aussenden des Pulses fungiert dieselbe Spule auch als Messinstrument. Die Magnetfeldänderung durch transversale Relaxation induziert ein charakteristisches Signal. Dieses wird durch den Transcoupler zu

einem Messverstärker gesendet und von dort aus zum Spektrometer. Dort wird das Messsignal für die Auswertung am Computer aufbereitet [1]. Dafür ist eine Konvertierung des analogen Signals in ein digitales notwendig. Die Signale mit einer Frequenz im Bereich von $10 - 10^2$ MHz schwingen zu schnell, um sie direkt auszuwerten. Deshalb wird die Frequenz des Signals mit der Anregungsfrequenz verglichen. Es gibt immer ein kleines Offset zwischen den beiden Frequenzen. Die Offsetfrequenz ist im Normalfall im Bereich von 1 MHz und kann digitalisiert werden. Das digitale Signal wird an den Computer weitergeleitet und dort ausgewertet.

3. Mechanismen zum Polarisationsübertrag

3.1. Kreuzpolarisation

Unter Kreuzpolarisation oder Kreuzrelaxation versteht man einen Polarisationsübertrag von einem stark polarsierten auf ein schwächer polarisiertes Spinsystem. Dieser Übertrag ist energieerhaltend und kann nur passieren, wenn die beiden Spinsysteme gekoppelt sind. Häufig werden Kreuzpolarisationsexperimente bei organischen Festkörpern angewendet, um die seltenen ^{13}C Kerne über die NMR-Messung des Protonensignals nachzuweisen [18]. Hartmann und Hahn haben die Methode der Kreuzpolarisationsprozess 1962 vorgestellt[20]. Gegenstand des von ihnen vorgeschlagenen Experiments ist eine Probe, die zwei Sorten Kerne enthält, eine Sorte A in hoher Konzentration und eine Sorte B in niedriger Konzentration. Während die A -Kerne ein deutliches NMR-Signal haben, ist das der Kerne des Typs B zu schwach, um direkt nachgewiesen zu werden. In ihrem Experiment werden nun die B -Kerne kontinuierlich mit einem resonanten Radiofeld mit Amplitude H_{1B} aus x -Richtung bestrahlt. Durch eine Technik, die Spin-Locking heißt und hier aus Gründen des Umfangs nicht näher besprochen wird, werden die A -Spins im rotierenden Rahmen (Siehe Anhang A) polarisiert. Dafür ist die Einstrahlung einer zweiten, mit den Kernen des Typs A resonanten Radiofrequenz aus x -Richtung nötig, diese hat die Amplitude H_{1A} . Als Folge des Spin-Lockings rotiert der Vektor der Magnetisierung der A -Spins um die z -Achse. Die beiden Frequenzen sind so gewählt, dass die Hartmann-Hahn-Bedingung gilt:

$$\omega_A = \gamma_A H_{1A} = \gamma_B H_{1B} = \omega_B. \quad (3.1)$$

Unter dieser Bedingung überträgt sich ein Teil der Polarisation der A -Nuklei auf die B -Nuklei. Das resultiert in einem Polarisationsverlust der A -Nuklei. Dieser hängt von der Polarisation der B -Kerne ab und kann nach Abschalten des Feldes H_{1A} gemessen werden. So können durch Kreuzpolarisation Rückschlüsse auf nur in geringer Konzentration vorhandene Kerne

gezogen werden.

Vorraussetzung für den Übertrag von Polarisation ist eine Kopplung der beiden Nuklei. Diese ist gewährleistet, da die unterschiedlich rotierenden Spinsorten durch ihre Rotation jeweils das lokale Feld, und somit auch die Spins der anderen Sorte, beeinflussen. Es liegt also Dipolkopplung vor. Die Hartmann-Hahn-Bedingung macht einen energieerhaltenden Spinübertrag möglich. Sie kann nicht nur in Doppelresonanzexperimenten realisiert werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Hartmann-Hahn-Bedingung dadurch erfüllt, dass die Zeemanaufspaltung zweier Spinsysteme bei einem bestimmten Magnetfeld gleich ist. Eine gleiche Zeemanaufspaltung führt zu einer gleichen Resonanzfrequenz. Hierauf wird in Kapitel 5.1 eingegangen.

Für das Verständnis des der Kreuzpolarisation zu Grunde liegenden Mechanismus ist das Konzept der Spintemperatur hilfreich [18]. Bei einem hohen Grad der Polarisation ist die Spintemperatur nahe null. Die Spins der Sorte A sind also sehr kalt. Die Temperatur der Spins der Sorte B ist dagegen unendlich hoch, da sie nicht polarisiert sind. Durch den Temperaturunterschied gibt es eine Annäherung der beiden Temperaturen. Da die Spintemperaturen gleichbedeutend mit dem Besetzungsverhältnis verschiedener Niveaus ist, führt diese Annäherung zu einer Abkühlung, sprich Polarisation der B-Nuklei und gleichzeitig zu einer Erwärmung, sprich Depolarisation der A-Nuklei.

3.2. Level-Anticrossings

Die Theorie der Level-Anticrossings beschreibt das Verhalten von Energieeigenwerten eines quantenmechanischen Systems, das durch einen Hamiltonoperator mit Störungstermen folgendermaßen beschrieben wird: [21]

$$\begin{pmatrix} \mathcal{E}_1^0 & V_{12} \\ V_{21} & \mathcal{E}_2^0 \end{pmatrix} |\varphi\rangle = \mathcal{E} |\varphi\rangle. \quad (3.2)$$

Wenn die Störung $V = 0$ ist, dann sind die Energieeigenwerte des Systems gerade \mathcal{E}_1^0 und \mathcal{E}_2^0 . Wenn die Störung nicht null ist, dann ergeben sich die beiden Energieeigenwerte zu:

$$\mathcal{E}_{1/2} = \frac{\mathcal{E}_1^0 - \mathcal{E}_2^0}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\mathcal{E}_1^0 - \mathcal{E}_2^0)^2 + 4|V_{12}|^2} \quad (3.3)$$

Dabei müssen sich die Störungsterme nicht notwendigerweise nur auf der Nebendiagonalen befinden. Bei Störungstermen auf der Hauptdiagonalen würden in der oben stehenden Gleichung zusätzlich die Eigenwerte der ungestörten Gleichung, \mathcal{E}_1^0 und \mathcal{E}_2^0 , abhängig von der

Störung transformiert werden, die grundsätzliche Form der Gleichung würde aber erhalten bleiben [21].

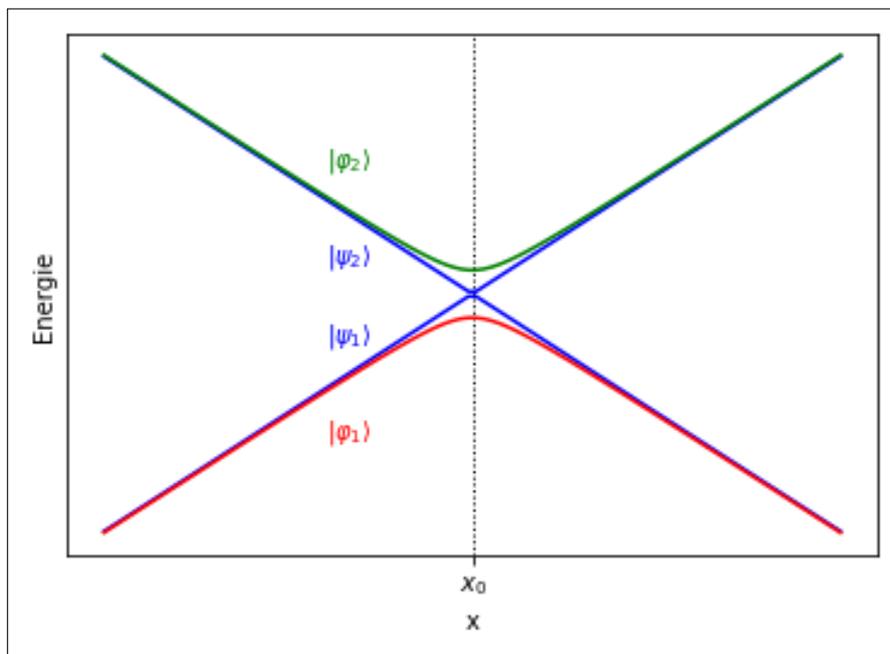


Abbildung 3.1.: Energieniveaus zweier Eigenzustände abhängig von einem Parameter x . Ohne Störung (blaue Graphen) kreuzen sich die Niveaus. Mit einer Störung (rote Graphen) stoßen sich die Niveaus ab.

Wenn nun der ungestörte Teil des Hamiltonoperators so von einem Parameter x abhängt ($\mathcal{E}_1 \rightarrow \mathcal{E}_1(x)$ und $\mathcal{E}_2 \rightarrow \mathcal{E}_2(x)$), dass sich bei entsprechender Variation des Parameters die Energieniveaus annähern und kreuzen, dann sind die beiden Energieeigenwerte an ihrem Schnittpunkt x_0 entartet. In Bild 3.1 ist dieser Fall für eine lineare Abhängigkeit gezeigt. Beim obigen gestörten Hamiltonoperator ist die Entartung aufgehoben. Mit anderen Worten kreuzen sich die Energieeigenwerte bei Variation von x nicht mehr [22].

Unter der Annahme, dass die Störung V sehr viel kleiner ist als die ungestörten Eigenwerte \mathcal{E}^0 , spielt diese für Werte von x in großer Entfernung von x_0 keine Rolle. Die Kurve der gestörten Eigenwerte nähert sich dort asymptotisch den Kurven der ungestörten Eigenwerte an. Allerdings spielt die Störung in dem Bereich, in dem der Unterschied zwischen den beiden ungestörten Eigenwerten $|\Delta\mathcal{E}| = |\mathcal{E}_1^0 - \mathcal{E}_2^0|$ klein ist, eine bedeutende Rolle und verursacht eine Abweichung von den ungestörten Eigenwerten, die wie eine Abstoßung der beiden Energieniveaus wirkt (siehe Abbildung 3.1) [23].

Die von x Energieniveaus des ungestörten Hamiltonoperators werden als diabatische Niveaus bezeichnet, die des gestörten Hamiltonoperators als adiabatische Niveaus [24]. Die Eigenfunk-

tionen $\varphi_{1/2}$ der adiabatischen Niveaus lassen sich durch eine Superposition der Eigenfunktionen $\psi_{1/2}$ der diabatischen Niveaus ausdrücken [25] [21]:

$$|\varphi_1\rangle = \cos\theta\psi_1 + \sin\theta\psi_2 \quad (3.4)$$

und

$$|\varphi_2\rangle = \sin\theta\psi_1 + \cos\theta\psi_2 \quad (3.5)$$

mit

$$\tan 2\theta = \frac{V_{12}}{\mathcal{E}_1^0 - \mathcal{E}_2^0} \quad (3.6)$$

In großer Entfernung von x_0 verschwindet jeweils ein Term der Superposition und die beiden Adiabaten entsprechen jeweils einer Diabate. Bei Annäherung an x_0 kommt es zu einer Zustandsmischung der beiden ungestörten Zustände. Dieser Umstand kann auf verschiedene Weisen genutzt werden, um eine Zustandsänderung des betrachteten Systems herbeizuführen [25][24]. Bei Experimenten zur Hyperpolarisation werden Level-Anticrossings von Spinzuständen ausgenutzt, um eine Änderung der Spinpolarisation herbeizuführen. Der Parameter von dem die Energieeigenwerte abhängen ist hier ein Magnetfeld B , das Level-Anticrossing befindet sich dann an Punkt B_0 .

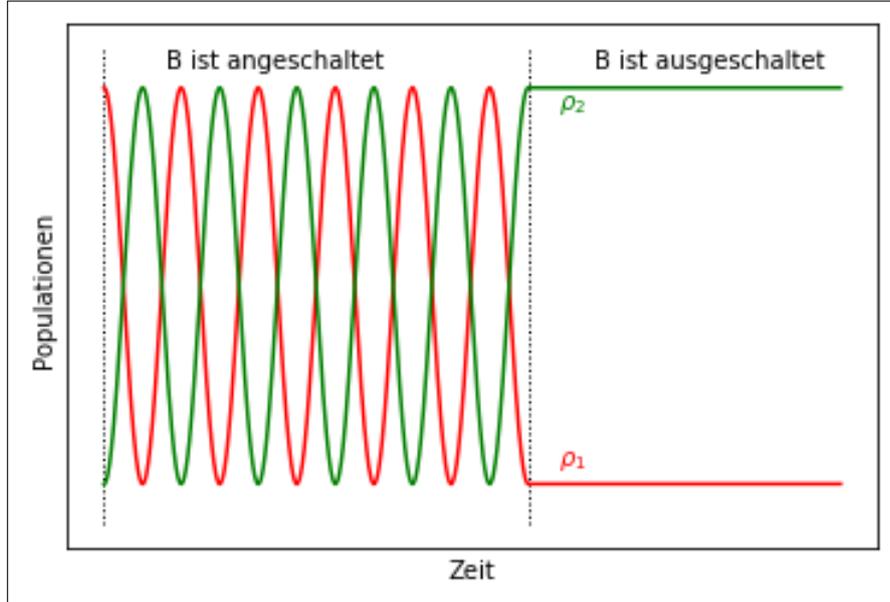


Abbildung 3.2.: Ein Einschalten des Magnetfelds führt zu einer Oszillation der Populationen. Die richtige Wahl des Zeitpunkts, zu dem das Magnetfeld wieder ausgeschaltet wird, führt zu einer Umkehrung der Populationen.

Ein plötzliches Einschalten von B mit dem Wert B_0 für eine bestimmte Dauer t kann eine

Zustandsänderung verursachen. Zu Beginn des Experiments ist ausschließlich der Zustand φ_1 besetzt, der ohne Magnetfeld dem diabatischen Energieniveau ψ_1 entspricht. Direkt nach dem Einschalten von B bleibt die Besetzung der beiden Zustände unverändert. Bedingt durch die Zustandsmischung an Punkt B_0 oszillieren über die Zeit, in der das Magnetfeld eingeschaltet bleibt die Populationen der beiden Zustände. Die Gleichungen für die Populationen abhängig von der Zeit lauten:

$$\rho_{\psi_1} = \frac{1 + \cos(2V_{12}t)}{2} \quad (3.7)$$

und

$$\rho_{\psi_2} = \frac{1 - \cos(2V_{12}t)}{2}. \quad (3.8)$$

Bei der richtigen Wahl der Dauer t befindet sich das System gerade im Zustand ψ_2 , wenn B wieder ausgeschaltet wird (siehe Abbildung 3.2). Nach dem Abschalten befindet sich das System weiterhin in diesem Zustand, es wurde also eine Zustandsänderung erreicht [21].

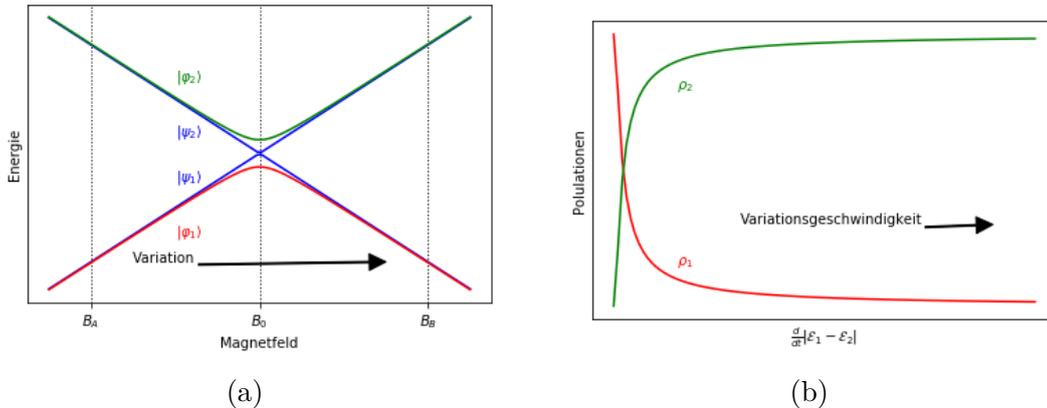


Abbildung 3.3.: (a) Variation des Magnetfelds über das Level-Anticrossing hinweg. (b) Besetzung der Unterschiedlichen Populationen abhängig von der Sweepgeschwindigkeit mit der Annahme, das Anfangs nur die Population ρ_1 besetzt ist.

Eine weitere Technik, um Level-Anticrossings für Zustandsänderungen eines Systems auszunutzen, ist die Variation des Parameters B um B_0 . Es sei B_A ein Anfangswert des Magnetfelds, der sich in großer Entfernung vom Level-Anticrossing befindet und niedriger als B_0 ist. Der Wert B_B ist wiederum weit weg vom Level-Anticrossing, aber größer (siehe 3.3). Das betrachtete System befindet sich zum Zeitpunkt $t = 0$ im Zustand φ_1 . Wenn man nun den Parameter B beginnend mit dem Wert B_A mit kontinuierlicher Geschwindigkeit bis B_B

erhöht, gibt es, bedingt durch die Mischung der Zustände eine gewisse Wahrscheinlichkeit P , dass das System in den Zustand φ_2 übergeht. Diese Wahrscheinlichkeit wurde 1932 von Lew Landau und Clarence Zener unabhängig voneinander berechnet [24] [21]:

$$P = \exp\left(-\frac{2\pi|V_{12}|^2}{\frac{d}{dt}|\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2|}\right). \quad (3.9)$$

Je schneller B variiert wird, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang (siehe 3.3). Bei hinreichend langsamer Variation von B , wird die Übergangswahrscheinlichkeit verschwindend gering und die Zustandsänderung ist adiabisch. Das Energieniveau des Zustands folgt also bei der Variation der Adiabaten.

4. Fehlstellen in Diamant

Diamant ist ein Kristall aus Kohlenstoff mit tetraedrischer Struktur. Von Kohlenstoff gibt es zwei stabile Isotope. Das häufigste ist ^{12}C , es besitzt allerdings keinen Kernspin. 1,1 Prozent des Kohlenstoffs liegt aber im Isotop ^{13}C vor, das einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ besitzt [26]. Für die hier durchgeführten Experimente wird kein reiner Diamant verwendet, sondern es werden bestimmte Punktdefekte im Kristallgitter für die Hyperpolarisation des Kohlenstoffs ausgenutzt [26]

4.1. Stickstoff in Diamant

Stickstoff ist eine häufige Verunreinigung von Diamant [27]. Dort kann es sowohl als einzelnes Atom, als auch als Gruppe von mehreren Atomen vorkommen. In synthetischen Diamanten kann die Konzentration von Stickstoffverunreinigungen gesteuert werden. Ein gängiges Verfahren ist die chemische Gasphasenabscheidung, bei der Kohlenstoffatome aus Gasen unter Hitze abgeschieden werden und auf einem Substrat eine Diamantschicht bilden [28]. Bei dieser Schichtenbildung können Stickstoffatome mit eingebracht werden, die dann Stellen im Diamantgitter besetzen [29]. Stickstoffatome können auch mit Hilfe eines Teilchenbeschleunigers in Diamant implantiert werden [30]. Für die vorliegende Arbeit sind zwei Stickstoff-Defekte des Diamantgitters von Bedeutung. Einerseits das P1-Zentrum, das aus einem einzelnen Stickstoffatom besteht welches den Platz eines Kohlenstoffatoms im Gitter einnimmt [31], andererseits das NV-Zentrum, das aus einem Stickstoffatom im Gitter und einer Fehlstelle am benachbarten Gitterplatz besteht [32].

Das P1-Zentrum hat, abhängig von der Art des Isotops, einen Kernspin von 1 bei ^{14}N oder $\frac{1}{2}$ bei ^{15}N , wobei ^{14}N 99.63% der vorkommenden Isotope ausmacht [33]. Außerdem hat es einen paramagnetischen Elektronenspin von $\frac{1}{2}$ [31]. Der Elektronenspin ist an den Kernspin gekoppelt. Die Kopplungsmatrix ist anisotrop entlang einer der C-N-Bindungsachsen im Kristallgitter ausgerichtet.

4.1.1. Das NV-Zentrum

Das NV-Zentrum in Diamant ist ein Defekt, der aufgrund seiner besonderen Eigenschaften Gegenstand aktueller Forschung ist. Die Möglichkeit, seinen Spin optisch in den $S = 0$ -Zustand zu polarisieren, macht ihn interessant im Bereich der Quanteninformatik [34][35][36]. Außerdem lässt seine Empfindlichkeit gegenüber äußeren Magnetfeldern Anwendungen im Bereich der Magnetometrie zu, bis hin zur Detektion einzelner Kernmomente [9] [37] [38]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Experimenten zur Hyperpolarisation von Kohlenstoff in Diamant. Ein NV-Zentrum besteht aus einem Stickstoffkern, der an Stelle eines Kohlenstoffkerns im Diamantgitter sitzt und sich direkt neben einer Vakanz, also einem Loch im Kristallgitter befindet [32].

Vakanzen in Diamant werden durch Bestrahlung mit Elektronen erzeugt. Die Energie des Elektronenstrahls muss dabei mindestens 200 keV betragen. Durch Erhitzen über 800 Grad Celsius werden die Vakanzen mobil und können direkt neben einem Stickstoffatom im Gitter gefangen werden [39]. Das NV-Zentrum tritt in zwei verschiedenen Ladungszuständen auf: neutral geladen als NV^0 und einfach negativ geladen als NV^- [9]. Für die vorliegende Arbeit ist ausschließlich das NV^- -Zentrum wichtig, deshalb wird im Weiteren nur noch auf dieses eingegangen. Das zusätzliche Elektron des Zentrums kommt von einem isolierten Stickstoffdefekt im Gitter [9]. Mit sechs Elektronen statt nur fünf hat das NV^- -Zentrum einen ganzzahligen Spin von 1.

Zusammen mit den drei Kohlenstoffkernen, die die Vakanz umgeben, hat das Zentrum eine C_{3v} -Symmetrie [40]. Das heißt, es geht nach Drehungen um 120 Grad um die Achse, die durch Stickstoff und Vakanz gebildet wird, wieder in sich selbst über. Außerdem ist es invariant gegenüber Spiegelungen an drei vertikalen Spiegelebenen, die jeweils von Stickstoffatom, Vakanz und einem Kohlenstoffatom gebildet werden [41]. Die drei Kohlenstoffatome sowie das Stickstoffatom haben jeweils eine ungepaarte sp_3 -Bindung, die in Richtung der Vakanz zeigt [42] [43]. Linearkombinationen dieser Orbitale unter Berücksichtigung der Symmetrie des Defekts ergeben vier Einelektron-Molekülorbitale. Zwei davon haben a_1 -Symmetrie, die anderen beiden sind energetisch entartet und haben e -Symmetrie [43]. Die Besetzung dieser Einelektronenzustände mit den im NV-Zentrum zur Verfügung stehenden Elektronen führt zu Mehrelektronenfunktionen mit den spezifischen Symmetrieeigenschaften und Energieniveaus [43]. Welche Zustände für die im Folgenden besprochene optische Dynamik tatsächlich eine Rolle spielen und deren energetische Ordnung war und ist Gegenstand von Diskussionen. Hier wird der Mechanismus der zur Polarisation des Zentrums in den $S = 0$ -Zustand führt durch ein weithin akzeptiertes Modell mit vier Zuständen erklärt. Zwei davon sind

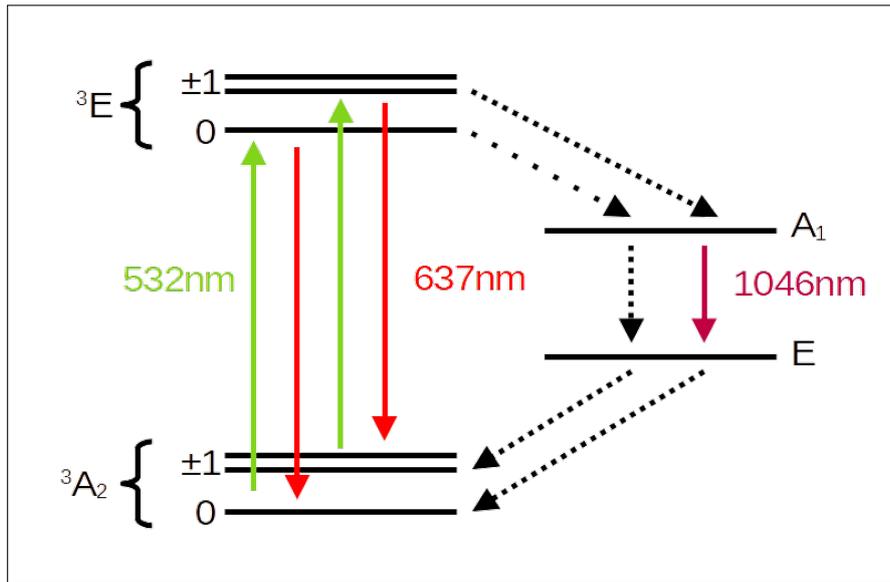


Abbildung 4.1.: Energieniveaus des NV-Zentrums. Energieaufspaltung des 3A_2 Grundzustands und des angeregten 3E -Zustands. Die roten und lilanen durchgängigen Pfeile symbolisieren die optischen Übergänge und die gestrichelten Pfeile die nichtstrahlende Abregung, wobei die Strichdichte die Wahrscheinlichkeit des Übergangs darstellt. Die grünen Pfeile stehen für die Anregung mit grünem Licht. Nach [9]

Tripletzustände: der energetisch niedrigere Grundzustand mit A_2 -Symmetrie und der höhere angeregte Zustand mit E -Symmetrie. Zwischen den beiden Zuständen befinden sich ein A_1 -Singulett und ein E -Singulett [9] [43] [44].

Durch Nullfeldaufspaltung wird das Grundzustandstriplet in ein Singulett mit Spin $S = 0$ mit der niedrigsten Energie und ein höherenergetisches Doublett mit $S = \pm 1$ aufgespalten. Der angeregte Zustand wird durch die Hyperfeinkopplung aufgespalten, ebenfalls mit dem $S = 0$ -Niveau als energetisch günstigstes (siehe Abbildung 4.1) [40] [45]. Für die Relaxation des angeregten Zustandstriplets gibt es unterschiedliche Pfade. Es gibt einen optischen Übergang in das Grundzustandstriplet mit einer Nullphononenlinie bei 637 nm und Phononenseitenbanden im roten Bereich des sichtbaren Spektrums. Dieser Übergang ist im Photoluminiszenzspektrum deutlich sichtbar und sorgt bei NV-reichen Diamanten für die charakteristisch rote Färbung [45] [46] [32]. Außerdem gibt es noch einen Weg der Abregung über die Singulettzustände. Dieser alternative Pfad beginnt mit einer nicht strahlenden Abregung in das A_1 -Singulett. Von dort kann der Zustand sowohl optisch, als auch nicht strahlend in das E -Singulett relaxieren (siehe Abbildung 4.1). Die Nullphononenlinie des strahlenden Übergangs liegt bei 1046nm [45]. Allerdings wird der nichtstrahlende Pfad dem strahlenden

vorgezogen [9]. Das E-Niveau kann wiederum nicht strahlend in das Triplett des Grundzustands abregen [9].

Die unterschiedlichen Abregungspfade sind nicht gleichwahrscheinlich für alle Spinorientierungen. Die angeregten $S = \pm 1$ -Spinzustände haben eine höhere Wahrscheinlichkeit, in den A_1 -Singulettzustand zu relaxieren als der Zustand mit $S = 0$, der vor allem optisch direkt in den Grundzustand abregt. Die Relaxation des E-Singulett-Zustands ist in alle Spinorientierungen des Triplets im Grundzustand ungefähr gleich wahrscheinlich [9]. Eine Anregung des NV-Zentrums vom Grundzustand kann durch Licht der Wellenlänge 532 nm erfolgen. Bei einer konstanten Bestrahlung wiederholen sich für ein Zentrum viele Zyklen der An- und Abregung. Die Tatsache, dass der angeregte Zustand mit einem Spin von $S = 0$ hauptsächlich strahlend, also spinerhaltend relaxiert, aber die $S = \pm 1$ -Zustände, die den alternativen Pfad zur Abregung nutzen, immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit haben, ihren Spinzustand in $S = 0$ zu ändern, führt über viele Zyklen der An- und Abregung zu einer Polarisation der NV-Zentren [9]

Bei einem Spin=1-System hängen die Energieniveaus der $S = \pm 1$ -Zustände vom angelegtem Magnetfeld ab, während der $S = 0$ -Zustand unabhängig davon ist. Das führt zu Level-Anticrossings im angeregten Zustand bei ungefähr 51mT und im Grundzustand bei ungefähr $102,5\text{mT}$ [47] [48]. Die Bedeutung von Level-Anticrossings für Mechanismen der Dynamischen Hyperpolarisation wird in Kapitel Kapitel 5 ausführlich thematisiert.

5. Dynamische Hyperpolarisation in Diamant

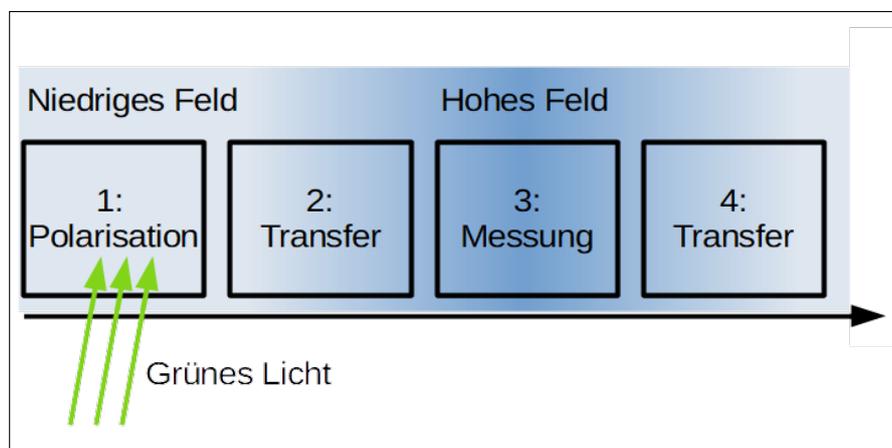


Abbildung 5.1.: Prinzipieller Ablauf eines Field-Cycling Experiments zur dynamischen Hyperpolarisation. Bei manchen Methoden werden in Schritt 1 auch noch Mikrowellen eingestrahlt.

Die Experimente zur dynamischen Hyperpolarisation von Diamant folgen immer einem ähnlichen Ablauf 5.1. Grundlage der hier besprochenen Mechanismen ist die Möglichkeit der optischen Polarisation des NV-Zentrums. Dieses wird zu Beginn der Messung mit grünem Licht bestrahlt. Gleichzeitig werden unterschiedliche Felder zum Übertrag der Polarisation auf Kohlenstoffatome genutzt, je nach Methode Magnet- oder Mikrowellenfelder. Nach dem Abschluss der Polarisation wird mit Hilfe des Transfermechanismus die Probe in den Kern der NMR-Spule transportiert. In diesem wird dann die Polarisation der Probe durch die Stärke des Resonanzsignals gemessen. Hier können leider keine Messergebnisse präsentiert werden, weil im Laufe des Aufbaus des Transfermechanismus der NMR-Magnet beschädigt wurde. Stattdessen soll dieses Kapitel verschiedene Methoden der Hyperpolarisation prinzipiell beleuchten, die mit dem Fieldcycling-Aufbau in Zukunft untersucht werden könnten.

5.1. Dynamische Hyperpolarisation mit Magnetfeld

5.1.1. Hyperpolarisation bei statischem Magnetfeld

Ein Polarisationsübertrag von NV-Zentren auf Kohlenstoffatome kann unter Ausnutzung des Level-Anticrossings des NV-Zentrums verursacht werden. Jacques et. al. untersuchen die Polarisation des Stickstoffatoms des NV-Zentrums bei einem entlang einer kristallographischen $\langle 111 \rangle$ -Achse ausgerichteten Magnetfeld von 51mT, also am Punkt des Level-Anticrossings im angeregten Zustand [47]. Das untersuchte Spinsystem ist der Kernspin $\frac{1}{2}$ des ^{15}N -Kerns, der aufgrund von Hyperfeinkopplung an den elektronischen Spin 1 des NV-Zentrums gekoppelt ist. Durch die Zustandsmischung am Level-Anticrossing wird nach dem Prinzip, das in Kapitel 3.2 erklärt wurde, ein nuklearer Spinflip möglich: Die Populationen der elektronischen Spins oszillieren. Durch die Hyperfeinkopplung an die Stickstoffkerne kann diese Oszillation zu einem Flip des nuklearen Spins führen. Zum Zeitpunkt der elektronischen Abregung in den Grundzustand gibt es also gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich der nukleare Spin in einem anderen Zustand befindet, als zu Beginn. Speziell verringert sich durch Flips die Population des $+\frac{1}{2}$ -Zustands zugunsten des $-\frac{1}{2}$ - Zustands und polarisiert so die Stickstoffkerne. Wang et. al. haben auch die Polarisation von Kohlenstoffatomen in der direkten Umgebung des NV-Zentrums nach dem gleichen Prinzip nachgewiesen [48]. Dieser Mechanismus führt nur zu einer Polarisation von Kernen in unmittelbarer Nähe des Stickstoffdefekts. Die Messung der Polarisation erfolgt entsprechend über die Methode der Optical Detected Magnetic Resonance (ODMR), die räumlich aufgelöste Messungen von Polarisation ermöglicht. Allerdings wurde im selben Magnetfeldbereich auch eine räumlich ausgedehnte Polarisation der ^{13}C -Kerne mit Hilfe von Field-Cycling-NMR nachgewiesen [49] (siehe Abbildung 5.1). Dieser liegt ein anderer Mechanismus zu Grunde [10].

Wunderlich et. al. führen die räumlich ausgedehnte Polarisation der Kohlenstoffatome auf eine Kreuzpolarisation zurück. An dem Prozess sind zwei Spinsysteme beteiligt: der elektronische Spin eines NV-Zentrums, der schwach an einen ^{13}C -Spin gekoppelt ist, und der elektronische Spin eines P1-Zentrums, gekoppelt mit dem Kernspin desselben Zentrums, in diesem Fall ein ^{14}N -Kern. Entsprechend können die Eigenfunktionen folgendermaßen dargestellt werden:

$$\psi_{\text{NV}} = |S^{\text{NV}}, I^{\text{C}}\rangle \quad (5.1)$$

$$\psi_{\text{P1}} = |S^{\text{P1}}, I^{\text{N}}\rangle \quad (5.2)$$

Das Magnetfeld ist auch in diesem Experiment entlang einer Diamantachse ausgerichtet. Die Hyperfeinkopplung zwischen Stickstoffkern und Elektronenspin ist anisotrop, der Kopplungsparameter A nimmt entsprechend je nach Orientierung der Hyperfeinkopplung einen anderen Wert an: Für die P1-Zentren, die entlang des Magnetfelds orientiert sind, gilt ein Hyperfeinparameter von $A^O = 114\text{MHz}$. Die nicht entlang des Magnetfelds orientierten P1-Zentren sind, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, entlang der drei anderen tetradrischen Gitterachsen ausgerichtet, also jeweils um $70,5^\circ$ gegen das Feld verkippt. Das ergibt für den Hyperfeinkopplungsparameter einen Wert von $A^{NO} = 81\text{MHz}$. Da die vier möglichen Orientierungen im Kristallgitter gleich häufig vorkommen, überwiegt die nicht entlang des Feldes orientierte Kopplung in einem Verhältnis von 3 : 1. Die Hamiltonoperatoren sind also Folgende:

$$\hat{\mathcal{H}}^{\text{NV}} = D (S_z^{\text{NV}})^2 + \gamma^e B S_z^{\text{NV}} + A^{\text{NV}} \vec{S}_z^{\text{NV}} \vec{I}^{\text{C}} \quad (5.3)$$

$$\hat{\mathcal{H}}^{\text{P1}} = \gamma^e B S_z^{\text{P1}} + A^{O,NO} \vec{S}^{\text{P1}} \vec{I}^{\text{N}}. \quad (5.4)$$

γ^e ist das gyromagnetische Verhältnis eines freien Elektrons: 28.03MHzmT^{-1} .

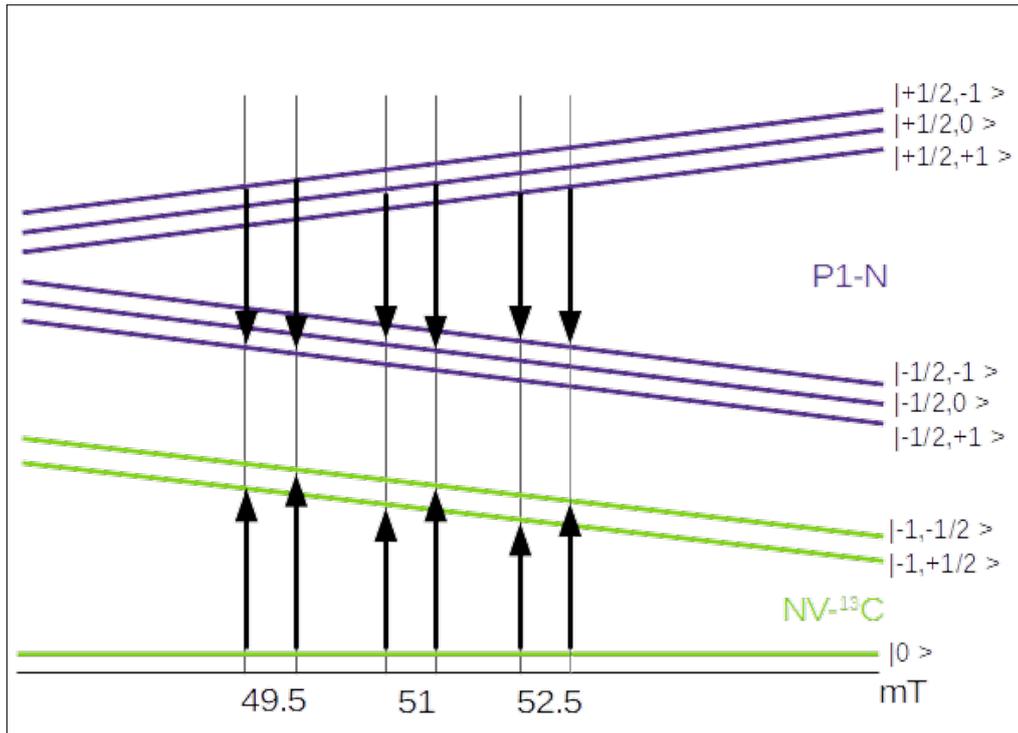


Abbildung 5.2.: Energieniveaus des $\text{NV-}^{13}\text{C}$ -Systems und des P1-N-Systems. Die Pfeile zeigen die Magnetfelder an, an denen die Hartmann-Hahn-Bedingung erfüllt ist. Nach [10]

Bei einem Hyperpolarisationsfeld von ungefähr 51mT sind die Aufspaltungen zwischen den Eigenzuständen $|0, I^C\rangle$ und $|-1, I^C\rangle$ im NV-System ($\omega_{NV} + \omega_C$) und zwischen $|-\frac{1}{2}, I^N\rangle$ und $|+\frac{1}{2}, I^N\rangle$ (ω_{P1}) gleich groß. Die Orientierung der Kernspins, für die das zutrifft, hängt vom genauen Wert des Feldes ab (siehe 5.2). Es gilt die Hartmann-Hahn-Bedingung $\omega_{NV} + \omega_C = \omega_{P1}$. Für eine Kreuzpolarisation muss aber wie in Kapitel 2.1.6 ausgeführt auch ein Unterschied in der Spintemperatur vorhanden sein. Obwohl diese Betrachtungen streng genommen nur für Zweiniveausysteme gelten, kann man dem hier betrachteten System Spintemperaturen zuordnen. Das NV-Zentrum ist nahezu vollständig im energieärmsten Zustand polarisiert. Das entspricht einer sehr niedrigen Spintemperatur ($T_{NV} \cong 0$). Wie in Kapitel 2.1.6 näher beschrieben, bedeuten null Grad nicht zwangsläufig, eine ausschließliche Besetzung des energieärmsten Zustands, sondern lediglich die Besetzung von nur einem Zustand, unabhängig von der Energie. Die Tatsache, dass in diesem Fall der energieärmste Zustand besetzt ist, also ein Randzustand, lässt aber die Darstellung durch die Boltzmannverteilung zu und ist deshalb ein Kriterium für die Anwendbarkeit des Modells. Die Spintemperatur des P1-Systems kann als sehr hoch angenommen werden, da es sich im thermischen Gleichgewicht befindet, also sehr nahe an der Gleichbesetzung aller Niveaus. Diese Gleichbesetzung entspräche einer Spintemperatur von unendlich. Der große Temperaturunterschied führt zu einem Polarisationsaustausch der beiden Systeme. Durch die ständige Einstrahlung von grünem Laser bleibt das NV-System trotz des Polarisationsübertrags kalt. Die Spins polarisieren sich immer wieder neu.

Der Übertrag der Polarisation erfolgt durch die Dipolkopplung der ^{13}C -Spins und die dadurch entstehende Spindiffusion der schwach gekoppelten Spins.

5.1.2. Polarisation bei zeitlich veränderlichem Magnetfeld

Pagliari et. al. zeigen, dass das obige Experiment mit statischem Magnetfeld prinzipiell auch bei einer nicht parallelen Ausrichtung der $\langle 111 \rangle$ -Diamantachsen zum Feld funktioniert [50]. Allerdings vergrößert eine Verkippung des Diamants die benötigte Feldstärke, eine Tatsache, die sich leicht über Vektoraddition erklären lässt. Der Anteil des Feldes in Richtung der Diamantachse muss ungefähr 51mT betragen, entsprechend muss bei einer Verkippung das Gesamtfeld größer sein. Mit anderen Worten vergrößert sich das Feld, das für eine Gleichheit der Zeemanaufspaltung zwischen den Niveaus des NV-Zentrums und des P1-Zentrums benötigt wird.

Henshaw et. al. tragen diesem Verhalten Rechnung, indem sie kein statisches Magnetfeld benutzen, sondern die Feldstärke in einem Bereich von 6mT um 51mT variieren, bei gleich-

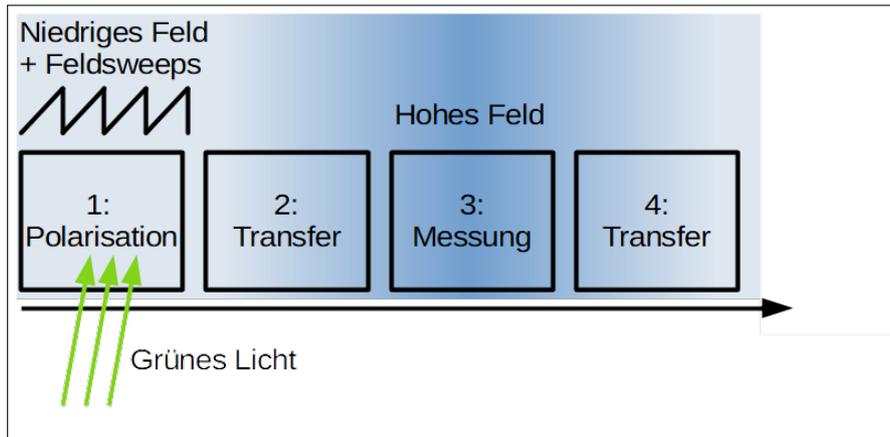


Abbildung 5.3.: Field Cycling mit Magnetfeldsweeps in einem Feldbereich

zeitiger Einstrahlung von grünem Laser (siehe Abbildung 5.3. Durch die Variation des Magnetfelds wird Hyperpolarisation der ^{13}C -Kerne durch einen anderen Mechanismus aufgebaut als bei einem statischen Feld. Das betrachtete System besteht wieder aus einem NV-Zentrum, einem P1-Zentrum und einem ^{13}C -Kern. NV- und P1-Zentrum sind dipolgekoppelt und der Kohlenstoffkern ist ebenfalls dipol an das NV-Zentrum oder das P1-Zentrum gekoppelt. Die Spineigenzustände hängen von drei Quantenzahlen ab:

$$\psi = |S_{\text{NV}}, S_{\text{P1}}, I_{\text{C}}\rangle \quad (5.5)$$

Die Gleichheit der Energieaufspaltung der beiden Punktdefekte führt zu einem Level-Anticrossing zwischen den Zuständen $|-1, -\frac{1}{2}, I_{\text{C}}\rangle$ und $|0, +\frac{1}{2}, I_{\text{C}}\rangle$. Es gibt also vier diabatische Zustände: $|\alpha\rangle = |0, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$, $|\beta\rangle = |0, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$, $|\gamma\rangle = |-1, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ und $|\delta\rangle = |-1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ (siehe 5.4. Diese mischen sich in der Nähe des Level-Anticrossings. Wenn das Level-Anticrossing überschritten wird, ist nach dem Prinzip, das in Kapitel 3.2 beschrieben wurde, ein Übergang des betrachteten Systems in einen anderen Zustand mit der Landau-Zener-Wahrscheinlichkeit möglich. Diese Übergänge verursachen Flips der ^{13}C -Spins und bewirken so eine Polarisation des Kohlenstoffs. Die beiden Energieniveaus der adiabatischen Zustände, die aus einer Mischung der diabatischen Zustände $|\beta\rangle$ und $|\gamma\rangle$ bestehen, haben die geringste Energiedifferenz. Deshalb ist für diese die Übergangswahrscheinlichkeit am größten. Das Magnetfeld wird nicht nur einmal über den betreffenden Bereich variiert, sondern häufig hintereinander. Bei jedem Durchlauf erhöht sich der Grad der Polarisation. Übergänge zwischen anderen Energieniveaus haben entgegengesetzte Spinflips zur Folge, wirken also einer Polarisation entgegen. Entsprechend ist die richtige Variationsgeschwindigkeit wichtig für einen effizienten Polarisationsaufbau. Bei zu geringen Geschwindigkeiten bleiben die Zustandsänderungen

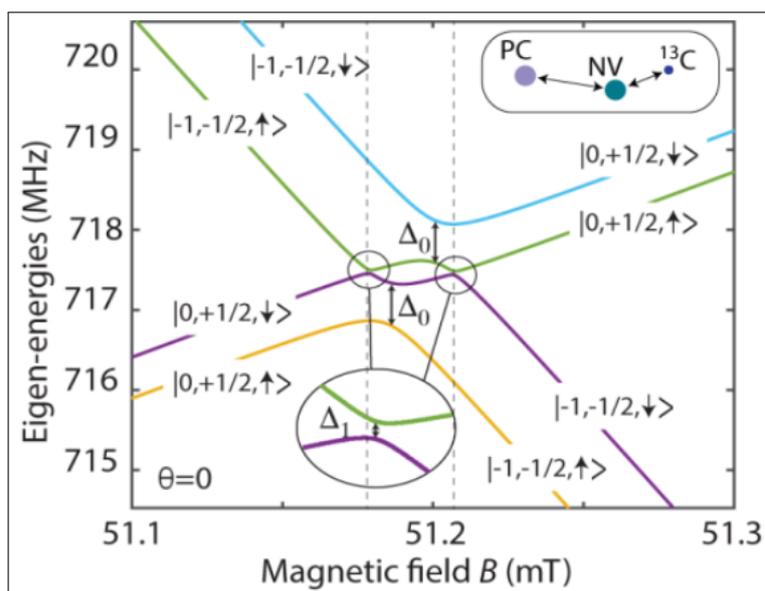


Abbildung 5.4.: Level-Anticrossings in der Nähe von 51 mT [51]. Die Kohlenstoffspins werden im Gegensatz zum Text in dieser Grafik mit den Symbolen \uparrow und \downarrow dargestellt.

adiabatisch und bringen keine Polarisation mit sich. Bei zu hohen Geschwindigkeiten werden die Wahrscheinlichkeiten für andere Übergänge als die zwischen $|\beta\rangle$ und $|\gamma\rangle$ groß genug, um einem Polarisationsaufbau entgegenzuwirken. Nicht nur der Betrag der Variationsgeschwindigkeit hat einen Einfluss auf die Polarisation, sondern auch deren Richtung. Wenn die Richtung umgekehrt wird, finden auch die Übergänge umgekehrt statt und resultieren in einer Polarisation mit entgegengesetztem Vorzeichen. Wie oben erwähnt, ist diese Methode der Hyperpolarisation nicht richtungsempfindlich. Das liegt daran, dass ein ganzer Magnetfeldbereich durchschritten wird. Dabei wird nicht nur die Level-Anticrossing-Feldstärke für einen entlang des Magnetfelds ausgerichteten Diamanten überschritten, sondern auch die Feldstärken für gegen das Magnetfeld verkippte Kristalle.

5.2. Polarisation mit Mikrowellenfeldern

Analog zum vorigen Abschnitt werden hier Methoden zur Polarisation bei der Einstrahlung eines Mikrowellenfeldes mit unveränderlicher Frequenz und eines Feldes mit sich periodisch ändernder Frequenz besprochen. Ein Mikrowellengenerator und die entsprechende Antenne sind zwar im aktuellen Aufbau noch nicht vorhanden, wären aber leicht nachzurüsten.

5.2.1. Polarisation mit Mikrowellenstrahlung unveränderlicher Frequenz

Alvarez et. al. beschreiben Polarisation mit Hilfe eines Mikrowellenfelds [11]. Die Energieunterschiede von unterschiedlichen Spinzuständen eines elektronischen Spinsystems in Zeemanaufspaltung haben den Frequenzbereich von Mikrowellenstrahlung [52]. Daraus folgt, dass mit Mikrowellen in einer resonanten Frequenz eine Oszillation zwischen den Eigenzuständen angeregt wird, analog zur Wirkung einer resonanten Radiofrequenz bei einem Kernspin. So beträgt die Nullfeldaufspaltung des NV-Zentrums im Grundzustand 2,87 GHz. Durch Einstrahlung eines Mikrowellenfelds dieser Frequenz würden periodische Übergänge vom $S = 0$ -Zustand in den $S = \pm 1$ -Zustand und wieder zurück induziert werden.

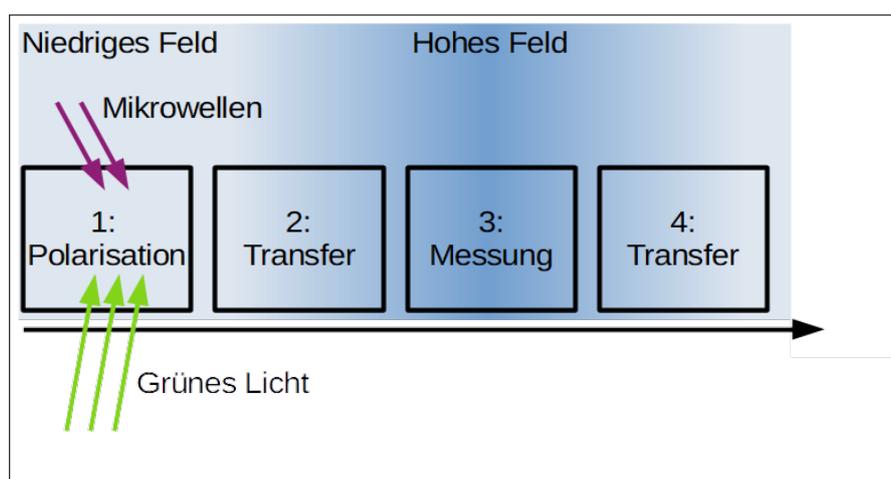


Abbildung 5.5.: Field Cycling mit Mikrowellenstrahlung

Das hier betrachtete System besteht aus einem NV-Zentrum im Grundzustand, an das ein Kohlenstoffkern durch Hyperfeinkopplung gekoppelt ist. Die Energiezustände der einzelnen Spinniveaus werden durch ein niedriges Magnetfeld aufgespalten. Die Hyperfeinkopplung führt zu einer Aufspaltung der einzelnen NV-Zeemanniveaus. Bei Spin-1-Systemen hat die Hyperfeinkopplung die Besonderheit, dass sie unterschiedliche Werte annimmt und andere Polarisationsachsen hat, abhängig von der Spinquantenzahl. So ist die Aufspaltung Δ des $S = -1$ - und des $S = +1$ -Niveaus größer als die Aufspaltung δ des $S = 0$ -Niveaus. Die Erläuterungen hier werden auf das $S = 0$ - und das $S = -1$ -Niveau beschränkt. Die vier Eigenzustände $|S, I\rangle$ sind dann $|0, \beta \downarrow\rangle$, $|0, \beta \uparrow\rangle$, $|-1, \alpha \uparrow\rangle$ und $|-1, \alpha \downarrow\rangle$ in aufsteigender energetischer Reihenfolge. α und β symbolisieren hier die unterschiedlichen Quantisierungsachsen.

Das NV-Zentrum wird optisch in den $S = 0$ -Zustand polarisiert. Dann folgt die Einstrahlung von Mikrowellen, resonant mit dem Übergang zwischen den beiden Niveaus $|0, \beta \uparrow\rangle$ und

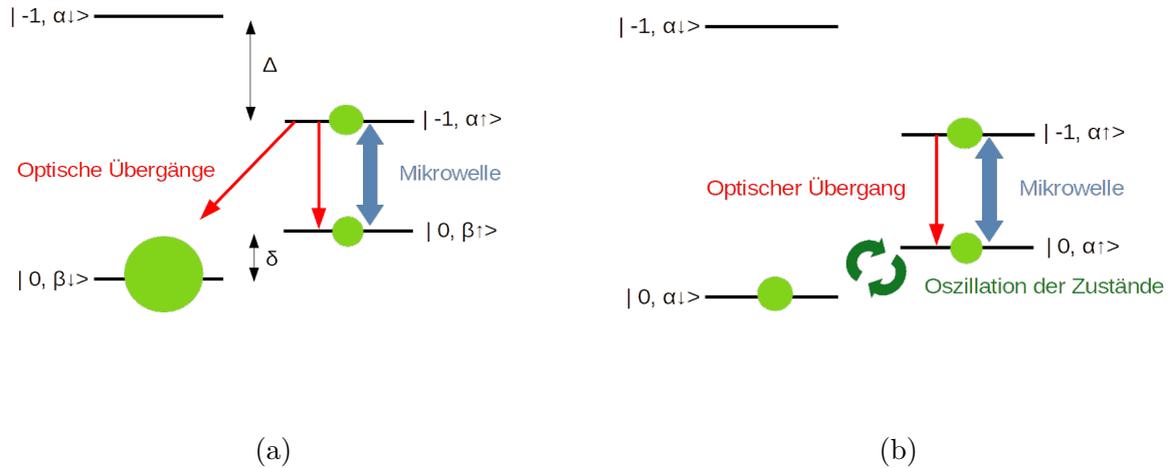


Abbildung 5.6.: Polarisation bei Einstrahlung von Mikrowellen, (a) bei einer Intensität kleiner als δ und (b) bei einer Intensität größer als δ . Rote Pfeile sind die optischen Übergänge, der blaue Doppelpfeil die durch Mikrowellenstrahlung verursachten. Die grünen Kreise stellen die relativen Populationen dar. Die Oszillationen zwischen den beiden Energieniveaus des Grundzustands sind durch dunkelgrüne Pfeile gekennzeichnet. Nach [11].

$| -1, \alpha \uparrow \rangle$. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden, bei denen andere Polarisationsmechanismen zu Tage treten. Wenn die Intensität, also die Amplitude der Mikrowellenstrahlung kleiner ist als die Aufspaltung der beiden $S = 0$ -Niveaus, oszilliert das Spinsystem zwischen den beiden resonanten Zuständen. Durch die zusätzliche andauernde Bestrahlung mit grünem Licht kann es gleichzeitig passieren, dass das NV-Zentrum vom Grundzustand in den angeregten Zustand gepumpt werden kann. Von dort gibt es eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den Zustand $| -1, \alpha \uparrow \rangle$, über den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Mechanismus, in den $S = 0$ -Zustand abzuregen. Dabei ist ein nuklearer Spinflip möglich, das heißt die Abregung in den Zustand $| 0, \beta \downarrow \rangle$. Dieser Zustand ist stabil und nicht resonant mit dem Mikrowellenfeld. Dieses Zusammenspiel führt zu einer Polarisation in den Zustand $| 0, \beta \downarrow \rangle$ (siehe 5.6). Diese Art der Polarisation ist auch mit einer anderen Mikrowellenfrequenz möglich, die resonant ist mit dem Übergang zwischen Zustand $| 0, \beta \downarrow \rangle$ und $| -1, \alpha \uparrow \rangle$.

Wenn die Intensität der Mikrowellenstrahlung größer ist als δ , aber kleiner als Δ , mischen sich die beiden $S = 0$ -Zustände und gehen periodisch ineinander über. Gleichzeitig können die Zustände mit $| \uparrow \rangle$ -Ausrichtung immer noch vom Mikrowellenfeld vom $S = 0$ - in $S = -1$ -Zustand gebracht werden. Das führt zu einer Polarisation entlang der Richtung $\alpha \uparrow$ (siehe 5.6). Ähnlich der Polarisationsmethode mit statischem Magnetfeld ist hier das benötigte Mikrowellenfeld von der Ausrichtung der Probe abhängig.

Die Messung der Polarisation erfolgt wieder im hohen NMR-Magnetfeld (siehe Abbildung 5.5).

5.2.2. Polarisation mit zeitlich veränderlichen Mikrowellenfrequenzen

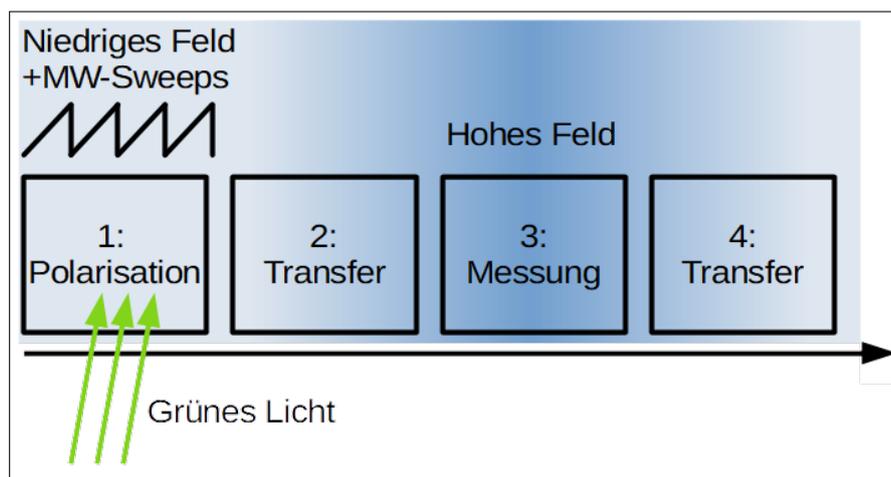


Abbildung 5.7.: Field Cycling mit Mikrowellensweeps

Wieder analog zur Polarisation bei zeitlich veränderlichem Magnetfeld, kann man durch das Überstreichen eines Frequenzbereichs die Resonanzfrequenzen von unterschiedlich ausgerichteten Diamanten in einem Durchgang treffen. Mit dieser Methode gelang es Ajoy et. al. 2018, Diamantpulver zu polarisieren, also zufällig ausgerichtete Nanodiamanten [3]. Bei Hyperpolarisation wird neben der Bestrahlung mit Licht und dem Einschalten eines schwachen Magnetfeldes zwischen 1 und 30 mT ein Mikrowellenfeld eingestrahlt, das periodisch seine Frequenz in einem bestimmten Bereich ändert (siehe Abbildung 5.7). Betrachtet wird wieder die gleiche Untergruppe von Eigenzuständen eines Systems von NV-Zentrum und gekoppeltem ^{13}C -Spin, wie beim Mikrowellenfeld mit fester Frequenz: $|0, \beta \downarrow\rangle$, $|0, \beta \uparrow\rangle$, $|-1, \alpha \uparrow\rangle$ und $|-1, \alpha \downarrow\rangle$. Die Eigenenergieverläufe nehmen, abhängig von der Mikrowellenfrequenz die Form von Level-Anticrossings an. Die genaue Position des Level-Anticrossings hängt von der Orientierung des NV-Zentrums im Magnetfeld ab. Beim Überschreiten der vielen orientierungsabhängigen Level-Anticrossings gibt es eine Landau-Zener-Wahrscheinlichkeit für den Übergang in einen anderen Zustand. Das führt nach häufigem Überschreiten durch eine periodische Frequenzänderung zu einer starken Polarisation.

6. Versuchsaufbau

6.1. Beschreibung des Versuchsablaufs

NMR-Experimente zur dynamischen Hyperpolarisation von Diamant beinhalten immer den Transfer der Probe zwischen einem Bereich mit niedrigem und einem Bereich mit hohem Magnetfeld. In einem niedrigen Magnetfeld definierter Größe findet mit Hilfe von Bestrahlung mit einem 532 nm-Laser die Hyperpolarisation statt. Diese wird dann im NMR-Spektroskop bei einer viel höheren Feldstärke gemessen.

Damit die Messung nur wenig durch Relaxation der Hyperpolarisation verfälscht wird, muss zwischen deren Erzeugung und ihrer Messung möglichst wenig Zeit vergehen, das heißt, der Transfer muss möglichst schnell sein. Gleichzeitig ist eine hohe örtliche Genauigkeit gefordert, um die Reproduzierbarkeit des Experiments zu gewährleisten und bei einer Mittelung über mehrere Messungen die Unsicherheit klein zu halten.

Ein Transfermechanismus existiert bereits und wurde in vergangenen Experimenten ausgiebig erprobt. Die Bewegung wird dort pneumatisch gesteuert [53]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Aufbau erneuert. Die Änderungen beinhalten eine neue räumliche Anordnung, die Umstellung von einem pneumatischen Aktuator auf ein Fließband und eine Neukonstruktion des Messkopfs sowie des Niederfeldbereichs.

Im Folgenden wird sowohl die alte als auch die neue Konstruktion detaillierter beschrieben.

6.2. Vorheriger Aufbau

Beim NMR-Magneten handelt es sich um eine 300-MHz-Spule der Firma Bruker, das entspricht einem Feld von etwa sieben Tesla. Für die Messungen wird ein tecmag Apollo Spektrometer verwendet. Sowohl die Spule, als auch das Spektrometer werden für den neuen Versuchsaufbau übernommen. Die Niederfeldeinheit mit Spulen und Laser befindet sich zentrisch über dem Bohrloch des Kryostaten der NMR-Spulen, sodass die Probe durch auf- und abwärtsfahren des Transfermechanismus vom Zentrum des niedrigen Magnetfelds zum Messkopf gebracht werden kann.

Die Probe ist mit Natronwasserglas auf einem Keramikstab festgeklebt. Natronwasserglas ist kohlenstofffrei und verfälscht deshalb im Gegensatz zu Kunststoffklebern nicht die Messungen. Der Keramikstab ist an einem Schlitten aus Aluminium befestigt.

Der Aluminiumschlitten wird bei der Niederfeldeinheit durch Bolzen gehalten und kann von einem pneumatischen Kolben bewegt werden. Bei einer Betätigung des Kolbens klinkt der Schlitten aus und fällt so auf einen Anschlag am Probenkopf, dass die Probe sich direkt zwischen den HF-Helmholtzspulen befindet. Der Fall des Schlittens wird lediglich durch induzierte Wirbelströme im großen Magnetfeld gebremst. Zur Rückführung des Schlittens wird Druckluft in den Probenkopf eingeleitet. Der entstehende Überdruck befördert den Schlitten nach oben. Anlass für eine Überarbeitung des Aufbaus sind Probleme bei Messreihen mit vielen Wiederholungen. In der Theorie sollten diese automatisch gesteuert ohne regelmäßige Betreuung stattfinden. Praktisch ergaben sich Probleme mit der Befestigung der Probe. Diese löste sich manchmal von der Halterung und musste von Hand neu befestigt werden. Wie in den folgenden Absätzen eingehender beschrieben wird, soll dieses Problem einerseits durch eine etwas veränderte Befestigung der Probe mit seitlichen Haltebacken und andererseits durch ein in der Geschwindigkeit genauer steuerbares Transfersystem, das eine erschütterungsfreiere Bewegung der Probe ermöglichen soll, vermieden werden. Ein weiterer Vorteil des neuen Transfersystems ist die Möglichkeit, Zwischenpositionen anzusteuern. Dadurch kann in Zukunft der Einfluss unterschiedlicher Magnetfelder auf die Depolarisation gemessen werden.

6.3. Neuer Aufbau

6.3.1. Überblick

Im neuen Aufbau sitzt die Niederfeldeinheit unterhalb des Kryostaten mittig unter der Kernbohrung. Sie besteht aus Audiospulen, die übereinandergestapelt sind, um ein homogenes, niedriges Magnetfeld zu erzeugen. Außerdem strahlt von unten der 532 nm-Laser in die Kernbohrung der Spulen.

Der Messkopf befindet sich am homogensten Punkt des Magnetfeldes der NMR-Spule. In ihm befindet sich eine RF-Spule in Sattelform, die zusammen mit zwei verstellbaren Kondensatoren für die Abstimmung von Frequenz und Impedanz einen Schwingkreis bildet.

Die Aufgabe des Probentransfers wird von einem Zahnriemenfließband übernommen. Dieses wird oberhalb des Kryostaten an diesem befestigt und ragt bis über den Messkopf in dessen Kernbohrung. Am Riemen ist ein Schlitten befestigt, auf den ein Stab montiert ist, an dessen

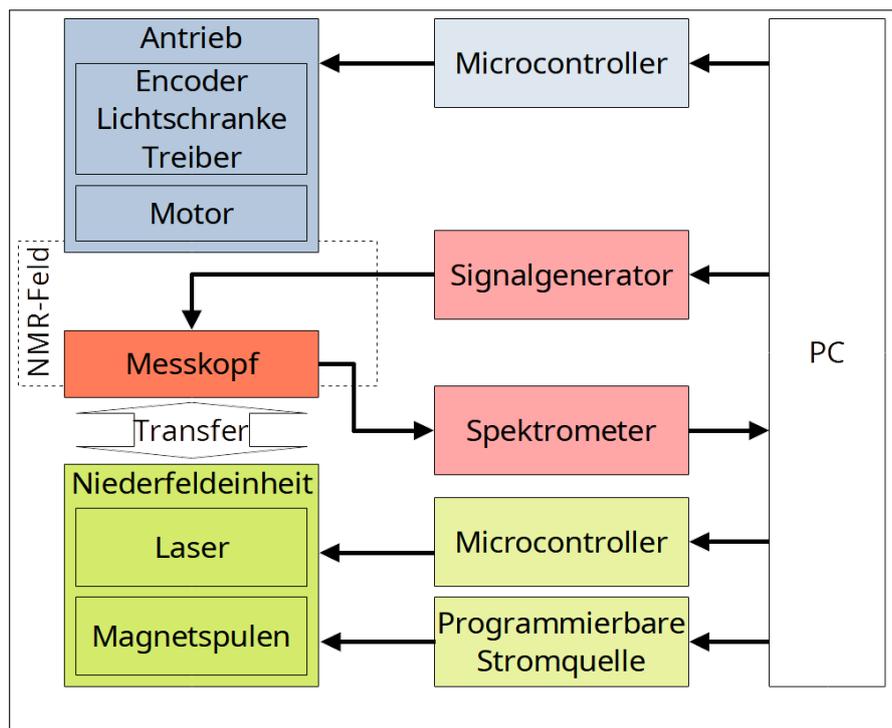


Abbildung 6.1.: Schematischer Aufbau. Ein Computer koordiniert die drei vier des Abschnitte des Versuchs: Die Polarisation bei niedrigem Feld, den Proben transfer durch das Fließband (zweimal pro Messung) und die NMR-Messung im hohen Magnetfeld

Spitze sich wiederum die Probe befindet.

Die Steuerung wird von einem selbstgeschriebenen Computerprogramm übernommen, das auf einem PC ausgeführt wird. Einen Überblick über die Signalwege bietet Abbildung 6.1.

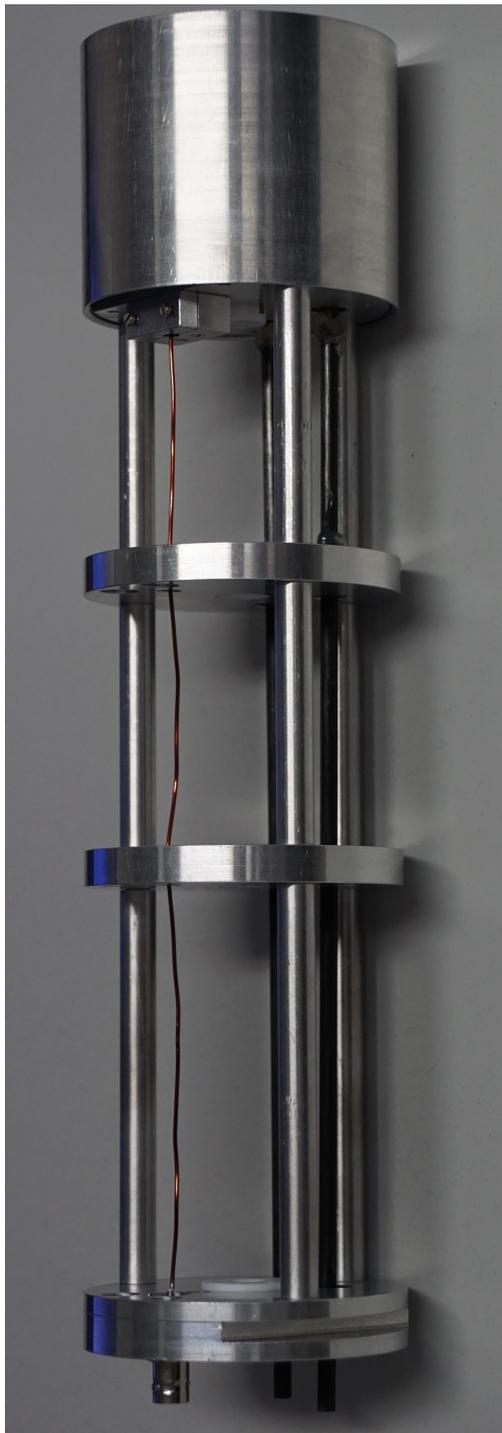
6.3.2. NMR-Messkopf

Der Aufbau mit dem Messkopf lässt sich von unten in die Kernbohrung des Kryostaten einführen und an einer dafür angebrachten Bodenplatte direkt unterhalb des Kryostaten festklemmen. Oben auf dem Aufbau sitzt der eigentliche Messkopf mit Spule und dem restlichen Schwingkreis auf einer runden Aluminiumplatte (siehe Abbildung 6.2). Von dieser aus führt ein Draht an eine BNC-Buchse am unteren Ende des Messkopfs, an der ein Koaxialkabel vom Transcoupler aus angeschlossen werden kann. In Abständen von ungefähr zehn Zentimetern sind durch Stangen weitere runde Platten mit dem Messaufbau verbunden (siehe Abbildung 6.2). In ihnen sind trichterförmige Teflonführungen eingelassen, die den Stab mit dem Probenhalter auf dem Weg zur Niederfeldeinheit zentriert halten sollen. Der Schwingkreis zur Messung der Resonanzsignale ist von einer Aluminiumkappe abgedeckt, die elektrisches Rauschen abschirmt. Neben zwei einstellbaren Kondensatoren besteht der Schwingkreis aus einer Sattelspule mit einer Windung. Diese Geometrie erzeugt ein Magnetfeld, das den Spulenkern nicht ganz ausfüllt, sondern mehr oder weniger x-förmig Randbereiche des Spulenkerns ausspart [54]. Das Prinzip der Reziprozität besagt, dass das magnetische Feld, welches von einer Spule an einem bestimmten Punkt erzeugt wird, proportional zur Stärke des Resonanzsignals, das die Spule von diesem Ort auffangen kann, ist [55]. In anderen Worten entspricht die Geometrie des von einer Spule erzeugten Magnetfelds der des Messbereichs der Spule. Da die Probe den Spulenkern aufgrund von Form und Größe nicht ganz ausfüllt passt die geometrische Form des Spulefelds gut zur Probengeometrie. Die Sattelspule hat einen Öffnungswinkel von 126 Grad, den optimalen Wert für die vorliegende Spulen- und Probengröße [54]. Sie ist aus 1 mm starkem Draht gebogen und bleibt alleine durch die Lötkontakte mit Kondensator und Kabel in Position.

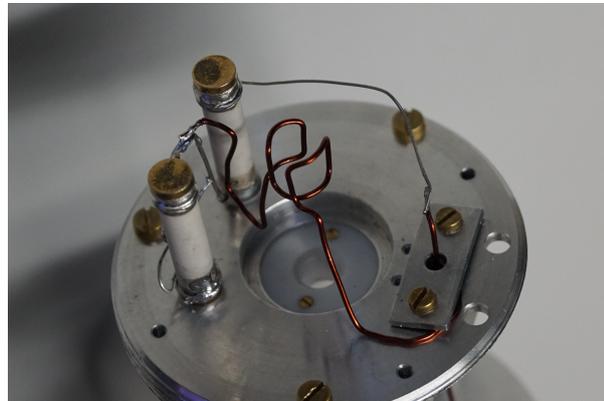
6.3.3. Niederfeldeinheit

Das niedrige Magnetfeld im Bereich von 50 mT wird durch zwei Spulen vom Typ LSIP 330 der Marke Monacor, die eine Induktivität von 3,3 mH haben, erzeugt. Diese sind übereinander auf eine Aluminiumplatte gestapelt und durch seitliche Stangen und einen Ring oben fixiert (siehe 6.2). Eine mittige runde Ausfräsung in der Bodenplatte hält die Spulen zentriert.

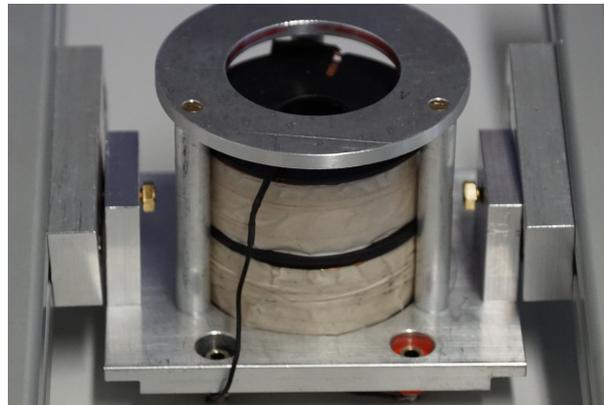
Die Laserfaser des 532 nm Lasers der Firma Photontec kann in die Bodenplatte eingeschraubt



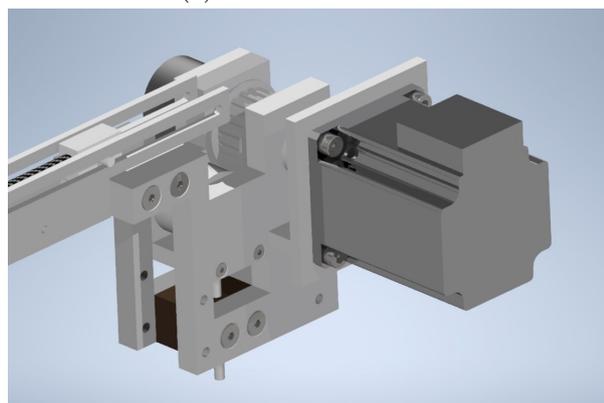
(a) Messkopf mit Kappe



(b) Schwingkreis mit Sattelspule



(c) Niederfeldeinheit



(d) Antrieb

Abbildung 6.2.: Bilder des Aufbaus. (a) Der Messkopf mit aufgeschraubter Alukappe, unter der sich der Schwingkreis verbirgt. (b) Foto des Schwingkreises mit Sattelspule. (c) Niederfeldeinheit mit zwei gestapelten Spulen. Die Laserfaser ist auf diesem Bild nicht zu sehen. (d) Nahaufnahme der Antriebseinheit mit Motor und Encoder. Aus Darstellungsgründen kann die Lichtschranke und er Zahnriemen nicht gezeigt werden.

werden. Einerseits kann mittels eines SMA905-Adapters die Faser direkt befestigt werden, eine zweite Möglichkeit ist die Verwendung eines Kollimators, der in die Bodenplatte geschraubt wird und in den die Faser eingekoppelt werden kann. Das bewirkt eine zusätzliche Bündelung des Lichts und damit eine Schmälerung des Kegels. Diese beiden Optionen können je nach Probengröße ausgewechselt werden. Der Kollimator ist von der Firma Thorlabs und erzeugt einen Strahldurchmesser von 2,1 mm.

Der Laser hat eine Wellenlänge von 532 nm und eine Leistung von 5 W. Die Austrittsfaser hat eine numerische Apertur von 0,22. Das entspricht einem maximalen Strahlöffnungswinkel von ungefähr 25 Grad.

Die Bodenplatte ist seitlich höhenverstellbar an Aluminiumprofilen befestigt, diese wiederum hängen an der Bodenplatte direkt unter dem Kryostaten, an dem auch der Messkopf befestigt ist. Durch das Ändern der Höhe kann man das Streufeld der sieben Tesla NMR-Spule, das abhängig vom Ort mehrere 10 mT beträgt, ausnutzen, um einen Teil zum niedrigen Magnetfeld beizutragen. So kann durch die Spulen ein kleinerer Strom fließen, wodurch eine geringere Erwärmung stattfindet und das Magnetfeld über längere Zeit konstant bleibt. Eventuelle Inhomogenitäten im Kern der Audiospulen können durch eine unterschiedliche Bestromung der beiden Spulen teilweise ausgeglichen werden.

6.3.4. Fließband

Im neuen Aufbau soll der Transfer der Probe mit Hilfe eines Fließbandes stattfinden (siehe Anhang B). Auch andere Transfersysteme im Bereich des Field-Cycling-NMR nutzen diese Technik [56] [14].

Ein großer Vorteil der motorgesteuerten Bewegung ist, dass sie im Gegensatz zur vorherigen Version programmierbar ist. Harte Anschläge werden durch Beschleunigung zu Beginn und Verzögerung zum Ende der Bewegung vermieden. Durch geringere Erschütterungen soll auch die Klebeverbindung zwischen Probe und Halter eine höhere Lebensdauer haben.

Vorteile gegenüber anderen Mechanismen sind die relativ niedrigen Kosten und die einfache Konstruktion. Das Fließband besteht aus einem Teil außerhalb des Kryostaten, an dem der Motor, der Motorencoder, die getriebene Rolle sowie eine der Umlenkrollen befestigt sind (siehe Abbildung 6.2). Dieser Teil ist an einer Platte festgeschraubt, die mit Hilfe von Abstandshaltern in der passenden Höhe über dem Kryostaten angebracht ist. Am unteren Ende ist ein mit Langlöchern versehenes Aluminium-U-Profil befestigt, an dessen Unterkante sich eine weitere Umlenkrolle befindet. Die Langlöcher ermöglichen eine Vorspannung des Riemens durch eine Veränderung des Abstands zwischen beiden Rollen.

Das Zahnriemenband ist 10 mm breit. Die Breite ist ein Kompromiss, da man für einen noch breiteren Riemen eine Spezialanfertigung für die kleine Umlenkrolle in der Bohrung benötigt hätte. Eine größere Breite verringert die Elastizität des Riemens und verkleinert damit auch das Nachschwingen nach dem Anhalten des Antriebs [57]. Das Material des Riemens ist Polyurethan mit einem Zugstrang aus Kevlar, das im Gegensatz zu den üblicheren Stahlzugsträngen nicht magnetisch ist.

Das getriebene Rad ist direkt an der Motorachse befestigt und hat einen Durchmesser von 30 mm. Dieser ist so gewählt, dass er zwar möglichst groß ist, aber trotzdem einen vollen Motorschritt in eine Fließbandbewegung von nur ungefähr einem halben Millimeter übersetzt. So kann noch, besonders im Mikroschrittbetrieb, eine hohe positionelle Genauigkeit gewährleistet werden. Am Ende des U-Profils aus Aluminium ist eine kleinere Umlenkrolle mit nur zwölf Zähnen befestigt. Beide Rollen sind aus Acetalharz, um Wirbelströme zu vermeiden und haben Bordscheiben für ein besseres Einlaufverhalten des Riemens. Eine dritte Rolle aus Aluminium liegt knapp unterhalb der getriebenen Rolle von außen am Riemen an. Sie sorgt dafür, dass der Riemen eng am U-Profil vorbei läuft und somit die Konstruktion in die Kernbohrung des Kryostaten passt. Außerdem ist die Rolle verstellbar, dadurch kann mit ihrer Hilfe die Riemenvorspannung feinjustiert werden. Ein zusätzlicher Vorteil der Rolle ist, dass sie durch die Umlenkung des Riemens den Einlaufkeil in die getriebene Rolle verkleinert und so einen ruhigeren, verschleißfreieren Betrieb ermöglicht [57]. Ihr Durchmesser ist mit 30 mm gerade groß genug, dass der Zahnriemen nicht zu stark gegen die Zahnrichtung gebogen wird [57].

Am Lasttrum des Riemens ist ein Kunststoffschlitten fest mit dem Riemen verklebt. Am Schlitten ist ein Rohr aus Kohlefaser mit Hilfe einer Madenschraube befestigt. Der Verzicht auf Metall verhindert, dass bei der Bewegung im Magnetfeld bremsende Wirbelströme erzeugt werden. Am unteren Ende des Rohrs ist ein Kunststoffstöpsel eingeklebt, mit dem der Probenhalter aus Macor¹ verschraubt ist. Das kohlenstofffreie Material verfälscht die Messung von Kohlenstoffspins nicht. Im Unterschied zum alten Aufbau hat die Spitze des Probenhalters ausgefräste Backen, die den Diamant einfassen und so die Klebefläche vergrößern. Auch das verlängert die Lebensdauer der Klebung.

Antrieb

Der verwendete Motor ist ein Schrittmotor des Typs 17HS24-1206S der Marke Stepperonline mit einem Haltemoment von 65Ncm. Schrittmotoren sind kostengünstig in der Anschaffung,

¹Eine Keramik, die sich spanend bearbeiten lässt. Laut Produktdatenblatt besteht sie aus 46% Siliziumoxid, 17 % Magnesiumoxid, 16 % Aluminiumoxid, 10 % Kalium, 7 % Boroxik und 4 % Fluor

relativ stark und haben eine hohe positionelle Genauigkeit. Der dazugehörige Treiber ist ebenfalls von der Marke Stepperonline und trägt die Bezeichnung D432C. Mit ihm sind sowohl Vollschritt- als auch Mikroschrittbetrieb möglich.

Die Steuerung des Motors erfolgt über einen entsprechend programmierten Arduino-Microcontroller. Als Referenzpunkt zur Initialisierung der Position ist eine Lichtschranke der Firma optec mit Infrarotdiode oben am Fließband angebracht. Der Schlitten verdunkelt diese beim Hochfahren. Der dadurch entstehende Referenzpunkt kann zur genauen Positionierung im Messkopf und in der höhenverstellbaren Niederfeldeinheit genutzt werden.

Die Position des Schlittens wird zusätzlich von einem optischen Drehgeber der Marke AVAGO mit einer Auflösung 500 Pulsen pro Umdrehung. Dieser verursacht, wenn seine Schrittzählung vom Soll abweicht, ein Notaus, um Schaden zu verhindern. Mit 500 Pulsen pro Umdrehung hat der Drehgeber eine niedrigere Auflösung, als der Motor im Mikroschrittbetrieb. Dennoch reicht die Genauigkeit aus, um die gewünschte Positionsgenauigkeit zu erreichen.

6.4. Testung und Kalibrierung

Um mit dem Fließband die Probe an einen bestimmten Ort zu bringen, muss man die Übersetzung von Motorschritten in Verfahrweg kennen. Diese lässt sich abschätzen durch die Formel

$$s = N * \frac{\pi D}{n}. \quad (6.1)$$

Hierbei ist s der Verfahrweg, D der Durchmesser und n die Auflösung des Motors in Schritte pro Umdrehung. Das ergibt für die verwendete Auflösung von 800 Schritten pro Umdrehung $s = 0,130N$. Da bei der Formel das tatsächliche Verhalten des Riemens nicht berücksichtigt wird, der nicht perfekt tangential in das getriebene Rad einläuft, reicht diese Abschätzung nicht aus und das Fließband muss kalibriert werden. Dazu fährt der Motor mehrmals eine festgelegte Anzahl von Schritten. Der jeweilige Verfahrweg jeweils von Hand gemessen. Bild 6.3 zeigt, dass die tatsächliche Übersetzung von Schritten in Verfahrweg kleiner ist als die Abschätzung. Die empirisch ermittelte Umrechnungsformel ist $s = 0,124N$ (siehe Abbildung 6.3). Ein Standardabweichung im Bereich von 10^{-4} deutet auf eine zufriedenstellende Genauigkeit der Messung hin, obwohl die Anzahl der Datenpunkte begrenzt war durch das Messinstrument, einen einfachen Messschieber.

In einem zweiten Schritt muss die Genauigkeit des Drehgebers überprüft werden. Die Programmierung des Microcontrollers sieht vor, dass der Drehgeber ein Überfahren der Ziel-

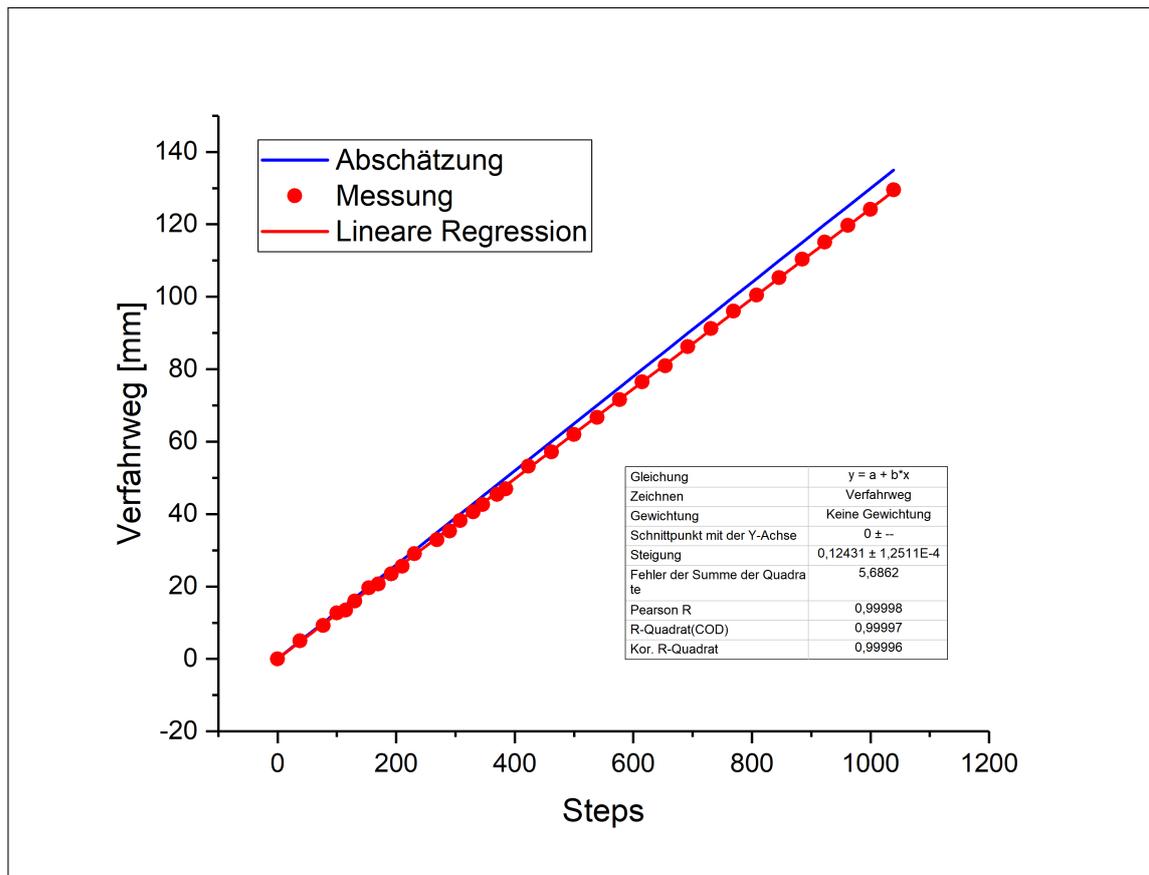


Abbildung 6.3.: Zuordnung von Motorschritten zu Verfahrweg. Die tatsächlich zurückgelegte Strecke ist kleiner als die Abschätzung.

position innerhalb einer gewissen Toleranz meldet und so für einen Notstop sorgt, um die Beschädigung der Probenbefestigung durch einen harten oberen Anschlag bzw. durch eine Kollision mit der Grundplatte der Niederfeldeinheit zu vermeiden. Die Auflösung des Drehgebers beträgt 500 Pulse pro Umdrehung. Bei der Auflösung des Motors von 800 Schritten pro Umdrehung würde man ein Verhältnis von 0,625 Drehgeberpulsen pro Motorschritt erwarten. In einer Messreihe fuhr der Motor jeweils vom gleichen Ausgangspunkt eine immer

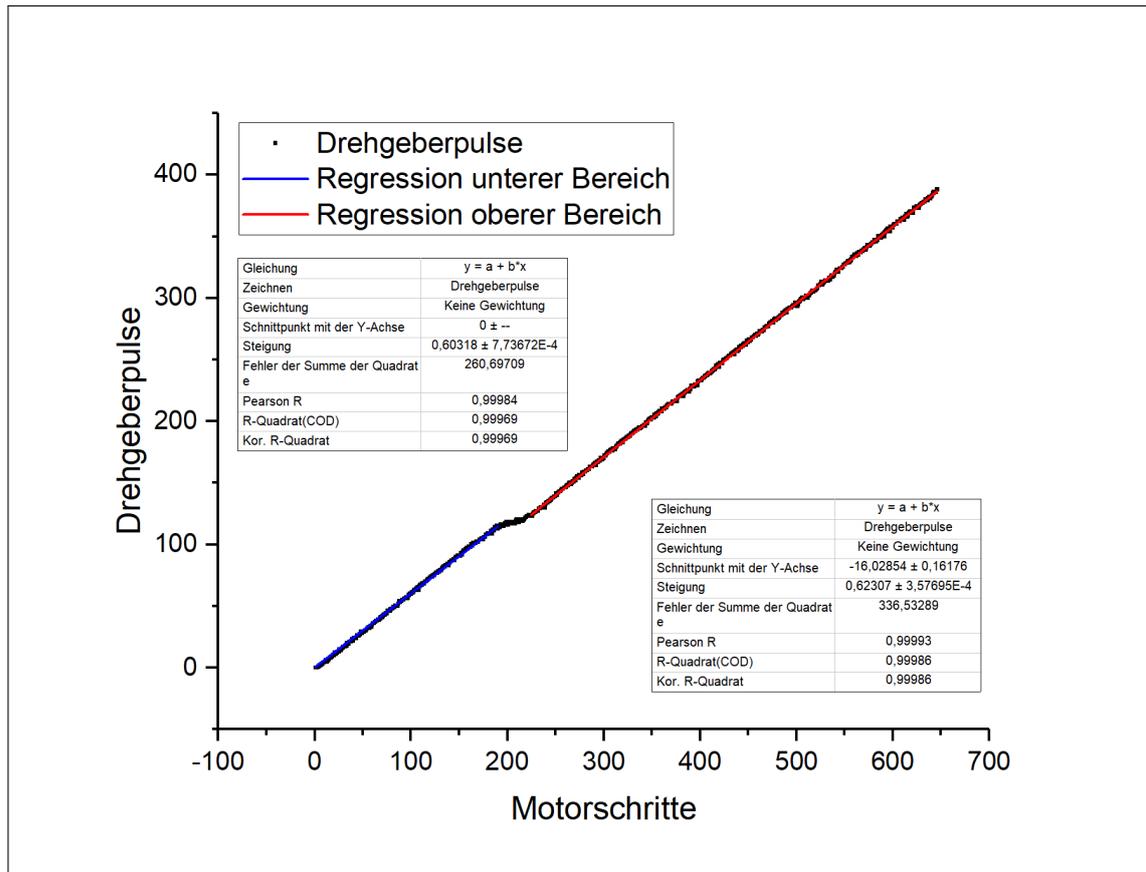


Abbildung 6.4.: Messung der Drehgeberpulse abhängig von den Motorschritten. An die beiden ausgedehnten linearen Bereiche wurden Regressionsgeraden angelegt.

höhere Anzahl von Schritten, dabei wurden die Drehgeberpulse bis zum jeweiligen Endpunkt aufgezeichnet (siehe Abbildung 6.4). Die Daten entsprechen nicht den Erwartungen. Zuerst fällt auf, dass der Graph nicht vollständig linear ist, in der Mitte gibt es einen Knick, und für einen Bereich hat der Graph eine geringere Steigung. Dieses Verhalten bestätigte sich zwar nicht in folgenden Messungen, aber auch die beiden anderen Bereiche des Graphen haben nicht die erwartete Steigung. Sie kommen zwar jeweils in der Nähe der 0,625, das reicht jedoch nicht für eine genaue Positionsrückmeldung. Entsprechend kann der Drehge-

ber lediglich eingesetzt werden, um bei groben Positionsfehlern einzugreifen und die Messung abzuberechnen.

Schrittmotoren können bei zu hoher Belastung, zu hohen Geschwindigkeiten oder Beschleunigungen oder bei einer Stromunterversorgung durch einen ungeeigneten Treiber oder ein Netzteil mit zu geringer Leistung Schritte verlieren. In so einem Fall arbeiten sie nicht mehr positionsgenau. Eine Lösung wäre ein geschlossenes Rückmeldesystem, bei dem die Position ständig durch den Drehgeber gemessen wird. So kann ein Schrittverlust erkannt und nachjustiert werden. Ein solcher Regelkreis braucht für Korrekturen immer Zeit, diese lässt sich nicht zuverlässig vorraussagen. Da die Zeit zwischen der Hyperpolarisation und der Messung das Messergebnis beeinflusst durch T_1 -Relaxation, darf sie nicht verändert werden. Aus diesem Grund ist ein geschlossener Regelkreis für die Anwendung ungeeignet. Daher wurde getestet, wie schnell das unter Laborbedingungen das Fließband positionsgenau fahren kann. Dazu wurde das Fließband in unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Beschleunigungen immer die gleiche Strecke gefahren und dabei wurde gemessen, ob es ab einer bestimmten Geschwindigkeit oder Beschleunigung Abweichungen in der Endposition gibt. Der maximale getestete Wert für die Bewegung von Niederfeldeinheit zu Messkopf war eine Beschleunigung von 30.000 Schritten pro Sekunde, was auf einem Fahrweg von 800 mm eine Höchstgeschwindigkeit von ungefähr 15.000 Schritten pro Sekunde bedeutet und eine Fahrzeit von ungefähr einer halben Sekunde. Bei diesen Werten waren keine Positionsfehler feststellbar und sie sind vergleichbar mit ähnlichen Aufbauten [3].

Um das gewünschte Magnetfeld der Niederfeldeinheit einstellen zu können, müssen auch die Spulen dort kalibriert werden. Das geschieht mit Hilfe eines Hallsensor, der am Ort des homogensten Feldes in der Spule angebracht wird. Um die Vermutung zu verifizieren, dass das homogenste Feld in der Spulenmitte ist, wurde bei moderater Stromstärke von 1,3 Ampere (Spannung 2 Volt) das Magnetfeld entlang der Achse des Spulenkerne gemessen (siehe Abbildung 6.5). Wie erwartet erreicht das Magnetfeld nach raschem Anstieg in den ersten Millimetern ein Plateau. Direkt in der Mitte der Spule sackt das Magnetfeld ein wenig ab. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass die beiden zusammengelöteten Spulen durch ihre Fassungen in einem Abstand von ungefähr zwei Millimetern übereinander liegen. Direkt in der Mitte der Konstruktion sind also für eine kurze Strecke keine Drahtwindungen. Die Kurve zeigt deutlich, dass der Feldgradient in der Mitte am schwächsten ist, dort also das homogenste Feld ist.

Der Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Stromstärke wird als linear angenommen, er lautet $B = 9,134I$ (siehe Abbildung 6.6)².

²Die Skalierung der Stromstärke in A und der Feldstärke in mT bieten sich an, wegen der Justierskala des

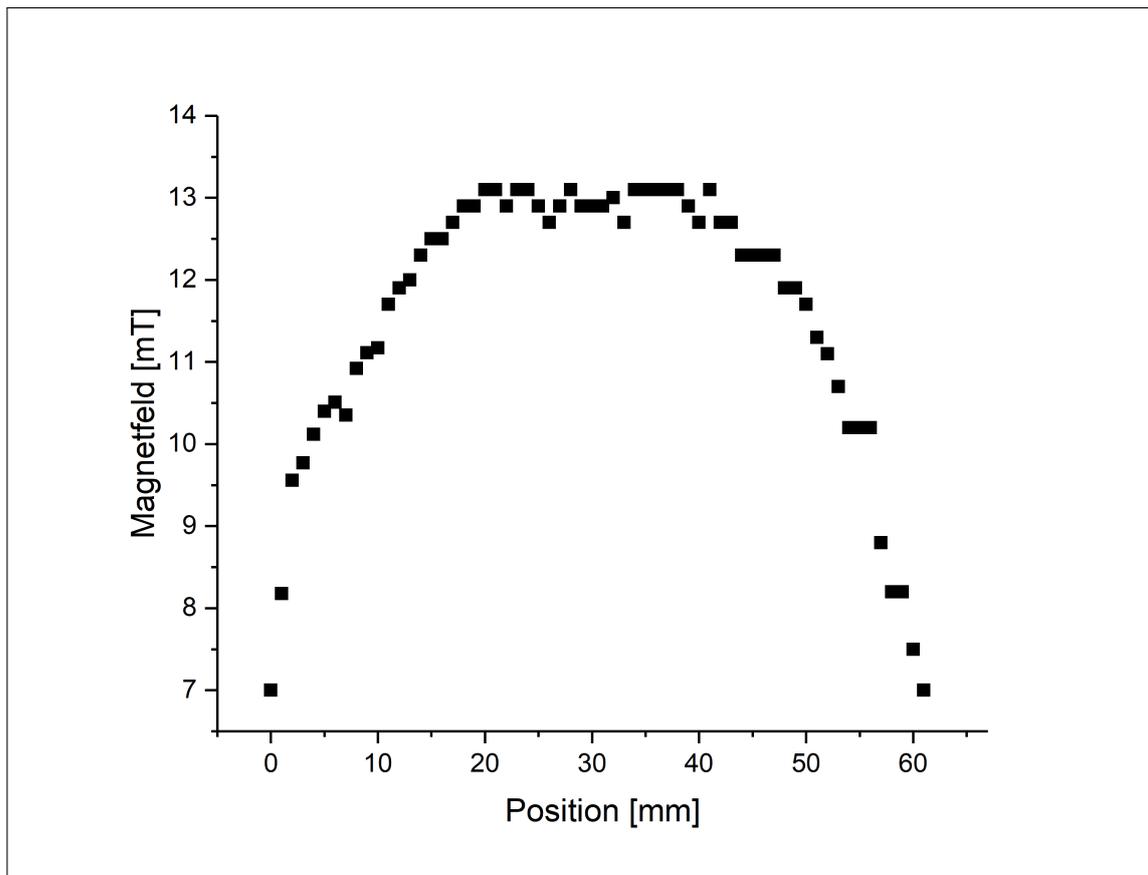


Abbildung 6.5.: Räumliche Verteilung des Magnetfelds entlang des Spulenkerns bei einer Stromstärke von 1,3 Ampere. Erster Messpunkt am Spulenende.

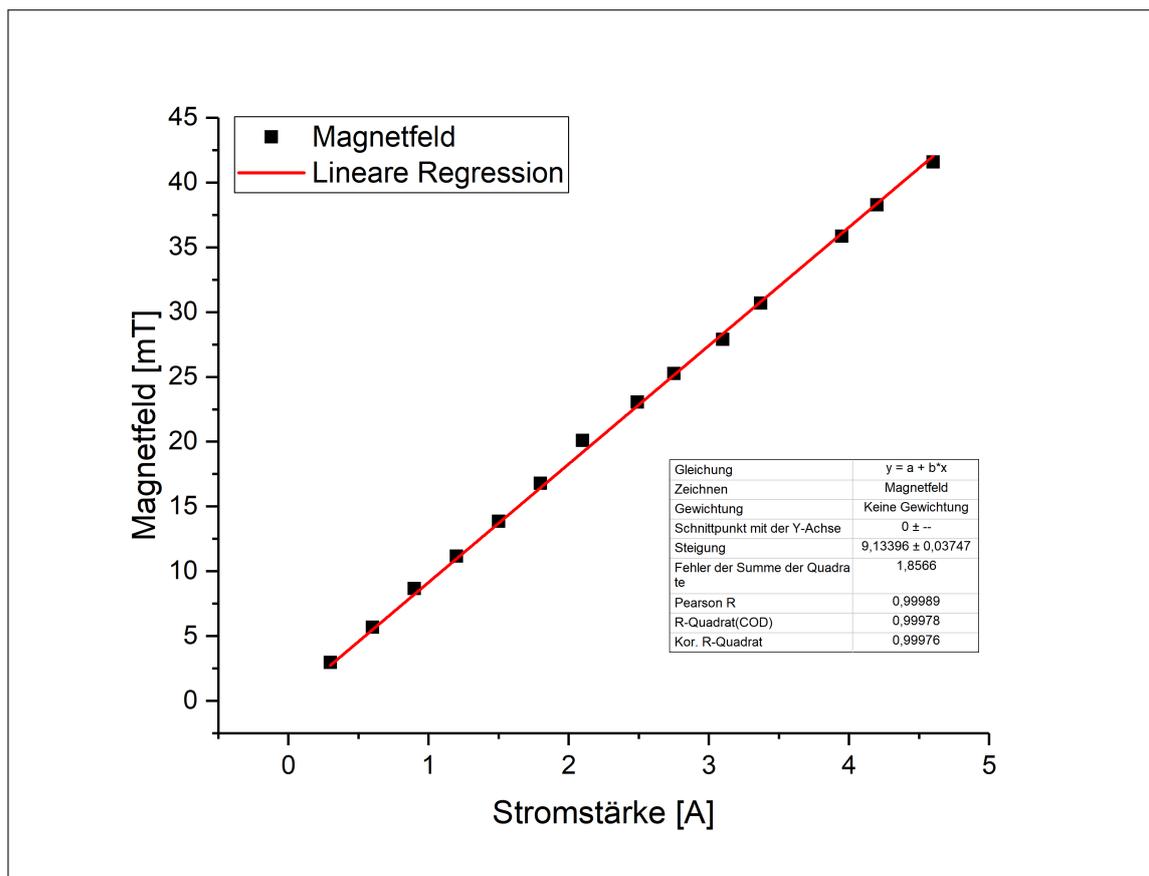


Abbildung 6.6.: Magnetfeld in der Spulenmitte abhängig von der Stromstärke.

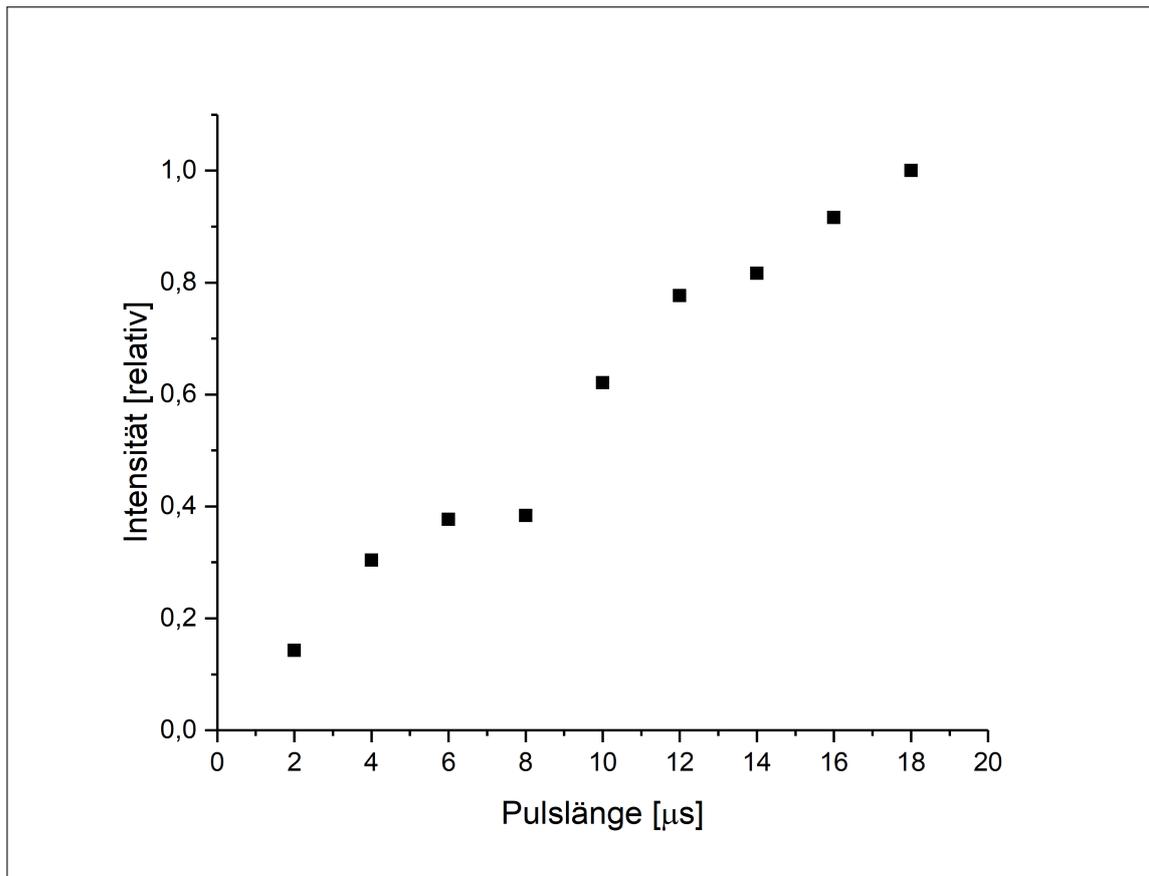


Abbildung 6.7.: Relative Intensität der NMR-Peaks bei verschiedenen Pulslängen.

Da der NMR-Magnet kaputt ging, war nur eine NMR-Messung möglich. Diese sollte zur Kalibrierung der optimalen Pulslänge dienen. Gemessen wurde Das Signal von ^{13}C in Ethanol. Da der Magnet während der Messung schon beschädigt war, lassen sich die gewonnenen Daten nicht mehr vollständig auswerten. Die entstehenden Inhomogenitäten im Feld sorgten bei der Messung für sehr kurze T_2^* -Zeiten im Bereich von 10^{-3} Sekunden. In Vergleichsmessungen mit dem früheren Aufbau war die Halbwertsbreiten der Peaks kleiner als 100Hz, was einer T_2^* -Zeit größer als 10^{-2} Sekunden entspricht. Außerdem stimmten die Phasen der NMR-Signale für unterschiedliche Pulslängen nicht mehr überein, was auch mit der Änderung des Magnetfeldes erklärt werden kann. Um zu zeigen, dass der Messkopf prinzipiell funktioniert, wurden die Intensitäten der Signale unabhängig von ihrer jeweiligen Phase miteinander verglichen und der erwartete Signalzuwachs festgestellt (siehe Abbildung 6.7). Daraus alleine lässt sich zwar die Funktionstüchtigkeit des Messkopfs ableiten, nicht aber seine Güte.

Netzteils und wegen der Größenordnung der erwünschten Magnetfelder.

7. Zusammenfassung

NMR ist eine experimentelle Methode, die zwar breite Anwendung in unterschiedlichen Forschungsfeldern findet, aber auch unter einer geringen Empfindlichkeit leidet, die viele Untersuchungen aufwändig macht oder sogar nicht ermöglicht. Dynamische Hyperpolarisation von Diamant ist eine Methode, die Empfindlichkeit der NMR-Messung durch eine erhöhte Polarisation von Kernen zu steigern, mit vielversprechenden Anwendungsgebieten, so wurden zum Beispiel schon erfolgreich dynamisch polarisierte Kontrastmittel getestet. Bei herkömmlichen Methoden zur dynamischen Hyperpolarisation werden hohe Felder und niedrige Temperaturen benötigt, was den Vorgang aufwändig macht. Optische Polarisation des NV-Zentrums eröffnet die Möglichkeit, den Kohlenstoff in Diamant bei niedrigen Feldern und bei Raumtemperatur zu polarisieren. Dafür nutzt die spezielle Eigenschaft des NV-Zentrums, eines Punktdefekts in Diamant, dessen elektronischer Spin durch die Einstrahlung von grünem Licht fast vollständig polarisiert werden kann. Der Übertrag der Polarisation des NV-Zentrums auf die Kohlenstoffkerne lässt sich dabei durch ein Magnetfeld oder Mikrowellenfelder realisieren. Für die Messung der Polarisation muss die hyperpolarisierte Probe dann in das hohe Feld eines NMR-Magneten gebracht werden. Diese experimentelle Abfolge erfordert ein spezielles Laborsetup mit einem Bereich, in dem die Probe mit Licht bestrahlt werden und den zur Polarisation nötigen Feldern ausgesetzt werden kann und einem Bereich mit hohem Magnetfeld in dem die NMR-Messung durchgeführt werden kann.

Der Transport zwischen den beiden Bereichen muss schnell und genau durch eine automatisches Transfersystem ausgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein solches Laborsetup aufgebaut, mit einem Niederfeldbereich zur Polarisation, einem Messkopf für NMR-Messungen und einem elektrisch betriebenen Fließband als Transportmechanismus. Der Niederfeldbereich besteht aus zwei Spulen, die sowohl ein konstantes als auch ein zeitlich variierendes Magnetfeld erzeugen und so die Ausnutzung verschiedener Hyperpolarisationsmechanismen ermöglichen. Außerdem kann man durch die Verstellbarkeit der Höhe die Entfernung der Niederfeldeinheit vom NMR-Magnete einstellen und so das Streufeld des 7 T-Magnetfelds mit nutzen, was eine geringere Stromstärke in den Spulen ermöglicht. Eine Laserfaser lässt sich von unten an die Platte der Niederfeldeinheit anbringen. Zur Nutzung

von Mikrowellen-basierten Methoden muss der Aufbau nachgerüstet werden. Es wurde die Homogenität des Magnetfelds bestätigt und abhängig von der Stromstärke kalibriert. Der Messkopf hat eine Spule in Sattelgeometrie. Seine Funktionstüchtigkeit wurde nachgewiesen. Auch das Fließband wurde für eine genaue Ansteuerung der jeweiligen Zielposition kalibriert und auf Genauigkeit überprüft. Eine ausreichende Performance wurde festgestellt. Insgesamt ist es gelungen ein einfaches und flexibles Transfersystem aufzubauen, das zwar für Experimente zur Hyperpolarisation gedacht ist, aber auch in anderen Forschungsfeldern Anwendung finden kann.

A. Der rotierende Rahmen

Für die Betrachtung von Spins, die mit der Larmorfrequenz ω rotieren, macht häufig die Betrachtung aus einem in der gleichen Frequenz rotierenden Bezugssystem Sinn, dem sogenannten rotierenden Rahmen [1]. Der Gedanke dahinter ist, dass der rotierende Spin in einem gleich schnell rotierenden Bezugssystem statisch wirkt. Im Laborbezugssystem kann man einen um die z-Achse rotierenden Spin mit Hilfe des Rotationsoperators $\hat{R}_z(\omega t) = \exp(i\omega \hat{I}_z)$ darstellen. Ein Spin, der sich zum Zeitpunkt $t = 0$ in der x-y-Ebene im Zustand $|\psi(0)\rangle$ befindet und um die z-Achse rotiert, ist nach der Zeit t im Zustand $|\psi(t)\rangle = \hat{R}_z(\omega t)|\psi\rangle$. Wenn die Bedingung, dass der rotierende Zustand, betrachtet im rotierenden Rahmen, statisch wirken soll, gilt, dann muss für die Transformation in den rotierenden Rahmen gelten:

$$|\psi \tilde{(t)}\rangle = \hat{R}_z(-\omega t)|\psi(t)\rangle. \quad (\text{A.1})$$

Allgemein kann dem Winkel ωt Gleichung A.1 eine Phase hinzugefügt werden, so wird $\omega t \rightarrow \Phi(t) = \omega t + \varphi$, und

$$|\psi \tilde{(t)}\rangle = \hat{R}_z(-\Phi(t))|\psi()\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Um die Auswirkungen der Koordinatentransformation auf den Hamiltonoperator herauszufinden, muss man die Schrödingergleichung auf die Zustände im rotierenden Rahmen anwenden. Man erhält den Hamiltonoperator für den rotierenden Rahmen:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{R}_z(-\omega t)\hat{\mathcal{H}}\hat{R}_z(\omega t) - \omega\hat{I}_z. \quad (\text{A.3})$$

Der Vorteil des rotierenden Rahmens wird deutlich, wenn man die Einstrahlung einer Radiofrequenz aus x-Richtung aus diesem Bezugssystem betrachtet. Im Laborbezugssystem ist der Hamiltonoperator, wie in Kapitel 2.1.4 erläutert:

$$\hat{\mathcal{H}}_{RF} = -\frac{1}{2}\gamma B_{RF} (\cos(\omega t + \phi)\hat{I}_x + \sin(\omega t + \phi)\hat{I}_y). \quad (\text{A.4})$$

Das Einsetzen in die Gleichung A.3 führt mit der Konvention, dass die Phase des rotierenden Rahmens $\varphi = \pi$ ist nach kurzer Rechnung auf

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}\gamma B_{RF}|\hat{R}_z(\phi) + \omega\hat{I}_z. \quad (\text{A.5})$$

Der resultierende Hamiltonoperator hängt nur noch von der Phase des Pulses ab, ist also nicht mehr zeitabhängig. Er gibt das Feld wieder, das ein rotierender Spin „sieht“.

B. CAD-Modell des Fließbands



Literatur

- [1] M. H. Levitt. *Spin dynamics: Basics of nuclear magnetic resonance*. Reprinted with corr. Chichester: Wiley, 2001. ISBN: 9780471489221.
- [2] Brian M. Dale, Mark A. Brown und Richard C. Semelka. *MRI basic principles and applications*. Fifth edition. Chichester, West Sussex, UK: Wiley Blackwell, 2015. ISBN: 9781119013037. DOI: 10.1002/9781119013068. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9781119013068>.
- [3] A- Ajoy u. a. “Orientation-independent room temperature optical ^{13}C hyperpolarization in powdered diamond”. In: *Science advances* 4.5 (2018), eaar5492. DOI: 10.1126/sciadv.aar5492.
- [4] C. R. Bowers und D. P. Weitekamp. “Transformation of symmetrization order to nuclear-spin magnetization by chemical reaction and nuclear magnetic resonance”. In: *Physical review letters* 57.21 (1986), S. 2645–2648. DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.2645.
- [5] J. Kurhanewicz u. a. “Analysis of cancer metabolism by imaging hyperpolarized nuclei: Prospects for translation to clinical research”. In: *Neoplasia (New York, N.Y.)* 13.2 (2011), S. 81–97. DOI: 10.1593/neo.101102.
- [6] W. de Boer und T. O. Niinikoski. “Dynamic proton polarization in propanediol below 0.5 K”. In: *Nuclear Instruments and Methods* 114.3 (1974), S. 495–498. DOI: 10.1016/0029-554X(74)90172-4.
- [7] W. de Boer. “Dynamic orientation of nuclei at low temperatures”. In: *Journal of Low Temperature Physics* 22.1-2 (1976), S. 185–212. ISSN: 0022-2291. DOI: 10.1007/BF00655221.
- [8] K. Golman u. a. “Molecular imaging with endogenous substances”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100.18 (2003), S. 10435–10439. DOI: 10.1073/pnas.1733836100.

-
- [9] M. W. Doherty u. a. “The nitrogen-vacancy colour centre in diamond”. In: *Physics Reports* 528.1 (2013), S. 1–45. ISSN: 03701573. DOI: 10.1016/j.physrep.2013.02.001.
- [10] R. Wunderlich. “Nukleare Hyperpolarisation im Diamanten mittels Nukleare Hyperpolarisation im Diamanten mittels Stickstoff-Fehlstellen-Zentren und komplexer Vier-Spin-Kopplung Vier-Spin-Kopplung”. Dissertation. Leipzig: Universität Leipzig, 2018. URL: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:15-qucosa2-172452> (besucht am 31.07.2020).
- [11] G. A. Álvarez u. a. “Local and bulk (^{13}C) hyperpolarization in nitrogen-vacancy-centred diamonds at variable fields and orientations”. In: *Nature communications* 6 (2015), S. 8456. DOI: 10.1038/ncomms9456.
- [12] D. A. Broadway u. a. “Quantum probe hyperpolarisation of molecular nuclear spins”. In: *Nature communications* 9.1 (2018), S. 1246. DOI: 10.1038/s41467-018-03578-1.
- [13] F. Shagieva u. a. “Microwave-Assisted Cross-Polarization of Nuclear Spin Ensembles from Optically Pumped Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond”. In: *Nano letters* 18.6 (2018), S. 3731–3737. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b00925.
- [14] A. G. Redfield. “High-resolution NMR field-cycling device for full-range relaxation and structural studies of biopolymers on a shared commercial instrument”. In: *Journal of biomolecular NMR* 52.2 (2012), S. 159–177. DOI: 10.1007/s10858-011-9594-1.
- [15] S. Gasiorowicz. *Quantenphysik*. 9., vollst. überarb. und erw. Aufl. München: Oldenbourg, 1974. ISBN: 3-486-27489-9. URL: http://deposit.dnb.de/cgi-bin/dokserv?id=2603412&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm.
- [16] I. V. Hertel und C. P. Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 1*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. ISBN: 978-3-662-53103-7. DOI: 10.1007/978-3-662-53104-4.
- [17] John A. Weil und James R. Bolton. *Electron Paramagnetic Resonance*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2006. ISBN: 9780470084984. DOI: 10.1002/0470084987.
- [18] E. Fukushima und S. B.W. Roeder. *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*. 1. Aufl. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1981. ISBN: 0-201-10403-2.
- [19] D. I. Hoult. “Critical factors in the design of sensitive high resolution nuclear magnetic resonance spectrometers”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 344.1638 (1975), S. 311–340. ISSN: 2053-9169. DOI: 10.1098/rspa.1975.0104.

-
- [20] S. R. Hartmann und E. L. Hahn. “Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame”. In: *Physical Review* 128.5 (1962), S. 2042–2053. DOI: 10.1103/PhysRev.128.2042.
- [21] B. A. Rodin und K. L. Ivanov. *Representation of population exchange at level anti-crossings*. 2020. DOI: 10.5194/mr-2020-21.
- [22] E. Teller. “The Crossing of Potential Surfaces”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 41.1 (1937), S. 109–116. ISSN: 0092-7325. DOI: 10.1021/j150379a010.
- [23] Yu. N. Demkov und P. B. Kurasov. “Von Neumann-Wigner theorem: Level repulsion and degenerate eigenvalues”. In: *Theoretical and Mathematical Physics* 153.1 (2007), S. 1407–1422. ISSN: 0040-5779. DOI: 10.1007/s11232-007-0124-y.
- [24] C. Zener. “Non-adiabatic crossing of energy levels”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 137.833 (1932), S. 696–702. ISSN: 2053-9169. DOI: 10.1098/rspa.1932.0165.
- [25] C. Wittig. “The Landau-Zener formula”. In: *The journal of physical chemistry. B* 109.17 (2005), S. 8428–8430. ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp040627u.
- [26] *Rabi-Oszillationen*. Heidelberg, 1998. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/rabi-oszillationen/11966> (besucht am 09.12.2020).
- [27] W. V. Smith u. a. “Electron-Spin Resonance of Nitrogen Donors in Diamond”. In: *Physical Review* 115.6 (1959), S. 1546–1552. DOI: 10.1103/PhysRev.115.1546.
- [28] R. S. Balmer u. a. “Chemical vapour deposition synthetic diamond: Materials, technology and applications”. In: *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 21.36 (2009), S. 364221. DOI: 10.1088/0953-8984/21/36/364221.
- [29] K. Iakoubovskii und G. J. Adriaenssens. “Optical transitions at the substitutional nitrogen centre in diamond”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 12.6 (2000), S. L77–L81. ISSN: 0953-8984. DOI: 10.1088/0953-8984/12/6/102.
- [30] J. Meijer u. a. “Generation of single color centers by focused nitrogen implantation”. In: *Applied Physics Letters* 87.26 (2005), S. 261909. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.2103389.
- [31] F. Jelezko und J. Wrachtrup. “Single defect centres in diamond: A review”. In: *physica status solidi (a)* 203.13 (2006), S. 3207–3225. ISSN: 18626300. DOI: 10.1002/pssa.200671403.

-
- [32] J. H. N. Loubser und J. A. van Wyk. “Electron spin resonance in the study of diamond”. In: *Reports on Progress in Physics* 41.8 (1978), S. 1201–1248. ISSN: 0034-4885. DOI: 10.1088/0034-4885/41/8/002.
- [33] *Stickstoff*. Heidelberg, 1998. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/stickstoff/13878> (besucht am 29.11.2020).
- [34] P. C. Maurer u. a. “Room-temperature quantum bit memory exceeding one second”. In: *Science (New York, N.Y.)* 336.6086 (2012), S. 1283–1286. DOI: 10.1126/science.1220513.
- [35] F. Jelezko u. a. “Observation of coherent oscillations in a single electron spin”. In: *Physical review letters* 92.7 (2004), S. 076401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.076401.
- [36] L. Childress u. a. “Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond”. In: *Science (New York, N.Y.)* 314.5797 (2006), S. 281–285. DOI: 10.1126/science.1131871.
- [37] D. Misonou u. a. “Construction and operation of a tabletop system for nanoscale magnetometry with single nitrogen-vacancy centers in diamond”. In: *AIP Advances* 10.2 (2020), S. 025206. ISSN: 2158-3226. DOI: 10.1063/1.5128716.
- [38] A. O. Sushkov u. a. “Magnetic resonance detection of individual proton spins using quantum reporters”. In: *Physical review letters* 113.19 (2014), S. 197601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.197601.
- [39] G. Davies und M. F. Hamer. “Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 348.1653 (1976), S. 285–298. ISSN: 2053-9169. DOI: 10.1098/rspa.1976.0039.
- [40] N. B. Manson, J. P. Harrison und M. J. Sellars. “Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics”. In: *Physical Review B* 74.10 (2006), S. 664. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.104303.
- [41] J. Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015. ISBN: 978-3-658-09409-6. DOI: 10.1007/978-3-658-09410-2.
- [42] A. Lenef und S. C. Rand. “Electronic structure of the N-V center in diamond: Theory”. In: *Physical review. B, Condensed matter* 53.20 (1996), S. 13441–13455. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.13441.

-
- [43] A. Gali, M. Fyta und E. Kaxiras. “Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors”. In: *Physical Review B* 77.15 (2008), S. 94. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.155206.
- [44] P. Delaney, J. C. Greer und J. A. Larsson. “Spin-polarization mechanisms of the nitrogen-vacancy center in diamond”. In: *Nano letters* 10.2 (2010), S. 610–614. DOI: 10.1021/nl903646p.
- [45] L. J. Rogers u. a. “Infrared emission of the NV centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies”. In: *New Journal of Physics* 10.10 (2008), S. 103024. ISSN: 1367-2630. DOI: 10.1088/1367-2630/10/10/103024.
- [46] D.A. Redman u. a. “Spin dynamics and electronic states of N-V centers in diamond by EPR and four-wave-mixing spectroscopy”. In: *Physical review letters* 67.24 (1991), S. 3420–3423. DOI: 10.1103/PhysRevLett.67.3420.
- [47] V. Jacques u. a. “Dynamic polarization of single nuclear spins by optical pumping of nitrogen-vacancy color centers in diamond at room temperature”. In: *Physical review letters* 102.5 (2009), S. 057403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.057403.
- [48] H Wang u. a. “Sensitive magnetic control of ensemble nuclear spin hyperpolarization in diamond”. In: *Nature communications* 4 (2013), S. 1940. DOI: 10.1038/ncomms2930.
- [49] R. Fischer u. a. “Bulk nuclear polarization enhanced at room temperature by optical pumping”. In: *Physical review letters* 111.5 (2013), S. 057601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.057601.
- [50] D. Pagliero u. a. “Multispin-assisted optical pumping of bulk C13 nuclear spin polarization in diamond”. In: *Physical Review B* 97.2 (2018). ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.024422.
- [51] J. Henshaw u. a. “Carbon-13 dynamic nuclear polarization in diamond via a microwave-free integrated cross effect”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 116.37 (2019), S. 18334–18340. DOI: 10.1073/pnas.1908780116.
- [52] *Kohlenstoff*. Heidelberg, 1998. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/kohlenstoff/8134> (besucht am 09.12.2020).
- [53] R. Wunderlich u. a. “Investigation of room temperature multispin-assisted bulk diamond ¹³C hyperpolarization at low magnetic fields”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 30.30 (2018), S. 305803. ISSN: 0953-8984. DOI: 10.1088/1361-648X/aacc32.

-
- [54] C. E. G. Salmon u. a. “Optimization of saddle coils for magnetic resonance imaging”. In: *Brazilian Journal of Physics* 36.1a (2006). ISSN: 0103-9733. DOI: 10.1590/S0103-97332006000100004.
- [55] D. I. Hoult. “The NMR receiver: A description and analysis of design”. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 12.1 (1978), S. 41–77. ISSN: 00796565. DOI: 10.1016/0079-6565(78)80002-8.
- [56] A. G. Redfield. “Shuttling device for high-resolution measurements of relaxation and related phenomena in solution at low field, using a shared commercial 500 MHz NMR instrument”. In: *Magnetic Resonance in Chemistry* 41.10 (2003), S. 753–768. ISSN: 0749-1581. DOI: 10.1002/mrc.1264.
- [57] R. Perneder. *Handbuch Zahnriementchnik: Grundlagen, Berechnung, Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. ISBN: 978-3-540-89321-9. DOI: 10.1007/978-3-540-89322-6.

Danksagung

Ich möchte mich bei der ganzen Abteilung „Angewandte Quantensysteme“ für die fachliche und moralische Unterstützung bedanken. Insbesondere danke ich meinem Betreuer Ralf Wunderlich für die Möglichkeit, ein so umfassendes Projekt zu verwirklichen, die Beantwortung vieler fachlichen Fragen, praktische Hilfen und Ratschläge und viel Geduld mit einem Löt-Novizen. Des weiteren danke ich Carsten Pahnke für große Hilfe bei Konstruktions- und CAD-Fragen und viel Zeit und Ruhe im Umgang mit mir und meinen technischen Zeichnungen. Die Umsetzung der experimentellen Anordnung war erst durch die „Leihgabe“ eines Labors mit NMR-Magneten und Spektrometer durch die Arbeitsgruppe „Magnetische Quantenfestkörper“ möglich.

Außerdem möchte ich meiner Freundin Karolina Koßmann für moralische Unterstützung und akribisches Korrigieren danken. Auch meine Familie unterstützte mich auf viele Weisen, mein Bruder Sebastian und mein Vater Hans-Jörg halfen mir häufig bei elektronischen Fragen und meine Mutter Susanne arbeitete den Text gründlich nach Fehlern durch.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe. Alle Stellen der Arbeit, die anderen Werken wörtlich oder sinngemäß entnommen sind, sind unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Die in Zusammenarbeit mit anderen Personen verfassten Stellen der Arbeit sind entsprechend gekennzeichnet.

Leipzig, den 14. Dezember 2020