

Numerische und analytische
Berechnungen zur Herstellung
von hyperpolarisiertem ^{129}Xe
und experimentelle Untersuchungen
zu dessen Anwendung in der
Kernspinresonanz-Spektroskopie



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG
DES DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT III
– BIOLOGIE UND VORKLINISCHE MEDIZIN –
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von
Alexander Fink
aus Hof/Saale

Februar 2006

Promotionsgesuch eingereicht am : 30.01.2006

Promotionskolloquium abgehalten am : 05.05.2006

Die Arbeit wurde angeleitet von : Prof. Dr. Eike Brunner

Prüfungsausschuss

Vorsitzender	:	Prof. Dr. Reinhard Sterner
Erstgutachter	:	Prof. Dr. Eike Brunner
Zweitgutachter	:	PD Dr. Stephan Appelt, FZ Jülich
Drittprüfer	:	Prof. Dr. Dr. Hans-Robert Kalbitzer

gewidmet
meiner lieben Ehefrau
Bettina

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Numerische Simulationen zur Herstellung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe	5
2.1	Bedeutung und Herstellung von hyperpolarisiertem Xenon	5
2.1.1	Bedeutung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe für die NMR-Spektroskopie	5
2.1.2	Herstellung von hyperpolarisiertem Xenon durch andere Methoden als optisches Pumpen mit Spinaustausch	7
2.1.3	Herstellung von hyperpolarisiertem Xenon durch optisches Pumpen mit Spinaustausch	10
2.2	Aufbau der Hyperpolarisationsanlage	14
2.3	Numerische Modellierung der Pumpzelle	14
2.3.1	Geometrie der Pumpzelle	15
2.3.2	Gleichungen und Randbedingungen	16
2.4	Numerische Berechnung der statischen Pumpzelle	27
2.4.1	Abhängigkeit von der Ofentemperatur	29
2.4.2	Abhängigkeit vom Xenonpartialdruck	31
2.4.3	Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck	33
2.4.4	Abhängigkeit von der Laserleistung und dem Pumpzellenquerschnitt	36
2.4.5	Zusammenfassung	37
2.5	Analytische und numerische Berechnungen zur „continuous-flow“-Pumpzelle	38
2.5.1	Vorüberlegungen zur Verteilung von Rubidiumdampf in einem durchströmten Zylinder	38
2.5.2	Modellierung der Vorsättigung des Rubidiumdampfes	42
2.5.3	Abhängigkeit von der Flussrate	46
2.5.4	Abhängigkeit von der Flussrichtung	48
2.5.5	Abhängigkeit von der Einströmtemperatur	49
2.5.6	Abhängigkeit von der Laserleistung	50

2.5.7	Berechnungen zur Optimierung einer Pumpzelle doppelter Querschnittsfläche	51
2.5.8	Simulation eines Jet-Polarisators	56
2.6	Zusammenfassung und Auswertung	60
3	Superkritisches Xenon als Lösungsmittel für inverse Mizellen	64
3.1	Hyperpolarisiertes ^{129}Xe , Proteine und inverse Mizellen	64
3.2	Messung der chemischen Verschiebung von ^{129}Xe	65
3.2.1	Vorarbeiten	65
3.2.2	Experimentelle Methoden	65
3.2.3	Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^{129}Xe von der Xenondichte	68
3.3	Inverse Mizellen in der Protein-NMR-Spektroskopie: Einführung und Methoden	71
3.3.1	Einführung und Vorarbeiten	71
3.3.2	Experimentelle Methoden	73
3.4	Inverse Mizellen in der Protein-NMR-Spektroskopie: Ergebnisse .	74
3.4.1	Spektroskopische Untersuchung von inversen Mizellen in superkritischem Xenon mittels ^1H -NMR und ^1H -PFG-NMR-Spektroskopie	74
3.4.2	Der Einfluss der AOT- und Wasserkonzentration auf die Bildung inverser Mizellen	77
3.4.3	Inverse Mizellen mit Biomolekülen	80
3.5	Zusammenfassung	82
4	Zusammenfassung und Ausblick	83
A	Verwendete Variablen, Konstanten und Materialparameter der FEM-Simulationen	88
A.1	Variablen	88
A.2	Konstanten	89
A.3	Spinzerstörungs- und Spinaustauschkoeffizienten	90
A.4	Materialparameter	91
B	Berechnung der Linienbreite von Rubidium und der spektralen Überlappung mit dem Laser	94
B.1	Berechnung der Absorptionslinienbreite von Rubidium	94
B.2	Berechnung der spektralen Überlappung zwischen Rubidiumabsorptionsspektrum und Laserspektrum	96
C	Strömungsverlauf in der „continuous-flow“-Pumpzelle	98
D	Methoden zum Erzwingen der Konvergenz einer FEM-Simulation	100

E	Abschätzung der Stoßhäufigkeiten von Xenon	103
F	Diskussion der Randbedingung für die Spinratengleichungen	105
	Literaturverzeichnis	111
	Danksagung	118

Abbildungsverzeichnis

2.1	^{129}Xe -NMR-Signal mit und ohne Hyperpolarisation	6
2.2	Trennung der Xenonatome im Magnetfeldgradienten	8
2.3	Übersicht über das optische Pumpen mit Spinaustausch	10
2.4	Schema des Spinpolarisationstransfers	10
2.5	Energieniveauschema von Rubidium	11
2.6	Veranschaulichung der Entstehung und Zerstörung eines van-der-Waals-Moleküls	13
2.7	Aufbau der Hyperpolarisationsanlage	15
2.8	Foto der Pumpzelle	16
2.9	Schematischer Aufbau der Pumpzelle	17
2.10	Rubidiumdampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur	25
2.11	Berechnete ^{129}Xe -Spinpolarisation in der statischen Pumpzelle bei verschiedenen Temperaturen	28
2.12	Simulation der ^{129}Xe -Spinpolarisation in der statischen Pumpzelle mit und ohne Konvektion	29
2.13	^{129}Xe -Spinpolarisation in Abhängigkeit von der Ofentemperatur, Vergleich Simulation-Experiment	30
2.14	^{129}Xe -Spinpolarisation in Abhängigkeit vom Xenonpartialdruck, Vergleich Simulation-Experiment	32
2.15	Laserabsorption in Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck, Vergleich Simulation-Experiment	33
2.16	Rubidium-Elektronen- und ^{129}Xe -Spinpolarisation in Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck	35
2.17	^{129}Xe -Spinpolarisation in Abhängigkeit von der Laserleistung und der Pumpzelligeometrie	36
2.18	Querschnitt durch den durchströmten Pumpzylinder	39
2.19	Radiale Verteilung der Rubidiumdampfteilchendichte in einer „continuous-flow“-Pumpzelle ohne Vorsättigung	41
2.20	Querschnitt des Glaszylinders zur Simulation der Vorsättigung	43
2.21	Rubidiumdampfteilchendichte auf der Achse eines Vorsättigungsrohres	44
2.22	Rubidiumdampfteilchendichte auf der Achse, am oberen und unteren Rand eines Vorsättigungsrohres	44

2.23	Rubidiumdampfteilchendichte entlang eines Vorsättigungsrohres .	45
2.24	Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Flussrate bei verschiedenen Ofentemperaturen (Parallelfuss)	46
2.25	Abhängigkeit der zu erwartenden Xenonproduktion von der Flussrate bei verschiedenen Temperaturen (Parallelfuss)	47
2.26	Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Flussrate bei verschiedenen Temperaturen (Gegenfluss)	48
2.27	Abhängigkeit der zu erwartenden Xenonproduktion von der Flussrate bei verschiedenen Temperaturen (Gegenfluss)	49
2.28	Einfluss der Temperatur des einströmenden Gasgemisches auf die ^{129}Xe -Spinpolarisation	50
2.29	Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Laserleistung bei verschiedenen Flussraten	51
2.30	Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Flussrate bei verschiedenen Ofentemperaturen für eine Pumpzelle doppelter Querschnittsfläche	52
2.31	Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Laserleistung bei verschiedenen Ofentemperaturen für eine Pumpzelle doppelter Querschnittsfläche	54
2.32	Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation vom Xenonpartialdruck bei verschiedenen Ofentemperaturen und Laserleistungen	55
2.33	Rubidiumverteilung in einem breiten Jet-Polarisator ohne thermischen Auftrieb	57
2.34	Strömungsverlauf und ^{129}Xe -Spinpolarisation in einem breiten Jet-Polarisator mit Konvektion	58
2.35	Rubidiumverteilung und ^{129}Xe -Spinpolarisation in einem schmalen Jet-Polarisator mit Konvektion, Einstrom oben	60
3.1	Aufbau der Vakuumapparatur	66
3.2	Xenondruck in Abhängigkeit von der Xenonteilchendichte	67
3.3	Aufbau des NMR-Hochdruck-Probenröhrchens	68
3.4	Chemische Verschiebung von ^{129}Xe in Abhängigkeit von der Xenonteilchendichte	69
3.5	Viskositäten von Lösungsmitteln	72
3.6	^1H -NMR-Spektrum inverser Mizellen mit Signalzuordnung	74
3.7	^1H -PFG-NMR-Spektren bei verschiedenen Gradientenstärken	76
3.8	^1H -NMR-Spektren inverser Mizellen in Abhängigkeit von der AOT-Konzentration	77
3.9	^1H -NMR-Spektren inverser Mizellen in Abhängigkeit des theoretischen Wassergehalts	78
3.10	Abhängigkeit des realen Wassergehalts und der chemischen Verschiebung der H_2O -Protonen vom Xenondruck	79

3.11	Chemische Verschiebung der H ₂ O-Protonen in Abhängigkeit vom realen Wassergehalt	80
3.12	¹ H-NMR-Spektren von AOT-Mizellen mit Proteinen	81
C.1	Berechneter Strömungsverlauf in der „continuous-flow“-Pumpzelle für verschiedene Einströmtemperaturen	98
C.2	Berechneter Strömungsverlauf in der „continuous-flow“-Pumpzelle für verschiedene Flussraten	99
D.1	Stützstellengitter zur numerischen Berechnung in der Pumpzellen-geometrie mit FEMLAB	102
F.1	Vergleich der Messwerte von Daniela Baumer und Stephan Appelt mit der Simulation.	108
F.2	Vergleich des Einflusses der Randbedingungen mit den Messwerten von Stephan Appelt	109

Kapitel 1

Einleitung

Schon seit der Antike besteht der Traum, das Innere von Gegenständen und Organismen erkunden zu können¹, ohne diese dabei zu schädigen oder in ihrer eigentlichen Natur zu beeinflussen. Erst Ende des vorletzten Jahrhunderts jedoch gelang der Durchbruch mit der Entdeckung der Röntgenstrahlung durch Wilhelm Conrad Röntgen 1895. Allerdings erwies sich ihre Anwendung aufgrund der hohen Strahlungsenergie, die z.B. chemische Bindungen verändern und zerstören kann, als nicht unproblematisch. Außerdem kann Röntgenspektrometrie Unterschiede im Gewebe nur schlecht sichtbar machen, da ihre Absorption von der Elektrendichte, aber kaum von den chemischen Bindungseigenschaften einer Substanz bestimmt wird.

Anders verhält es sich mit der 1946 unabhängig voneinander von Felix Bloch und Edward Mills Purcell (gemeinsamer Nobelpreis für Physik 1952) entdeckten Kernspinresonanz. Deren Wechselwirkungsenergien sind um etwa zehn Größenordnungen geringer als die der Röntgenstrahlung und damit nach bisherigem Stand des Wissens unschädlich. Die Kernspinresonanz nutzt das kleine magnetische Moment verschiedener Atomkerne, welches mit externen Magnetfeldern wechselwirken kann. Während die NMR-Spektroskopie („nuclear magnetic resonance“) aufgrund ihres großen experimentellen Aufwands und ihrer relativ schlechten Auflösung nur schrittweise in wissenschaftliche Anwendungen vordringen konnte, eroberte sie seit der Entwicklung der Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie (FT-NMR) (1975, Richard Robert Ernst, Nobelpreis für Chemie 1991) erfolgreich viele Gebiete in Physik, Chemie, Biologie und Medizin sowohl in der Forschung als auch auf technischer Ebene. Exemplarisch seien die Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2002 an Kurt Wüthrich für seine Anwendung

¹Man denke z.B. an die Atomtheorie von Leukipp und Demokrit (5. Jahrhundert v. Chr.), die ersten Vivisektionen unter Herophilos und Erasistratos in Alexandria (4. Jahrhundert v. Chr.) und den griechischen Arzt Claudius Galenus, der sich noch mit „Wunden“ als „Fenster in den Körper“ zufrieden geben musste (129-201 n. Chr.).

der NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung von Proteinen (Anfang der 80er Jahre) und des Nobelpreises für Medizin an Paul Lauterbur und Peter Mansfield im Jahr 2003 für die Entwicklung des zweidimensionalen Magnetic-Resonance-Imaging (2D-MRI, seit den 70er Jahren), die Grundlage der Kernspintomographie, genannt.

Bei allen Erfolgen bleibt ein Nachteil der NMR-Spektroskopie bestehen: ihre geringe Empfindlichkeit, welche durch den Besetzungszahlunterschied der Kernspinenenergieniveaus bei Raumtemperatur bedingt ist (siehe Abschnitt 2.1.1). Aus diesem Grund werden vermehrt Hochfeld-NMR-Spektrometer eingesetzt (z.B. 900 MHz-NMR-Spektrometer entsprechend einem Magnetfeld von 21,1 Tesla in München, Frankfurt und Berlin). Die Kehrseite dieser Entwicklung besteht in den Anschaffungs- und Unterhaltskosten (5 Millionen Euro), die insbesondere durch die unverzichtbaren supraleitenden Magnete verursacht werden. Darüberhinaus schränkt die mangelnde Mobilität solcher NMR-Spektrometer ihre Anwendbarkeit z.B. für Notfall-medizinische oder geologische Zwecke ein.

Deswegen werden auch andere Wege eingeschlagen, die Sensitivität zu verbessern. Vielversprechend erscheint die Nutzung hyperpolarisierter Edelgase, die in dieser Arbeit diskutiert werden soll. Ihr liegt die Idee zugrunde, den Besetzungszahlunterschied von Alkalimetallatomen (meist Rubidium) durch optisches Pumpen [1] mit zirkular polarisiertem Laserlicht stark zu vergrößern. Die Alkalimetallatome übertragen dann Spinpolarisation auf die Edelgaskernspins. Diese Technik wurde 1960 von Bouchiat und Carver für ^3He entwickelt [2] und 1972 auf den zweiten heute verwendeten Spin- $\frac{1}{2}$ -Edelgaskern ^{129}Xe ausgeweitet [3]. Für diesen Prozess reichen sehr kleine externe Magnetfelder (etwa 1 – 10 mT) aus. Die erreichbare Spinpolarisation hängt nicht vom Magnetfeld ab und übertrifft die Gleichgewichtspolarisation um fast sechs Größenordnungen.

Aber erst in den 90er Jahren gelang die erfolgreiche Anwendung hyperpolarisierter Edelgase in verschiedenen Bereichen: hochauflösende ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie [4, 5], Oberflächen-NMR-Spektroskopie [6, 7, 8, 9, 10], in der Magnetresonanztomographie (MRT) von Lunge und Gehirn [11, 12, 13, 14] und Anwendungen in der biologischen NMR, z.B. um spezifische und nicht-spezifische Bindungsstellen von Proteinen in Lösung mit Xenonatomen zu untersuchen [15, 16, 17, 18]. Ein weiterer entscheidender Schritt zur Anwendung hyperpolarisierter Edelgase gelang mit der Entdeckung, dass deren hohe Kernspinpolarisation bis zu einem gewissen Grad auf andere Kerne übertragbar ist [19]. Daraus resultiert eine steigende Zahl von Niedrigfeld-NMR-Anwendungen in Forschung und Industrie. Die Kopplung eines Rb-Xe-Flusspolarisators mit einem Niedrigfeld-Xenon-NMR-Spektrometer ermöglicht aufgrund seiner Mobilität Messungen vor Ort [20]. Weitere Beispiele finden sich in der NMR-Maus [21], die zur Qualitätskontrolle von Autoreifen eingesetzt wird, oder in der Analyse von Grundwasservorkommen [22] oder Antarktikeis [23] mit dem Erdmagnetfeld (30 – 60 μT) als externem Feld [24].

In diesem Zusammenhang befasst sich die vorliegende Arbeit mit zwei Themenbereichen: Zum einen wird mit Hilfe dreidimensionaler numerischer Simulationen die Erzeugung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe modelliert. In den Simulationen wird erstmals explizit der Einfluss der Konvektion und damit der Wandrelaxation auf die resultierende ^{129}Xe -Spinpolarisation berücksichtigt. Zentrale Bedeutung kommt der Optimierung der Pumpbedingungen zu, wie Ofentemperatur, Laserleistung und Xenonpartialdruck. Zum anderen wird superkritisches Xenon als Lösungsmittel für inverse Mizellen und darin eingeschlossene Biomoleküle untersucht. Die im Vergleich zu Wasser geringere Viskosität von superkritischem Xenon sollte geringere Linienbreiten und eine höhere Auflösung im NMR-Spektrum zur Folge haben. Darüberhinaus könnte sich von hyperpolarisiertem Xenon Spinpolarisation auf die Biomoleküle übertragen lassen, wodurch die Signalintensität vervielfacht würde. Dies könnte die Strukturbestimmung großer Proteine erheblich erleichtern.

In Kapitel 2 werden die physikalischen Grundlagen des Hyperpolarisationsprozesses, seine experimentelle Realisierung und alternative Wege zur Erzeugung hoher Spinpolarisationen vorgestellt. Für die dreidimensionale Modellierung werden Annahmen bezüglich der Pumpzellegeometrie, der Wahl der Variablen und des Gleichungssystems von acht partiellen Differentialgleichungen inklusive mehrerer Spinaustausch- und Materialparameter getroffen und diskutiert. Eine Übersicht über die verwendeten Variablen, Konstanten und Parameter und eine ausführliche Berechnung des Spektralprofils sind im Anhang zusammengestellt. Zuerst wird der Fall der statischen Pumpzelle, d.h. ohne kontinuierlichen Gasfluss, berechnet. Insbesondere werden die Rolle der Konvektion und die Auswirkungen von Ofentemperatur, Xenon- und Stickstoffpartialdruck und der Laserleistung in Verbindung mit verschiedenen Pumpzellegeometrien für die resultierende ^{129}Xe -Spinpolarisation analysiert und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Für die „continuous-flow“-Pumpzelle wird demonstriert, dass das Gasgemisch mit Rubidiumdampf vorgesättigt werden sollte. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die resultierende ^{129}Xe -Spinpolarisation für Einstrom parallel und antiparallel zur Laserstrahlung für verschiedene Flussraten, Einström- und Ofentemperaturen und Laserleistungen berechnen. Die Signalintensität NMR-spektroskopischer Anwendungen kann durch Verdoppelung der Querschnittsfläche der Pumpzelle vergrößert werden. Eine entsprechende Pumpzelle wird bezüglich Flussrate, Laserleistung und Xenonpartialdruck optimiert und mit der kleineren Pumpzelle verglichen. Als ein drittes Beispiel für eine „continuous-flow“-Pumpzelle wird der sogenannte Jet-Polarisator modelliert, wie er im Forschungszentrum Jülich entwickelt wird [20]. Für diesen soll u.a. diskutiert werden, inwieweit sich Rubidiumdichteverteilung und Wandrelaxation durch einen jet-artigen Einstrom und eine vertikale Lagerung der Pumpzelle optimieren lassen. Schließlich werden die Ergebnisse der Berechnungen mit vier verschiedenen „continuous-flow“-Systemen aus der Literatur verglichen.

In Kapitel 3 wird zuerst die chemische Verschiebung von reinem Xenon für Xenon-partialdrücke bis zu etwa 70 MPa (entsprechend 440 amagat)² charakterisiert. Da sich die meisten Biomoleküle, insbesondere Proteine, nur sehr schlecht in apolaren Lösungsmitteln lösen lassen, müssen sie in inverse Mizellen eingeschlossen werden. Unter welchen Bedingungen sich solche inversen Mizellen aus AOT³ in superkritischem Xenon am besten bilden und wie diese mit NMR-spektroskopischen Methoden charakterisiert werden können, ist Gegenstand des nächsten Abschnitts. Zu dieser Charakterisierung gehört z.B. deren Unterscheidung von den AOT-Monomersignalen über die Bestimmung der Relaxationszeiten und über das unterschiedliche Diffusionsvermögen. In Abhängigkeit vom Xenondruck wird der reale Wassergehalt der inversen Mizellen untersucht, der mit der chemischen Verschiebung des Wassersignals korreliert. Abschließend soll nachgewiesen werden, dass unterschiedlich große Biomoleküle in inverse Mizellen eingeschlossen werden können.

Am Ende werden nochmals die wesentlichen Ergebnisse dieser Doktorarbeit zusammengefasst und ihre Grenzen und Chancen für weiterführende Forschungsansätze diskutiert.

²Ein „amagat“ entspricht der Teilchenzahldichte eines idealen Gases unter Standardbedingungen ($p = 0,1013$ MPa, $T = 273$ K), d.h. $2,69 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$.

³Abkürzung für das Tensid Bis(2-ethyl-1-hexyl)sulfosuccinat, das unter dem Handelsnamen Aerosol-OT (TM) geführt wird.

Kapitel 2

Numerische Simulationen zur Herstellung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe

2.1 Bedeutung und Herstellung von hyperpolarisiertem Xenon

2.1.1 Bedeutung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe für die NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie bringt trotz vieler Vorteile gegenüber anderen Methoden einen großen Nachteil mit sich: ihre geringe Empfindlichkeit. Die Ursache hierfür liegt in der verglichen mit der thermischen Energie geringen Energieaufspaltung der Kernspinniveaus in einem externen Magnetfeld. Im thermischen Gleichgewicht können die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die einzelnen energetischen Zustände durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden:

$$\frac{n(I_Z = -\frac{1}{2})}{n(I_Z = \frac{1}{2})} = \exp\left(-\frac{\gamma_H \hbar B(\frac{1}{2} - (-\frac{1}{2}))}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

Setzt man in diese Gleichung die Raumtemperatur, $T = 293 \text{ K}$, und ein Magnetfeld von 10 T ein, so ergibt sich mit den Konstanten $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ und $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ sowie dem gyromagnetischen Verhältnis für Protonen $\gamma_H = 2,675 \cdot 10^8 \text{ 1/Ts}$ für den Besetzungszahlunterschied lediglich $7 \cdot 10^{-3} \text{ ‰}$. Da aber nur dieser Besetzungszahlunterschied zum Signal beiträgt, ist die Sensitivität sehr gering. Dies bedingt lange Messzeiten und hohe Magnetfelder, worauf bereits in der Einleitung hingewiesen wurde.

Deswegen lohnt es sich, nach anderen Möglichkeiten Ausschau zu halten, wie der Besetzungszahlunterschied erhöht werden kann. Einen Vergleich des ^{129}Xe -NMR-Signals im thermischen Gleichgewicht mit dem Signal von hyperpolarisiertem¹ ^{129}Xe zeigt Abbildung 2.1.

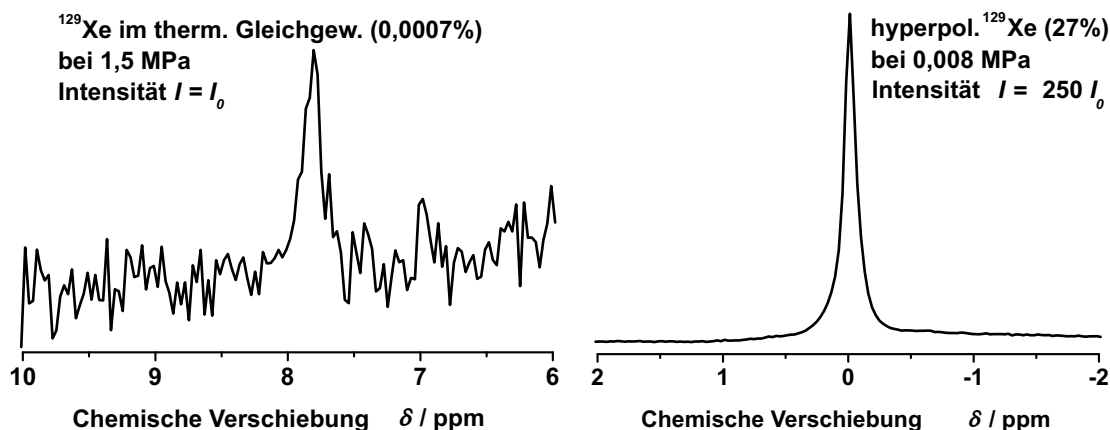


Abbildung 2.1: ^{129}Xe -NMR-Signal mit und ohne Hyperpolarisation. Der Vergleich zum Rauschen zeigt deutlich, wie das Signal des hyperpolarisierten ^{129}Xe trotz ca. 2000mal geringerem Xenonpartialdruck das Signal im thermischen Gleichgewicht um einen Faktor von etwa 250 übertrifft (Messergebnisse von Daniela Baumer).

Edelgase gehen kaum chemische Reaktionen ein und stellen somit geeignete NMR-Sonden dar. Besonders effektiv erweist sich der Hyperpolarisationsprozess für Edelgasisotope mit Kernspin $I = \frac{1}{2}$. Verwendet werden deswegen ^3He und ^{129}Xe , wobei ^3He T_1 -Relaxationszeiten von bis zu 100 Stunden besitzt, während ^{129}Xe T_1 -Relaxationszeiten von einigen Stunden erreichen kann [20, 25]². Weitere Eigenschaften beider Isotope werden in Tabelle 2.1 gegenübergestellt. Die anderen Edelgaskerne mit von Null verschiedenem Kernspin, ^{21}Ne (Kernspin $\frac{3}{2}$), ^{83}Kr ($\frac{9}{2}$) und ^{219}Ra ($\frac{5}{2}$, radioaktiv), besitzen ein Quadrupolmoment und daher relativ kurze Relaxationszeiten (im Bereich von Sekunden bis wenige Minuten) [26]. Der einzige weitere Edelgaskern mit Kernspin $\frac{1}{2}$ ist ^{211}Ra , welches aber stark radioaktiv ist (Halbwertszeit 14,6 h).

Die zwei großen Vorteile von ^{129}Xe gegenüber ^3He bestehen in

- dem sehr großen Bereich seiner chemischen Verschiebung von ca. 300 ppm für reines ^{129}Xe und 7500 ppm unter Berücksichtigung der Fluor- und Oxid-

¹Als hyperpolarisiert bezeichnet man Kerne, deren Spinpolarisation die des thermischen Gleichgewichts um mehrere Größenordnungen übersteigt.

²Der Unterschied zwischen beiden rührt daher, dass ^3He vorzugsweise an paramagnetischen Verunreinigungen relaxiert, während ^{129}Xe auch effizient durch Xe-Xe-Stöße relaxiert, $T_{1,\text{Xe}} = 56 \text{ h} \cdot n_{\text{Xe}}^{-1}$ [in amagat].

Isotop	γ_I ($\text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$)	nat. Häufigkeit (%)	D (cm^2s^{-1})	O_s (H_2O , Blut)
^3He	-20,378	0,00014	1,6	0,0077 [27]
^{129}Xe	-7,3995	26,44	0,06	0,0926 [28]

Tabelle 2.1: Vergleich der Eigenschaften der zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Edelgaskerne ^3He und ^{129}Xe . Hierbei bezeichnet $\gamma_I = \frac{2\pi\nu}{B}$ das gyromagnetische Verhältnis, D den Selbst-Diffusionskoeffizienten (bei 300 K, 0,1 MPa) und O_s den Ostwaldkoeffizienten, der die Löslichkeit eines Gases in einem Lösungsmittel angibt (als Verhältnis des im Lösungsmittel gelösten Anteils zu dem in der Gasphase verbleibenden).

verbindungen von Xenon (vgl. die Übersicht in [20]) im Vergleich zu wenigen ppm bei ^3He und der damit verbundenen Sensitivität bezüglich der chemischen Umgebung und

- der deutlich billigeren Herstellungsweise und größeren Verfügbarkeit von ^{129}Xe , da es aus der Atmosphäre gewonnen werden kann und nicht wie ^3He aus radioaktiven Prozessen.

Die folgenden Überlegungen beschränken sich deswegen auf den Hyperpolarisationsprozess von ^{129}Xe .

2.1.2 Herstellung von hyperpolarisiertem Xenon durch andere Methoden als optisches Pumpen mit Spinaustausch

Bevor das optische Pumpen mit Spinaustausch im Abschnitt 2.1.3 vorgestellt wird, sollen noch die Möglichkeit der Polarisation durch räumliche Separierung in einem Magnetfeldgradienten und der Polarisation bei extrem niedrigen Temperaturen am Beispiel von hyperpolarisiertem ^{129}Xe diskutiert werden.

Wenn Xenongas in einem Magnetfeldgradienten nach seinem Spinzustand „sortiert“ werden könnte, so wäre die Erzeugung von hyperpolarisiertem Xenongas auch ohne optisches Pumpen und Spinaustauschprozesse möglich. Dazu würde es genügen, die Xenonkernspins zuerst in einem homogenen Magnetfeld auszurichten, und sie anschließend in Anlehnung an den Stern-Gerlach-Versuch (1924) in einem inhomogenen Magnetfeld räumlich zu separieren, vgl. Abbildung 2.2.

Betrachtet man ein bestimmtes Volumenelement von hyperpolarisierten Xenon-gasatomen ($I_Z = \pm\frac{1}{2}$), so herrscht im stationären Fall Gleichgewicht zwischen den Strömen, vgl. Gerthsen [29]:

$$j_{\text{ges}} = j_{\text{diff}} + j_{\text{grav}} + j_{\text{magn}} = 0 \quad (2.2)$$

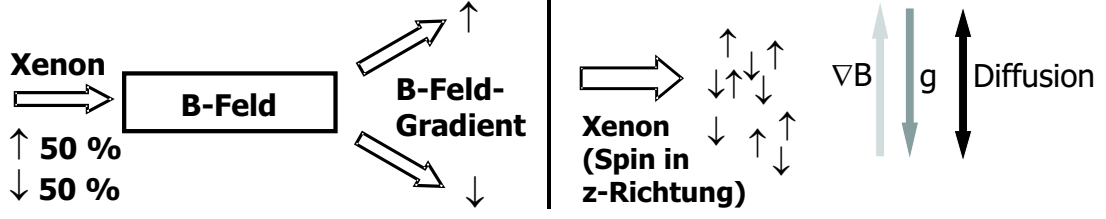


Abbildung 2.2: Links: *Gedankenexperiment*: Die Xenonatome werden in einem homogenen Magnetfeld ausgerichtet und anschließend mittels eines Gradienten nach ihrem Kernspin separiert. Rechts: Auf die Xenonatome wirken die Schwerkraft, die Diffusionskraft und auf das magnetische Moment der ^{129}Xe -Kernspins wirkt eine Kraft aufgrund des Magnetfeldgradienten.

Möchte man die Xenonatome ihrer magnetischen Kernspinquantenzahl entsprechend durch einen Feldgradienten parallel zur Schwerkraft ($||\hat{z}$) trennen³, so spielen folgende drei Stromdichten eine Rolle:

- die Diffusionsstromdichte:

$$j_{diff,z} = -D_{Xe-He} \partial_z n(z) , \quad (2.3)$$

wobei D_{Xe-He} dem Diffusionskoeffizienten von Xenon in Helium entspricht und $\partial_z n(z)$ dem Gradienten der Teilchendichte $n(z)$ der Xenonkerne mit Spin parallel zum Magnetfeld in z -Richtung;

- die Stromdichte aufgrund der Schwerkraft:

$$j_{grav,z} = -\mu_g m_{Xe} g_0 n(z) \quad (2.4)$$

mit dem atomaren Beweglichkeitskoeffizienten μ_g , der molaren Masse von Xenon m_{Xe} und der Erdbeschleunigung g_0 ;

- die Stromdichte aufgrund des Magnetfeldgradienten

$$j_{magn,z} = -\frac{h}{4\pi} \mu_m \gamma_{Xe} (\partial_z B(z)) n(z) , \quad (2.5)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und $\partial_z B(z)$ den z -Gradienten des die Kernspins polarisierenden Magnetfeldes bezeichnet.

Zur weiteren Vereinfachung hilft die plausible Annahme, dass die atomaren Beweglichkeiten $\mu_g = \mu_m = \mu$ gleich sind und über die Einsteinformel mit dem Diffusionskoeffizienten zusammenhängen:

$$D_{Xe-He} = \mu k_B T . \quad (2.6)$$

³Wählt man die x - bzw. y -Richtung zur Separation, so kann man den Schwerkraftterm einfach gleich Null setzen.

Setzt man die drei Stromdichten in Gleichung (2.2) ein, so erhält man eine Differentialgleichung erster Ordnung für $n(z)$, deren Lösung eine Boltzmannverteilung ergibt:

$$n(z) = n_0 \exp \left(- \frac{m_{Xe}g + \frac{\hbar}{4\pi} \gamma_{Xe} \partial_z B(z)}{k_B T} \cdot z \right) \quad (2.7)$$

Die Terme ergeben folgende Werte:

$$m_{Xe}g = 129 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 = 2,1 \cdot 10^{-24} \text{ J},$$

$$\frac{\hbar}{4\pi} \gamma_{Xe} (\partial_z B(z)) = -7,399 \cdot 10^7 \text{ (Ts)}^{-1} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 1 \text{ T/m} = -3,9 \cdot 10^{-27} \text{ J},$$

$$k_B T = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K} = 4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J}.$$

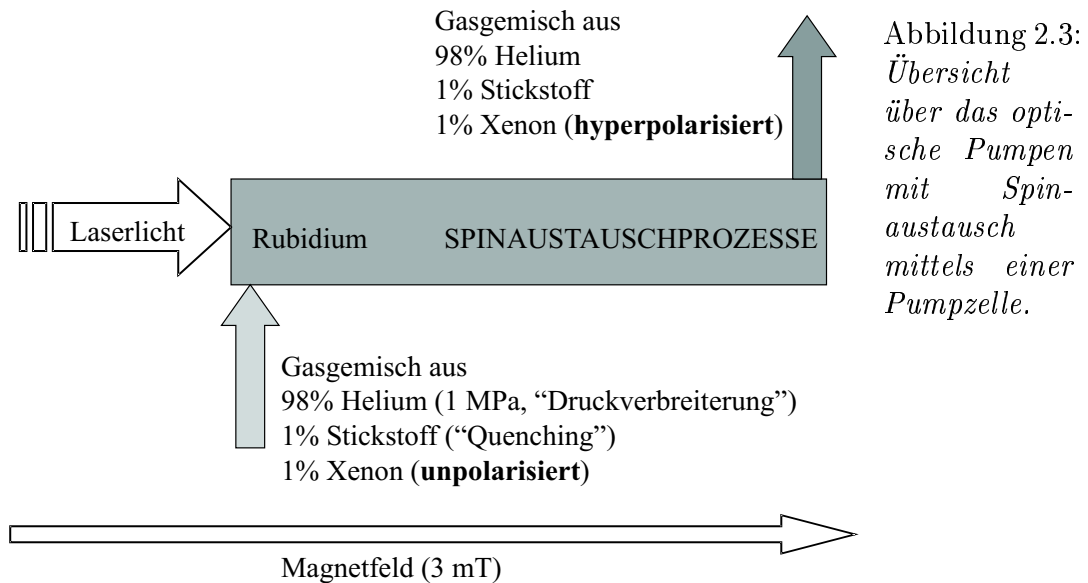
Über einen Abstand von 5 mm beträgt also das Verhältnis der Teilchendichten zwischen Xenonkernen entgegengesetzter Polarisierung $0,999998 \approx 1$. Dies reicht nicht für eine räumliche Trennung der beiden Kernspinorientierungen aus.

Die Ursache liegt darin, dass die thermische Energie die energetische Aufspaltung der Kernspinniveaus sogar für sehr hohe Magnetfeldgradienten von 1 T/m um fünf Größenordnungen übertrifft. Auch die Schwerkraft liegt noch um drei Größenordnungen darüber. Unter Abkühlung des Gasgemisches auf 1 K und unter Trennung der Spinzustände senkrecht zur Schwerkraft, um ihren Einfluss zu vermeiden, würde ein Verhältnis von 0,9997 erreicht. Somit besteht kaum Hoffnung, die Xenonatome mit unterschiedlichen Spinausrichtungen räumlich mittels magnetischer Feldgradienten zu separieren.

Krjukov *et al.* demonstrieren in [30], dass eine Hyperpolarisierung von ^{129}Xe immerhin bei extrem niedrigen Temperaturen (10 mK) und hohen Magnetfeldern (15,5 T) möglich ist (theoretisch bis zu 40%). Hierzu adsorbieren sie eine oder wenige monomolekulare Xenonschichten auf Kieselgel, welches in einem Kryostaten gelagert wird. Die T_1 -Relaxationszeit von ^{129}Xe liegt bei diesen tiefen Temperaturen im Bereich von zwei Tagen, so dass der Polarisationsprozess zu lange dauern würde. Deswegen wird zusätzlich flüssiges ^3He als Relaxationsbeschleuniger verwendet, was die T_1 -Relaxationszeit von ^{129}Xe auf 40 Minuten verkürzt. Nach Entfernen des Heliums kann das hyperpolarisierte Xenon in einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Tank aufbewahrt werden (Relaxationszeit 2 – 3 Stunden). Man hofft, auf diese Weise große Mengen von hyperpolarisiertem ^{129}Xe produzieren zu können (100-1000 Liter pro Tag) [31]. Die Nachteile dieser Methode bestehen in der Unverzichtbarkeit supraleitender Hochfeld-Magnete inklusive der nötigen Kryotechnik und der Verwendung des vergleichsweise teuren Heliumisotops ^3He als Relaxans.

Somit stellt nach heutigem Stand der Technik das optische Pumpen mit Spinaustausch in einer Pumpzelle das kostengünstigste und attraktivste Verfahren zur Erzeugung großer Besetzungszahlunterschiede dar.

2.1.3 Herstellung von hyperpolarisiertem Xenon durch optisches Pumpen mit Spinaustausch



Die Idee des optischen Pumpens mit Spinaustausch besteht darin, das Spinsystem aus dem Gleichgewichtszustand in einen stark polarisierten Zustand mit hohem Besetzungszahlunterschied zu überführen, indem man sich die leicht erzeugbare Elektronenspinpolarisation eines Alkalimetalls zunutze macht. Eine Übersicht über den gesamten Hyperpolarisationsprozess gibt Abbildung 2.3. Der Hyperpolarisationsprozess erfolgt in zwei Stufen [9, 20, 32], vgl. Abbildung 2.4. Zunächst polarisiert Laserlicht die Elektronenspins von Rubidiumatomen und diese geben dann ihre Spinpolarisation an die Kernspins von ^{129}Xe weiter.

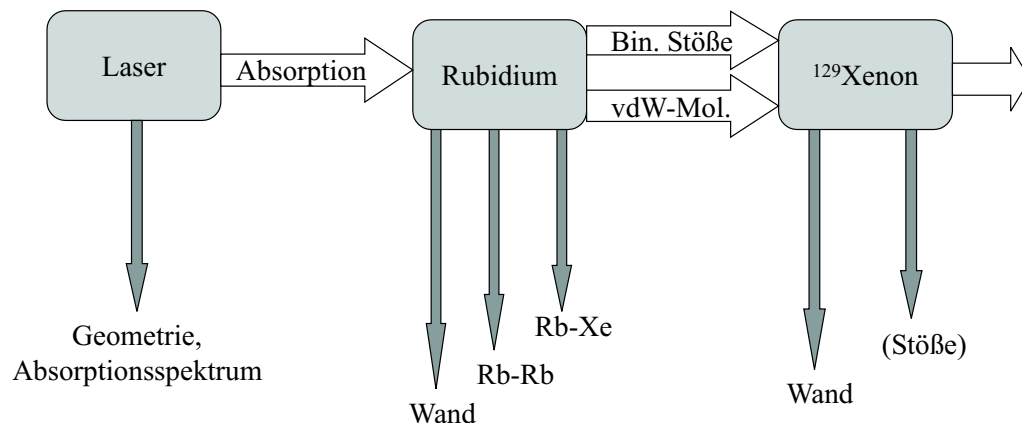


Abbildung 2.4: Schema des Spinpolarisationstransfers. Erläuterung im Text.

Der Vorgang beginnt damit, dass Rubidium durch zirkular polarisiertes Laserlicht optisch gepumpt wird. Dieses Laserlicht besitzt die Wellenlänge der Rubidium-D1-Linie (794,8 nm) und eine Drehimpulsquantenzahl von 1, so dass selektiv der Übergang des Rubidiumvalenzelektrons vom Grundzustand $5S_{\frac{1}{2}}$ mit Spin $(-\frac{1}{2})$ in den Zustand $5P_{\frac{1}{2}}$ mit Spin $(+\frac{1}{2})$ angeregt wird. Dieser angeregte Zustand besitzt eine Lebensdauer von ca. 30 ns und würde gemäß den Clebsch-Gordon-Koeffizienten mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit in die zwei Grundzustandsniveaus relaxieren. Aufgrund von Stößen mit dem als Puffergas wirkenden Stickstoff zerfallen die angeregten Zustände jedoch gleich häufig wieder in die Spin- $(\pm\frac{1}{2})$ -Grundzustände. Das zirkular polarisierte Laserlicht kann jedoch nur im Grundzustand mit Elektronenspin $(-\frac{1}{2})$ absorbiert werden, so dass sich im Grundzustand die Rubidiumatome mit Elektronenspin $(+\frac{1}{2})$ anreichern, siehe Abbildung 2.5. Daraus resultiert eine Elektronenspinpolarisation der Rubidiumatome, die fast 100% erreichen kann.

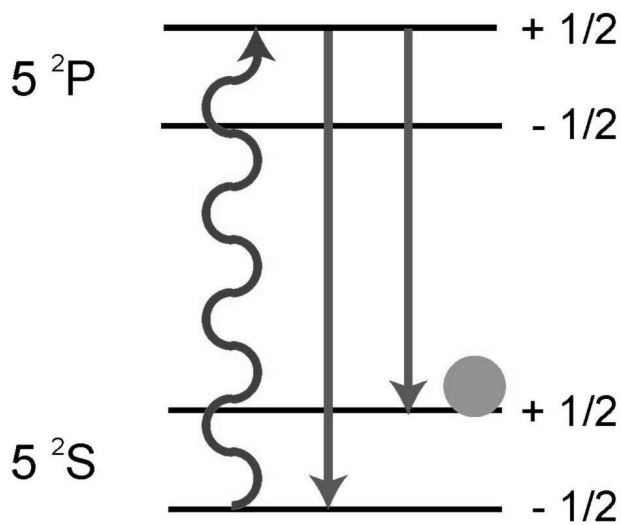


Abbildung 2.5: *Rb-Energieniveauschema im Magnetfeld ohne Hyperfeinstruktur, die aufgrund der Druckverbreiterung vernachlässigt werden kann. Das Laserlicht regt gezielt das Rb-Valenzelektron aus dem Spin- $(-\frac{1}{2})$ -S-Zustand in den Spin- $(+\frac{1}{2})$ -P-Zustand an. Von dort relaxieren die Valenzelektronen wieder in den Grundzustand (aufgrund der Stöße mit N_2 mit gleicher Wahrscheinlichkeit in beide Spinzustände). Der Spin- $(+\frac{1}{2})$ -Grundzustand wird angereichert, da der Spin- $(-\frac{1}{2})$ -Grundzustand kontinuierlich von den Laserphotonen gepumpt wird.*

Bei diesem Vorgang ist auf folgende Besonderheiten hinzuweisen:

- Das statische magnetische Feld (ca. 3 mT) und damit die Ausrichtung der Spins sollte entlang des Ausbreitungsvektors der zirkular polarisierten Photonen des Laserstrahls erfolgen.

- Das Absorptionsspektrum der Rubidiumatome kann durch hohen Druck verbreitert werden, um die Laserleistung effektiv zu nutzen. Deswegen werden oft Heliumdrücke von bis zu 1 MPa in der Pumpzelle verwendet. Eine Berechnung der Druckverbreiterung im Vergleich zu anderen Verbreiterungsmechanismen findet sich in Anhang B.
- Photonen, die von frei aus dem angeregten Zustand relaxierenden Rubidiumatomen ausgesendet werden, sind linear polarisiert und können von bereits polarisierten Rubidiumatomen im Spin- $(+\frac{1}{2})$ -Zustand absorbiert werden. Dies verringert die Gesamtspinpolarisation. Diesen Vorgang nennt man „radiation trapping“ (Strahlungseinfang). Man kann diesen Vorgang durch die Zugabe eines Puffergases wie N_2 dämpfen. Die Stickstoffmoleküle nehmen über Stöße mit den angeregten Rubidiumatomen Energie auf und „quenchen“ so die Fluoreszenz bzw. verschieben sie zu niedrigeren Frequenzen.

Im zweiten Schritt übertragen die Rubidiumatome einen Teil ihrer Spinpolarisation, die durch die Laserphotonen ständig erneuert wird, auf die ^{129}Xe -Kerne. Dies geschieht entweder durch binäre Stöße oder durch die Bildung von van-der-Waals-Molekülen mit einem dritten Partner, z.B. einem Xenon- oder Heliumatom oder einem Stickstoffmolekül, vgl. Abbildung 2.6. Die Bildungsrate von van-der-Waals-Molekülen hängt von den Teilchendichten und dem charakteristischen Zerfallsdruck des van-der-Waals-Moleküls ab. Für die beim optischen Pumpen mit Spinaustausch angewendeten hohen Drücke spielen deshalb van-der-Waals-Moleküle nur eine sehr geringe Rolle ($< 5\%$).

Sowohl binäre Stöße als auch van-der-Waals-Moleküle zerstören jedoch meist die Spinpolarisation, anstatt sie zu übertragen. Nur wenige Prozent der Stöße transferieren Spinpolarisation auf einen ^{129}Xe -Kern.

Der Polarisationsvorgang unterliegt verschiedenen Verlustfaktoren, siehe Abbildung 2.4:

- Die Absorption des Laserlichtes ist nicht ideal. Reflexionen am Glaszylinder können kaum vermieden werden. Der gaußförmige Laserstrahl wird den Glaszylinder entweder nicht ganz ausleuchten oder auch Leistung an die Umgebung abgeben. Insbesondere überlappt das Rubidiumabsorptionsspektrum nur unvollständig mit dem Laserspektralprofil, auch wenn hohe Drücke den Überlapp vergrößern helfen.
- Die polarisierten Rubidiumatome verlieren Spinpolarisation durch Relaxation an den Glaswänden, z.B. durch Wechselwirkung mit paramagnetischen Verunreinigungen im Glas. An den Wänden sinkt deswegen die Rubidiumspinpolarisation unter Umständen auf Null ab. Außerdem zerstören im Zylindervolumen Stöße mit anderen Rubidiumatomen ($\approx 3,5 \text{ s}^{-1}$)

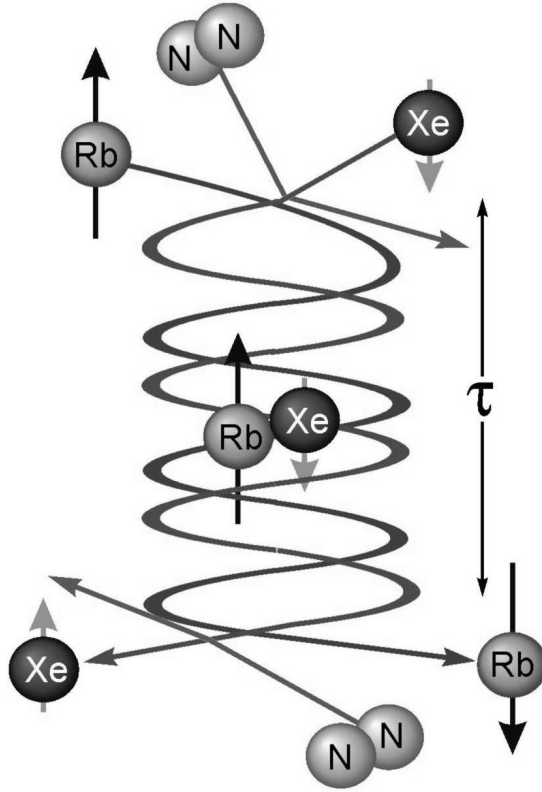


Abbildung 2.6: Entstehung und Zerstörung eines van-der-Waals-Moleküls nach [33]. Zur energetischen Stabilisierung ist dabei ein dritter Stoßpartner nötig, z.B. Stickstoff. Während der Lebensdauer $\tau \approx 1 \text{ ns}$ (für Gasdrücke $< 10 \text{ kPa}$) des Moleküls kann der Spinzustand des Rubidiumatoms auf den ^{129}Xe -Kernspin übertragen oder durch Wechselwirkung mit dem Drehimpuls des gesamten Moleküls zerstört werden.

und – aufgrund der größeren Teilchendichten noch häufiger – mit Xenonatomen ($\approx 10^4 - 10^5 \text{ s}^{-1}$) die Elektronenspinpolarisation der Rubidiumatome.

- Xenonatome verlieren ihre Spinpolarisation hauptsächlich durch Wandrelaxation, wobei aufgrund der geringeren Wechselwirkung des Kernspins mit seiner Umgebung jedoch die Relaxation meist langsamer vonstatten geht als für die Rubidumelektronenspins⁴.

Dem Hauptbeitrag zur Relaxation, der Wandrelaxation, begegnet man z.B. dadurch, dass man die Wand mit nichtmagnetischen Materialien beschichtet, z.B. mit SufraSil [34]. Die polarisierten Xenonatome schließlich können dann entweder direkt im NMR-Experiment nachgewiesen werden oder zum Spinpolarisationsübertrag auf weitere Kerne wie ^1H , ^{13}C o.ä. benutzt werden. Den bekanntesten Mechanismus zum Spintransfer bezeichnet man als SPINOE („Spin Polarisation Induced Nuclear Overhauser Effect“) [19]. Durch die dipolare Wechselwirkung zwischen den Kernspins transferieren dabei die hyperpolarisierten ^{129}Xe -Kerne Spinpolarisation auf Kerne in ihrer Umgebung.

⁴Die Relaxation aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten kann durch den experimentellen Aufbau minimiert werden und die Relaxation durch Xe-Xe-Stöße fällt verglichen mit den Wandstößen kaum ins Gewicht (vgl. 2.20).

2.2 Aufbau der Hyperpolarisationsanlage

Für die Experimente wurde von meiner Kollegin Daniela Baumer ein Xenonpolarisator ähnlicher Bauweise wie in [35] realisiert. Eine schematische Skizze der gesamten Anlage zeigt Abbildung 2.7. In einer Mischkammer kann die gewünschte Gasmischung aus Helium, Xenon und Stickstoff bereitgestellt werden. Der Heliumdruck betrug bei den Experimenten 0,55 MPa bei Raumtemperatur bzw. 0,6 – 0,7 MPa bei Ofentemperaturen von über 400 K. Im Anschluss an die Mischkammer (= „Misch“ in Abb. 2.7) passiert die Gasmischung einen oxidativen Filter (Magnesium), der die Mischung von Verunreinigungen (O_2) reinigt. Diese würden sonst das flüssige Rubidium oxidieren und als paramagnetische Verunreinigungen zu deutlich höheren Spinrelaxationsraten führen. Anschließend tritt das Gasgemisch in die von einem Ofen umgebene Pumpzelle ein. Die Ofentemperatur kann mit einer Temperaturkontrolleinheit auf ± 1 K genau eingestellt werden. Der Ofen erreicht zwar die Zieltemperatur innerhalb weniger Minuten, aber Laserabsorptionsmessungen haben gezeigt, dass die Rubidiumverteilung in der Pumpzelle bei statischem Betrieb, also ohne kontinuierlichen Gasfluss, etwa zwei Stunden zur Äquilibration benötigt. Dann wird der 25 W-Diodenlaser (794,8 nm Wellenlänge bei 1,5 nm Halbwertsbreite) vier Minuten angeschaltet und polarisiert den Rubidiumdampf, der über die Spinaustauschprozesse die ^{129}Xe -Kernspins polarisiert. Das Magnetfeld zur Ausrichtung der Spins (3 mT) wird von einem Helmholtzspulenpaar erzeugt. Anschließend wird das Xenongas in einem U-Rohr aufgrund seines hohen Gefrierpunktes mit Hilfe von flüssigem Stickstoff kondensiert und der Rest des Gasgemisches wird abgepumpt. Ein 40 mT-Permanentmagnet stellt dabei sicher, dass die Spinpolarisation des gefrorenen Xenon erhalten bleibt. Die T_1 -Zeit für festes Xenon beträgt unter diesen Bedingungen etwa eine Stunde [36]. Schließlich wird das Xenon in das Probenröhrchen überkondensiert, welches auch für die Messungen an den inversen Mizellen verwendet wurde, siehe Abbildung 3.3 im nächsten Kapitel. Dieses befindet sich ebenfalls in flüssigem Stickstoff und einem 40 mT-Permanentmagneten. Um Messungen im NMR-Spektrometer durchzuführen (Bruker Avance 300, 7,05 T, was einer ^{129}Xe -Resonanzfrequenz von 82,98 MHz entspricht), wird es abgekoppelt. Eine Photographie der von Daniela Baumer konstruierten Pumpzelle zeigt Abbildung 2.8.

2.3 Numerische Modellierung der Pumpzelle

Während die quantenmechanischen Prozesse des Spinaustausches bereits gut verstanden sind [37], wurden die thermo- und aerodynamischen Vorgänge in einer Pumpzelle bisher noch nicht näher analysiert, obwohl die Wandrelaxation den entscheidenden polarisationslimitierenden Faktor bei der Herstellung von hyperpolarisiertem Xenon darstellt [38]. Bisherige numerische Simulationen des Pumppro-

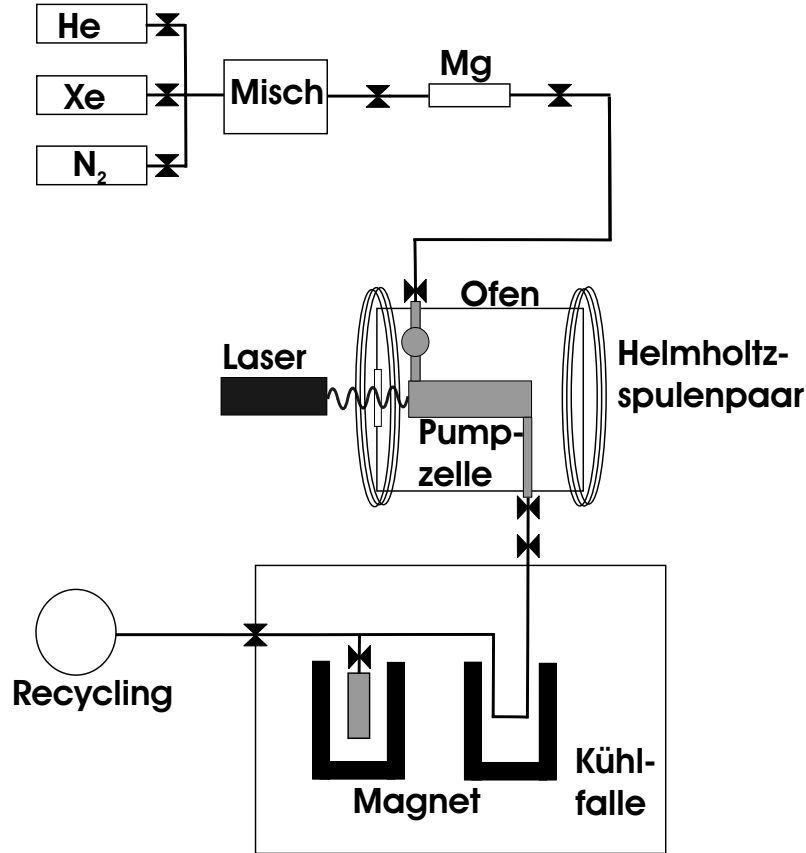


Abbildung 2.7: Aufbau der Hyperpolarisationsanlage. Beschreibung im Text.

zesses beschränken sich auf eine Dimension entlang der Zylinderachse unter Berücksichtigung des Laserspektralprofils [38, 39]. Wandrelaxation kann aber gerade durch Konvektion transversal zur Zylinderachse verstärkt werden. Das Auftreten von Konvektion in Pumpzellen [40, 41] und eine zweidimensionale Variation der Rubidiumspinpolarisation [38] wurden bereits experimentell bestätigt. Eine dreidimensionale Simulation mit Hilfe der „Finite-Elemente-Methode“ (FEM) kann also einen tieferen Einblick in das Wechselspiel von Konvektion, Wandrelaxation, Rubidium- und Xenonspinpolarisation geben.

2.3.1 Geometrie der Pumpzelle

Um die Vorgänge in der Pumpzelle zu simulieren, wurde die Software FEMLAB 3.1 (COMSOL, Stockholm, Schweden) verwendet. Die komplexe 3D-Geometrie der Pumpzelle (vgl. Abb. 2.9) wurde auf den zentralen Pumpzylinder (2 cm Durchmesser, 10 cm Länge) reduziert, der wiederum aufgrund seiner Symme-

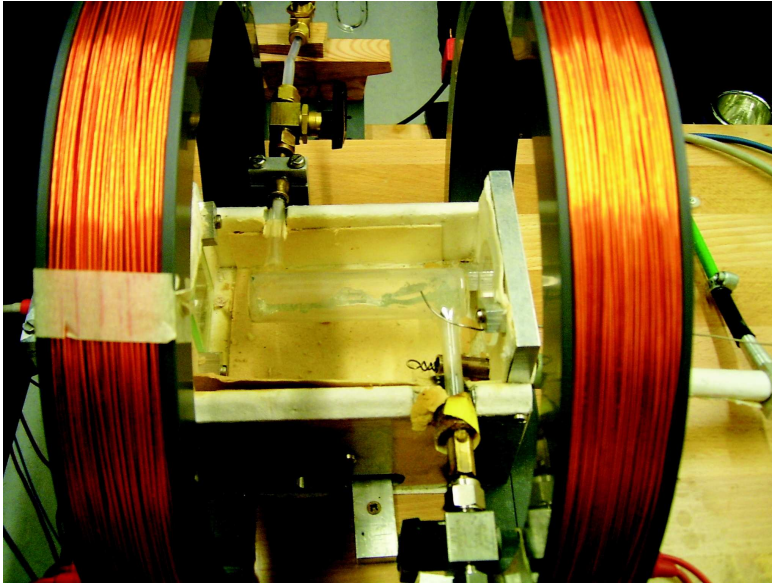


Abbildung 2.8: Foto der Pumpzelle, die in den Experimenten verwendet wurde. Das Magnetfeld wird durch ein Helmholtz-Spulenpaar erzeugt. In der Pumpzelle sind deutlich noch Spuren von kondensiertem Rubidium zu erkennen (Foto: Daniela Baumer).

trie zur x - z -Mittellebene nur zur Hälfte berechnet werden musste. Diese Vereinfachung, die Arbeitsspeicher und Rechenzeit spart, erscheint gerechtfertigt, da der Pumpvorgang nur in diesem Teil der Pumpzelle stattfindet, während der Rest nur dem Transport der Gasmischung dient. Zu- und Abfluss der Pumpzelle könnten über Wandrelaxation und Gasaustausch mit dem zentralen Zylinder zu einer etwas stärkeren Relaxation der Spinpolarisationen beitragen. Da die Zylindersymmetrie durch die transversal zur Zylinderachse wirkende Schwerkraft gebrochen wird, kann die Geometrie nicht auf zwei Dimensionen reduziert werden. Eine Abbildung des für die numerischen Berechnungen verwendeten Gitters („mesh“) in der Halbzylindergeometrie findet sich in Anhang D, Abbildung D.1.

2.3.2 Gleichungen und Randbedingungen

Die orts aufgelöste dreidimensionale Simulation der physikalischen Prozesse in der Pumpzelle basiert auf einem klassischen, makroskopischen Ansatz. Quantenmechanische Überlegungen gehen nur über die Ratenkoeffizienten ein, die aus der Literatur übernommen wurden (vgl. Tabelle A.3). Die Simulationen kommen ohne willkürliche Fitparameter aus (abgesehen von Gleichung (2.37) mangels Literaturwerte).

Die acht lokalen Variablen sind über folgende acht partielle Differentialgleichungen miteinander gekoppelt, deren Randbedingungen an die zwei Fälle der statischen und der „continuous-flow“-Pumpzelle angepasst wurden:

- (i) das Navier-Stokes-Gleichungssystem inklusive der zugehörigen Kontinuitätsgleichung für die Gasgeschwindigkeit $\vec{v}(\vec{r})$, den Gesamtdruck $p(\vec{r})$ und die Gas-

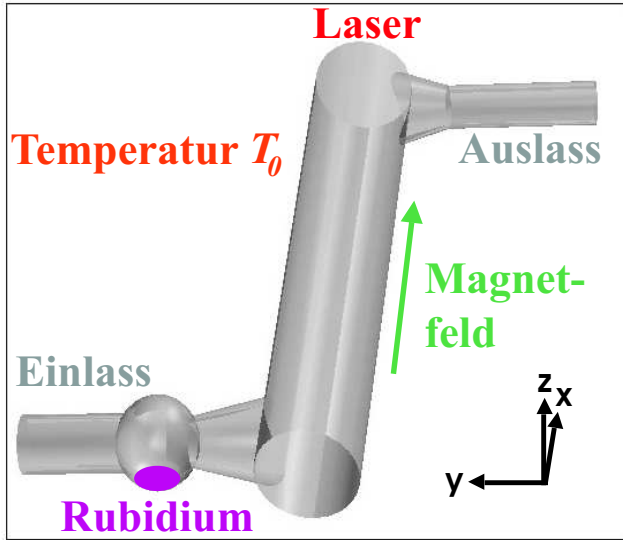


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau der verwendeten Pumpzelle (Durchmesser: 2 cm, Länge: 10 cm). Der Laser strahlt (anti-)parallel zur x -Achse ein (vgl. „continuous-flow“-Pumpzelle, 2.5.3), das Magnetfeld verläuft entlang der x -Achse, die Schwerkraft wirkt antiparallel zur z -Achse.

dichte $\rho_{gas}(\vec{r})$, die außerdem noch über das ideale Gasgesetz gekoppelt sind,

(ii) die Wärmeleitungsgleichung für die Temperatur $T(\vec{r})$,

(iii) die Gleichung für die Pumprate $\gamma_p(\vec{r})$, die die Anzahl der von Rubidiumatomen absorbierten Laserphotonen angibt und

(iv) die Ratengleichungen für den mittleren Rubidiumspin $S_z(\vec{r})$ und den mittleren ^{129}Xe -Spin $I_z(\vec{r})$.⁵

Diese Gleichungen wurden alle für den stationären Fall gelöst, d.h. alle partiellen Ableitungen nach der Zeit ($\partial_t \equiv \frac{\partial}{\partial t}$) werden gleich Null gesetzt. Dies stellt wieder nur eine idealisierte Näherung dar. Im Experiment existiert zunächst eine Art „Einschwingvorgang“ (etwa zwei bis drei Minuten), in dem der Pumpprozess sich einem metastabilen Gleichgewichtszustand nähert. Im weiteren Verlauf kommt es jedoch zu verstärktem Abscheiden von Rubidium an den Zylinderwänden (insbesondere am Lasereintrittsfenster) und zur Bildung von Rubidiumoxiden, was für Pumpzeiten über etwa 10 – 15 Minuten schließlich zum Zusammenbruch des Pumpvorgangs und zu einem starken Absinken der Spinpolarisation führt. Für die metastabile, experimentell relevante Gleichgewichtsphase stellt das stationäre Modell jedoch eine gute Näherung dar.

Zu diesen partiellen Differentialgleichungen kommen noch die Gleichungen für die interpolierten Materialparameter Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und die Diffusionskoeffizienten, siehe die Übersicht in Anhang A. Diese wurden

⁵Die Spinvariablen S_z und I_z werden aus Konventionsgründen dennoch mit dem z -Index versehen, auch wenn das Magnetfeld im Diagramm eigentlich entlang der x -Achse verläuft.

aus den tabellierten Daten [42] für Helium, Xenon und molekularen Stickstoff für Temperaturen zwischen 300 K und 1000 K gefittet.

Das Navier-Stokes-Gleichungssystem und seine Randbedingungen

Der nicht-isothermale Massen- und Impulstransport in der Pumpzelle wird durch die drei Navier-Stokes-Gleichungen und die Kontinuitätsgleichung beschrieben, die als Variablen die drei Geschwindigkeitskomponenten und den relativen Druck in der Pumpzelle beinhalten:

$$\begin{aligned} \rho_{gas}(T) \partial_t \vec{v} + \rho_{gas}(T) (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = \\ -\vec{\nabla} p + (\vec{\nabla} \eta(T)) (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) + \eta(T) \Delta \vec{v} - (\rho_{gas}(T) - \rho_0) g_0 \hat{e}_z \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\partial_t \rho_{gas}(T) + \vec{\nabla}(\rho_{gas}(T) \vec{v}) = 0 \quad (2.9)$$

Hierbei bezeichnet \vec{v} das lokale Geschwindigkeitsfeld des Gasgemisches, η die temperatur- und damit ortsabhängige Viskosität, die gemäß den Werten in [42] numerisch genähert wurden, ρ_{gas} die lokale Gasdichte in Abhängigkeit von der Temperatur T im Unterschied zur Gasdichte ρ_0 bei der vom Ofen vorgegebenen Temperatur T_0 . g_0 ist die Erdbeschleunigung, die in negative z -Achsen-Richtung wirkt.

Diese Form der Navier-Stokes-Gleichung gilt für monoatomare Gase, deren Volumenviskosität gleich ihrer Scherviskosität ist⁶. Zentrale Bedeutung kommt dabei dem Schwerkraftterm zu, der durch Temperaturunterschiede in der Pumpzelle zu Auftrieb in den heißeren Bereichen der Pumpzelle und damit zur Ausbildung von Konvektionsrollen führt. Die Massendichte des Gases, der Druck und die Temperatur hängen wiederum über das ideale Gasgesetz zusammen:

$$\rho_{gas}(T) = p_0 (x_{He} M_{He} + x_{Xe} M_{Xe} + x_{N_2} M_{N_2}) \frac{1}{R_{gas} T} \quad (2.10)$$

x_i bezeichnet hierbei den molaren Anteil des Gases i , M_i dessen molare Masse. p_0 ist der vom Experimentator vorgegebene Gesamtdruck (zwischen 0,5 und 1 MPa) und R_{gas} die allgemeine molare Gaskonstante. Der Unterschied zum realen Gas (van-der-Waals-Gleichung) wurde getestet (mit den van-der-Waals-Konstanten für Helium, Xenon und Stickstoff aus [43]) und beträgt, wie für monoatomare Gase zu erwarten, weniger als 1%, was die Anwendung der idealen Gasgleichung rechtfertigt.

⁶Diese Annahme erscheint für das Gasgemisch gerechtfertigt, da sowohl Helium als auch Xenon, welche zusammen mehr als 95% der Gasmischung ausmachen, monoatomare Gase sind, und auch die wenigen Anteile Stickstoff nicht stark vom monoatomaren Verhalten abweichen.

An den Zylinderwänden wurde angenommen, dass das Gas ruht ($\vec{v} = 0$) („no slip“). Außerdem wurde Spiegelsymmetrie zur Mittelebene des Zylinders angenommen, was für die statische Pumpzelle gelten sollte, während diese Bedingung für die „continuous-flow“-Pumpzelle nur näherungsweise erfüllt sein wird. Für die „continuous-flow“-Pumpzelle wurde die no-slip-Bedingung am Auslass einfach durch einen konstanten Strömungsdruck $p_{aus} = \text{const} = 0$ ersetzt⁷, was freiem Ausströmen entspricht. Am Einlass der Pumpzelle wird die Strömung durch ein Poiseuille-Strömungsprofil angenähert:

$$v_x(r) = v_0 \left(1 - \left(\frac{r}{R_{zyl}} \right)^2 \right) \quad (2.11)$$

wobei r die radiale Position im Zylinder und R_{zyl} der Radius des Zylinders ist. v_0 entspricht der maximalen Strömungsgeschwindigkeit auf der Zylinderachse, also der 1,5-fachen mittleren Geschwindigkeit der Gasmischung.

Diese Randbedingung⁸ stellt nur eine Näherung für das wahre Flussprofil dar. Der Versuch, das reale Strömungsprofil mit einem Einlass transversal zur Zylinderachse zu modellieren, scheiterte am Divergieren der Lösungsalgorithmen aufgrund der zusätzlich auftretenden Kanten⁹. Andererseits sollte diese Näherung keine signifikante Auswirkung auf die ^{129}Xe -Spinpolarisation am Auslass der Pumpzelle besitzen, da die Aufheizung durch die Absorption des Laserlichtes Unterschiede in den Strömungsprofilen am Einlass innerhalb weniger Zentimeter nivelliert, vgl. Abbildung C.1 im Anhang.

Die Wärmeleitungsgleichung und ihre Randbedingungen

Über den konvektiven Wärmetransport und die temperaturabhängige Gasdichte ist die Wärmeleitungsgleichung an die Navier-Stokes-Gleichung gekoppelt. Die Wärmeleitungsgleichung besitzt als unabhängige Variable die Temperatur T :

$$\rho_{gas}(T) c_p (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) T = -\kappa(T) \Delta T + Q \quad (2.12)$$

c_p bezeichnet die über alle Gaskomponenten prozentual gemittelte (98% Helium, 1% Xenon und 1% Stickstoff) spezifische Wärmekapazität, die sich mit Druck und Temperatur im relevanten Bereich nur minimal ändert und von daher als konstant angenommen wird [42], siehe Tabelle A.2 im Anhang. κ gibt die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches an, die für das Gasgemisch aus Helium, Xenon

⁷In die Navier-Stokes-Gleichung geht nur der Druckgradient ein, so dass für die numerische Berechnung des Strömungsprofils der Absolutwert des Druckes keine Rolle spielt.

⁸Äquivalent kann man auch eine Druckdifferenz zwischen Ein- und Auslass als Randbedingung wählen, die dann allerdings so gewählt werden muss, dass das Gas die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit am Einlass annimmt.

⁹Auch der FEMLAB-Support-Service konnte hier nicht weiterhelfen, vgl. Anhang D.

und Stickstoff in Abhängigkeit von der Temperatur T numerisch genähert wurde (siehe Gleichung (2.34)). Der Term auf der linken Seite beschreibt den konvektiven Wärmetransport, der auf der rechten Seite den durch Wärmeleitung. Der Wärmequellterm Q wird durch die Absorption des Laserlichtes vom unpolarisierten Rubidiumdampf bestimmt:

$$Q = h\nu_l n_{Rb} \gamma_p(\vec{r}) \frac{\gamma_{sd,Rb}}{\gamma_p(\vec{r}) + \gamma_{sd,Rb}}. \quad (2.13)$$

Die bei der Absorption aufgenommene Wärmeenergie ist proportional zur Energie eines Photons $h\nu_l$, der Anzahl von Rubidiumatomen pro Volumeneinheit n_{Rb} und der Anzahl der von Rubidiumatomen pro Sekunde absorbierten Laserphotonen γ_p . Dass nur die unpolarisierten Rubidiumatome Laserlicht absorbieren können, schlägt sich unter der Annahme des Gleichgewichts im Quotienten aus Rubidiumspinzerstörungsrate $\gamma_{sd,Rb}$ und der Summe aus dieser Spinzerstörungsrate und der Pumprate γ_p nieder. Hierbei wurde der Photonenspin als $\sigma = 1$ angenommen, vgl. [20, 38, 44].

Die Randbedingung wird durch den Wärmefluss durch die Glaszylinderwand mit Wärmeleitfähigkeit κ_{glas} ($= 1,16 \text{ W/(K m)}$ für Borosilikatgläser) und Dicke d_{glas} ($= 1,7 \text{ mm}$ im Mittel für die verwendete Pumpzelle) vorgegeben:

$$\kappa \hat{n} \cdot \vec{\nabla} T = \frac{\kappa_{glas}}{d_{glas}} (T - T_0). \quad (2.14)$$

Hierbei ist T_0 die Temperatur des Ofens, der den Raum um die Pumpzelle heizt.

Die Ratengleichungen für die Spinpolarisationen

Die prozentualen Spinpolarisationen P_{Xe} und P_{Rb} werden durch Multiplikation mit 200 aus den Spinvariablen erhalten. Die Ratengleichungen für den mittleren Rb-Elektronenspin S_z bzw. eigentlich den Erwartungswert des Operators $\langle \hat{S}_z \rangle$, und den mittleren ^{129}Xe -Kernspin I_z ($\langle \hat{I}_z \rangle$) lauten in Anlehnung an [35, 45]

$$-D_{Rb}(T(\vec{r}))\Delta S_z(\vec{r}) + \vec{v}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} S_z(\vec{r}) = \gamma_p(\vec{r}) \left(\frac{1}{2} - S_z(\vec{r}) \right) - \gamma_{sd,Rb} S_z(\vec{r}) \quad (2.15)$$

$$-D_{Xe}(T(\vec{r}))\Delta I_z(\vec{r}) + \vec{v}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} I_z(\vec{r}) = \gamma_{se} (S_z(\vec{r}) - I_z(\vec{r})) - \gamma_{sd,Xe} I_z(\vec{r}). \quad (2.16)$$

Hierbei sind D_{Rb} und D_{Xe} die jeweils temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten für Rubidium- und Xenonatome in Helium (welches über 95% des Gasgemisches ausmacht). γ_p bezeichnet die Rate, mit der Laserphotonen von Rubidiumatomen absorbiert werden, deren Änderung über das Pumpzellenvolumen mit einer eigenen partiellen Differentialgleichung beschrieben wird (siehe Gleichung 2.23). Neu sind der Konvektions- und der Diffusionsterm auf der linken Seite.

$\gamma_{sd,Rb}$ bzw. $\gamma_{sd,Xe}$ beinhalten alle Vorgänge, die die Rubidium-/ ^{129}Xe -Spinpolarisation zerstören, außer der Wandrelaxation, die über die Randbedingung eingeht.

Der Spinpolarisationstransfer von den Rubidium-Elektronen auf die ^{129}Xe -Kerne wird durch die Spinaustauschrate γ_{se} charakterisiert.

Zur Zerstörung der Rubidiumspinpolarisation tragen mehrere Prozesse bei, die folgendermaßen in die Gleichung eingehen:

$$\gamma_{sd,Rb} = \kappa_{Rb} n_{Rb} + \kappa_{Xe} n_{Xe} + \kappa_{N_2} n_{N_2} + \kappa_{He} n_{He} + \gamma_{trap} + \gamma_{se} \quad (2.17)$$

- *Binäre Stöße*: Hierbei bezeichnen κ_i die jeweiligen Koeffizienten für Depolarisation durch binäre Stöße von Rubidiumatomen mit Rubidium-, Xenon-, Stickstoff- und Heliumatomen mit Teilchenzahldichten n_i . Konkrete Werte können der Tabelle A.3 im Anhang A.3 entnommen werden.
- *„Radiation trapping“*: γ_{trap} beschreibt Relaxation aufgrund des sogenannten „radiation trapping“, d.h. angeregte Rubidiumatome senden beim spontanen Übergang in den Grundzustand Photonen aus, die ihrerseits weitere Rubidiumatome depolarisieren. Um diesen Vorgang zu dämpfen, können der Gasmischung Stickstoffmoleküle zugefügt werden, die Energie von den angeregten Rubidiumatomen aufnehmen und so andere Rubidiumatome vor Depolarisation schützen. Dementsprechend ist die Relaxation durch „radiation trapping“ auch umgekehrt proportional zum Stickstoffdruck (in Pascal) [9, 46, 47]:

$$\gamma_{trap} = 33000 \text{ s}^{-1} \frac{3}{3 + 0,0075 p_{N_2} [\text{Pa}]}. \quad (2.18)$$

Der Faktor 33000 s^{-1} wurde von Mortuza *et al.* übernommen [48], wobei die Messungen von Daniela Baumer für unsere Apparatur einen etwas stärkeren Einfluss des „radiation trapping“ ergaben (siehe Gleichung 2.42). Wie „radiation trapping“ von der Laserleistung abhängt, ist offenbar noch nicht untersucht, zumal es im Allgemeinen durch ausreichende Beimischung von Stickstoff unterdrückt („quenched“) wird.

- *Spinpolarisationsübertrag auf Xenon*: Die Spinaustauschrate, mit der Rubidium-Elektronenspinpolarisation auf die ^{129}Xe -Kerne übertragen wird, ist durch folgende Gleichung gegeben [35]

$$\gamma_{se} = n_{Rb} \left(\langle \sigma_{se} v \rangle + \frac{k_{se,He}}{n_{He}} + \frac{k_{se,Xe}}{n_{Xe} \left(1 + 0,275 \frac{n_{N_2}}{n_{Xe}} \right)} \right), \quad (2.19)$$

wobei $\langle \sigma_{se} v \rangle$ den Querschnitt für Spinaustausch über binäre Stöße angibt, während die Koeffizienten $k_{se,He}$ und $k_{se,Xe}$ ein Maß für die Spinaustauschhäufigkeit über van-der-Waals-Moleküle mit Helium bzw. Xenon als drittem

Stoßpartner darstellen. Van-der-Waals-Moleküle mit Xenon stehen dabei in Konkurrenz zu Stickstoffmolekülen, was über den Zusatzfaktor im Nenner des letzten Terms berücksichtigt wird.

- *Xenonselbstrelaxation*: In die Ratengleichung für die ^{129}Xe -Spinpolarisation geht nur ein expliziter depolarisierender Term ein¹⁰, und zwar die Selbstrelaxation von Xenon:

$$\gamma_{sd,Xe} = \kappa_{Xe-Xe} n_{Xe}. \quad (2.20)$$

Der Selbstrelaxationskoeffizient κ_{Xe-Xe} beträgt nur $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ amagat}^{-1}$ bzw. umgerechnet $1,86 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ [25]. Aus diesem Grund erscheint für die Simulationen die Abschätzung von Cates *et al.* [45] sinnvoller, der die gesamte Xenonspindepolarisationsrate $\gamma_{sd,Xe}$ mit einer oberen Grenze von $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ abschätzt. Auch dieser Term ist immer noch 2–4 Größenordnungen kleiner als die Spinaustauschrate, so dass sein Einfluss im Prinzip vernachlässigbar wäre.

- *Wandrelaxation*: Man geht davon aus, dass der Hauptbeitrag zur Relaxation der Spinpolarisationen von Stößen mit der Wand stammt. Während diese Wandrelaxation in Experimenten nur als globale, konstante Rate angegeben wird, kann sie in FEM-Simulationen lokal über die Randbedingung implementiert werden. Für den mittleren Rubidium-Elektronenspin wurde diese Randbedingung gemäß [32] hergeleitet. Hierbei wird angenommen, dass die Rubidiumatome an der Glaswand, z.B. durch paramagnetische Verunreinigungen, vollständig depolarisiert werden. Dabei wird also die gesamte Rb-Spinpolarisation an der Wand über eine charakteristische Diffusionslänge, die durch den Diffusionskoeffizienten D_{Rb} und die Pumprate γ_p bestimmt wird, abtransportiert, vgl. die ausführliche Diskussion in Anhang F:

$$D_{Rb}(T(\vec{r})) \nabla S_z(\vec{r}) = -S_z(\vec{r}) \sqrt{\frac{1}{2} \gamma_p(\vec{r}) D_{Rb}(T(\vec{r}))} \quad (2.21)$$

Unter gleichen Bedingungen ergibt sich die Randbedingung für Xenon zu

$$D_{Xe}(T(\vec{r})) \nabla I_z(\vec{r}) = -I_z(\vec{r}) \sqrt{\frac{1}{2} \gamma_{se} D_{Xe}(T(\vec{r}))}. \quad (2.22)$$

Dies entspricht einem „worst-case-Szenario“, da die Xenonkernspins, anders als die Rubidiumatomspins, normalerweise erst nach mehreren Stößen mit der Wand depolarisiert werden. Dem kann Rechnung getragen werden, indem man einen zusätzlichen Faktor, dessen Wert zwischen Null und Eins liegt, auf der rechten Seite der Gleichung einführt.

¹⁰Da das von einem Helmholtzspulenpaar erzeugte Magnetfeld unserer Apparatur ausreichend homogen ist, kann man die Relaxation aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten vernachlässigen.

Die Gleichung für die Pumprate

Die Variation der Pumprate, also der Anzahl der von Rubidiumatomen pro Sekunde am Ort \vec{r} der Pumpzelle absorbierten Laserphotonen, lässt sich über folgende Gleichung darstellen [20, 44, 49]:

$$\partial_x \gamma_p(\vec{r}) = -\beta \gamma_p(\vec{r}) n_{Rb} \left(1 - \sigma \frac{\gamma_p(\vec{r})}{\gamma_{sd,Rb} + \gamma_p(\vec{r})} \right). \quad (2.23)$$

Diese Gleichung berücksichtigt, dass nur die depolarisierten Rubidiumatome (Teilchenzahldichte n_{Rb}) Laserphotonen absorbieren können, indem der Anteil der schon polarisierten Rubidiumatome (in Form des Verhältnisses von Pumprate γ_p zu Depolarisationsrate $\gamma_{sd,Rb}$ und Pumprate) subtrahiert wird. Der Photonen spin σ wird mit 1 genähert. Steht der Laser am Auslass und nicht am Einlass, so wechselt lediglich das Vorzeichen der rechten Seite. Entscheidende Bedeutung kommt dem Faktor β zu, der die spektrale Überschneidung zwischen dem nicht völlig monochromatischen Laseremissions- (Wellenlänge $\lambda_l = 794,8$ nm, Linienbreite $\delta\lambda_l = 1,5$ nm, Frequenzbreite $\delta\nu_l$) und dem druckverbreiterten Rubidiumabsorptionsspektrum (Frequenzbreite $\delta\nu_{Rb}$) misst:

$$\beta = 2\sqrt{\pi \ln 2} \frac{r_e f \lambda_l^2 w'(r, s)}{\delta\lambda_l} \quad (2.24)$$

wobei r_e der klassische Elektronenradius ist und $f \approx 1/3$ die Oszillatorstärke der Rubidium-D1-Linie (siehe Anhang B). Das spektrale Überlappintegral w hängt vom Verhältnis der Linienbreiten r (von Laserphotonen und Rubidiumatomen) und von der Verschiebung der Frequenzen größter Intensität s beider Spektren ab:

$$w = w' + iw'' = \exp(\ln 2 (r + is)^2) \operatorname{erfc}(\sqrt{\ln 2} (r + is)) \quad (2.25)$$

$$s = 2 \frac{\nu_l - \nu_{Rb,D1}}{\delta\nu_l} \quad (2.26)$$

$$r = \frac{\delta\nu_{Rb,D1}}{\delta\nu_l}. \quad (2.27)$$

Diese Integrale sind im Handbuch von Abramowitz und Stegun [50] tabelliert und wurden im relevanten Wertebereich durch ein Polynom genähert. Die genaue Berechnung der Druckverbreiterung von Rubidium $\delta\nu_{Rb}$ und die Funktionen w' und β werden im Anhang B dargestellt.

Am Lasereintrittsfenster (bei $x_{las} = 0$ bzw. $x_{las} = l$) berechnet sich die Pumprate aus dem Produkt von spektralem Überlappparameter β mit der Zahl der Laserphotonen pro Strahlquerschnitt (unter der Annahme vollständiger Ausleuchtung des Pumpzylinderquerschnitts) mit durchschnittlicher Energie $h\nu_l$ bei gegebener Laserleistung w_{laser} :

$$\gamma_p(x_{las} = l) = \beta \frac{w_{laser}}{A_{laser} \cdot h\nu_l}. \quad (2.28)$$

Materialparameter

Neben diesen partiellen Differentialgleichungen für die Variablen des Systems müssen noch mehrere Materialparameter, die insbesondere von der Temperatur und damit vom Ort abhängen, berücksichtigt werden. Eine Zusammenstellung aller dieser Parameter findet sich im Anhang A.

- *Rubidiumdampfteilchendichte n_{Rb}* :

Den wichtigsten dieser Parameter stellt die Rubidiumteilchendichte n_{Rb} dar. Diese wird durch die Verdampfung des Rubidiums in der Glaskugel am Einlass bestimmt und hängt im Gleichgewicht ausschließlich von der Temperatur des Rubidumtropfens ab (T_{Rb}), die für die Simulationen gleich der Ofentemperatur gesetzt wurde¹¹ ($T_{Rb} = T_0$). Im Experiment muss dementsprechend ausreichend (etwa 2 Stunden) äquilibriert werden, bevor mit dem Pumpvorgang begonnen wird. Der Dampfdruck für Rubidium nimmt jedoch ab, wenn sich im flüssigen Rubidium Oxide bilden, was sich mit zunehmender Betriebsdauer nicht vermeiden lässt.

Für den stationären Zustand im Gleichgewicht finden sich drei Gleichungen für die Rubidiumdampfteilchendichte (in m^{-3}): die Killian-Gleichung [51], die Gleichung nach Landolt-Börnstein [52] und die Smithells-Gleichung [53]:

$$n_{Rb,0} = 10^{9,55 - \frac{4132}{T_0}} \text{ Pa} \cdot \frac{1}{k_B \cdot T_0} \quad (2.29)$$

$$n_{Rb,0} = 10^{11,985 - \frac{4558}{T_0}} 133,322 \text{ Pa} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{-1,45} \frac{1}{k_B \cdot T_0} \quad (2.30)$$

$$n_{Rb,0} = 10^{9,318 - \frac{4040}{T_0}} \text{ Pa} \cdot \frac{1}{k_B \cdot T_0} \quad (2.31)$$

d.h. die Teilchendichte des Rubidiumdampfes hängt ausschließlich von der Ofentemperatur T_0 ab, die an den Außenwänden der Pumpzelle herrscht. Diese drei Gleichungen unterscheiden sich für Temperaturen zwischen 365 K und 435 K um maximal 5%. In den Simulationen wurde die Gleichung nach Smithells verwendet, die zwischen den beiden anderen Kurven liegt, vgl. Abb. 2.10. Allerdings muss diese Dichte korrigiert werden, da der Heliumdruck den Atmosphärendruck übersteigt [54] und die Rb-Verdampfung verstärkt:

$$n_{Rb} = n_{Rb,0} \cdot \exp \left(M_{Rb} \cdot \frac{(p - p_0)}{\rho_{Rb,liq} \cdot R_{gas} \cdot T_0} \right) \quad (2.32)$$

¹¹In der Realität erhitzt sich jedoch das Gasgemisch im Pumpzylinder nach längerem Pumpbetrieb aufgrund der Absorption der Laserstrahlung. Damit steigt auch die Rubidiumdampfteilchendichte an. Letztlich resultiert daraus der schon erwähnte Zusammenbruch des Pumpvorgangs nach etwa 10 – 15 Minuten, vgl. den „laser heating effect“ in [38]. Bestätigt wird diese Beobachtung dadurch, dass die Lösungsalgorithmen divergieren, wenn die Temperatur des Rubidumtropfens sich mit der durchschnittlichen Pumpzelltemperatur erwärmt. Ein stationärer Zustand scheint dann nicht zu existieren. Der simulierte „quasistationäre“ Zustand (für $T_{Rb} = T_0$) wird im Fall der statischen Pumpzelle nach etwa 4 Minuten erreicht.

wobei M_{Rb} die molare Masse von Rubidium in kg pro Mol bezeichnet ($=0,08547$ kg/mol), p den Heliumdruck in Pascal, $\rho_{\text{Rb},\text{liq}}$ die Massendichte von flüssigem Rubidium ($=1420$ kg/m³) und R_{gas} die molare Gaskonstante. Bei einem Edelgasdruck von 1 MPa erhöht sich die Rubidiumdampfdichte um lediglich 2% verglichen mit Atmosphärendruck.

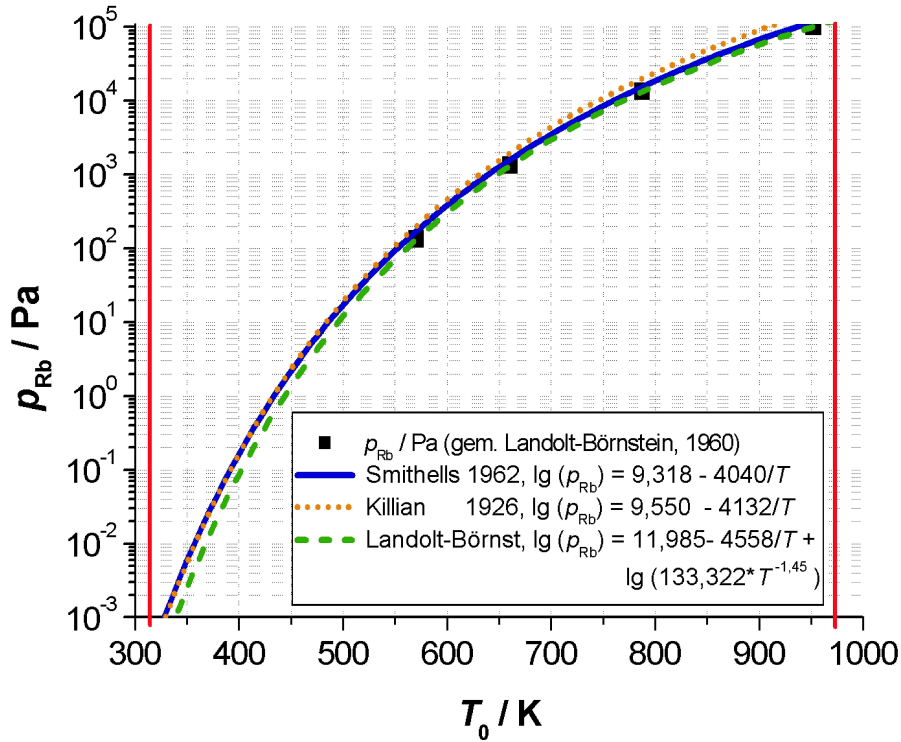


Abbildung 2.10: Rubidiumdampfdruck über der flüssigen Rubidiumphase in Abhängigkeit von der Temperatur nach drei verschiedenen Quellen. Gepunktete Linie: Kurve gemäß Killian (1926) [51] stellt eine obere Grenze dar. Gestrichelte Linie: Kurve gemäß Landolt-Börnstein (1960) [52] stellt eine untere Grenze dar. Durchgezogene Linie: Kurve gemäß Smithells (1962) [53] liegt zwischen beiden Kurven. Die senkrechten Linien stellen den Existenzbereich der flüssigen Phase von Rb (312 K–973 K) dar, in welchem die Dampfdruckgleichungen gelten.

- Viskosität η :

Die Viskosität η der Gasmischung lässt sich zwischen 300 und 1000 K mit folgendem Polynom mittels der Daten aus [42] interpolieren:

$$\eta = 10^{-7} \cdot [x_{\text{He}} (66,36 + 0,46624 T - 0,8619 \cdot 10^{-4} T^2) + x_{\text{Xe}} (-6,0435 + 0,86529 T - 2,14829 \cdot 10^{-4} T^2) + x_{\text{N}_2} (41,62 + 0,50641 T - 1,49279 \cdot 10^{-4} T^2)] , \quad (2.33)$$

wobei die Viskosität in Pa s (= 10 Poise) und die Temperatur T in K gemessen wird. Die x_i geben die Molanteile der Gase He, Xe und N₂ an. Die Druckabhängigkeit bis 1 MPa ist dabei vernachlässigbar ($\approx 1\%$).

- *Thermische Wärmeleitfähigkeit κ :*

Ebenso wird die thermische Wärmeleitfähigkeit κ interpoliert

$$\begin{aligned} \kappa = & 10^{-3} \cdot [x_{He} (107,42264 - 0,12782 T + 0,00131 T^2 \\ & - 1,53382 \cdot 10^{-6} T^3 + 5,95058 \cdot 10^{-10} T^4) \\ & + x_{Xe} (-0,14934 + 0,0221 T - 9,00141 \cdot 10^{-6} T^2 \\ & + 3,35873 \cdot 10^{-9} T^3) \\ & + x_{N_2} (2,62578 + 0,09017 T - 4,23801 \cdot 10^{-5} T^2 + \\ & + 1,43063 \cdot 10^{-8} T^3)] , \end{aligned} \quad (2.34)$$

welche in Joule pro Sekunden, Meter und Kelvin (J/(K s m)) gemessen wird. Auch hier kann die Druckabhängigkeit vernachlässigt werden.

- *spezifische Wärmekapazität c_p :*

Die Wärmekapazität c_p von Helium kann gemäß [42] für 270 – 1270 K und 0,1 – 20 MPa als konstant¹² angesehen werden ($c_p = 5192 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Auch die Änderungen der Wärmekapazitäten von Xenon (bei 400 K, 1 MPa: $c_p = 166 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und Stickstoff (bei 400 K, 1 MPa: $c_p = 1052 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) betragen nur max. 5% im relevanten Temperaturbereich. Deswegen kann der entsprechende Wert für die spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches einfach gemäß den molaren Anteilen der drei Gase (z.B. 98% Helium, 1% Xenon, 1% Stickstoff) interpoliert und als konstant angenommen werden ($c_p = 5100 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

- *Diffusionskoeffizienten:*

Diese spielen insbesondere eine Rolle bei der Wandrelaxation von Rubidium und Xenon und bestimmen die Dicke der Depolarisationsschicht entlang der Glaswand. Den Diffusionskoeffizienten (Einheit: m²/s) von Rubidium in Helium erhält man dabei über die Chapman-Enskog-Gleichung

$$D_{Rb} = D_{Rb,0} \left(\frac{T}{305 \text{ K}} \right)^{1,5} \frac{10^5 \text{ Pa}}{p_0} \quad (2.35)$$

in guter Näherung aus dem bei 305 K gemessenen Wert $D_{Rb,0} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [55]. Aus den Messdaten von Hogervorst für eine Mischung aus Helium mit 1,5% Xenon [56] ergibt sich folgende Näherung für den Diffusionskoeffizienten von Xenon in Helium (Einheit m²/s):

$$D_{Xe} = (-2,09114 \cdot 10^{-5} + 1,71727 \cdot 10^{-7} T + 2,49056 \cdot 10^{-10} T^2) \frac{10^5}{p_0} , \quad (2.36)$$

¹²Dies ist im Allgemeinen für monoatomare Gase ohne innere Freiheitsgrade möglich.

wobei der Gesamtdruck p_0 in Pa und die Temperatur T in K angegeben wird. Dieses Polynom ist genauer als die Abschätzung mittels der Chapman-Enskog-Gleichung, da die Messdaten für die Helium-Xenon-Mischung zwischen 300 K und 800 K offensichtlich vom typischen $T^{1,5}$ -Gesetz abweichen.

2.4 Numerische Berechnung der statischen Pumpzelle

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der FEM-Simulationen für die statische Pumpzelle dargestellt, wie sie in [57] publiziert sind. Insbesondere werden die Parameter Ofentemperatur, Xenon- und Stickstoffpartialdruck, Laserleistung und Pumpzelligeometrie variiert und deren Einfluss auf die ^{129}Xe -Spinpolarisation untersucht. Wenn nicht anders erwähnt, nehmen die Variablen folgende Standardwerte an: Ofentemperatur $T_0 = 420$ K, Xenonpartialdruck $p_{\text{Xe}} = 5$ kPa, Stickstoffpartialdruck $p_{\text{N}_2} = 13$ kPa, Gesamtdruck $p_0 = 1$ MPa und Laserleistung¹³ $w_{\text{laser}} = 25$ W.

Die Berechnungen zeigen klar einen Einfluss der Konvektion auf die lokale ^{129}Xe -Spinpolarisation, siehe Abbildungen 2.11 und 2.12. Die Gasströmung erreicht Geschwindigkeiten bis zu 10 cm s^{-1} , was einer Reynoldszahl von 700 entspricht¹⁴. Die Strömung sollte also laminar bleiben. Die Rayleighzahl der Gasströmung beträgt über 2000, so dass mit Konvektion zu rechnen ist¹⁵. Das Gasgemisch gleicht temperaturbedingte Dichteunterschiede also nicht nur durch Wärmeleitung (thermische, mikroskopische Bewegung), sondern durch kollektive, makroskopische Bewegung aus. Wärmetransport findet in der Pumpzelle somit vorwiegend über Konvektion (zu 99%) statt. Dies stimmt sehr gut mit den Beobachtungen von Walter *et al.* [41] überein: dort wurde eine Temperatur von 620 K im Pumpzellenzentrum unter Einfluss von Konvektion gemessen, während bei reiner Wärmeleitung 720 K erwartet worden wären (bei $T_0 = 440$ K Ofentemperatur und $w_{\text{laser}} = 15$ W Laserleistung in einer würfelförmigen Pumpzelle mit 2,5 cm Seitenlänge). Im Vergleich dazu sagen die Simulationen 623 K mit und 734 K ohne Konvektion im Pumpzellenzentrum vorher (bei $T_0 = 440$ K und $w_{\text{laser}} = 15$ W in einer zylindrischen Pumpzelle mit 2,5 cm Durchmesser). Das heiße Gasgemisch im Zentrum der Pumpzelle steigt auf und sinkt außen entlang der Glaswände wieder nach unten. Auf diese Weise vergrößert die Konvektion den Wandkontakt eines gegebenen Gasvolumenelements und damit dessen Wandrelaxation. Dieser

¹³Die Laserleistung wird hier mit w_{laser} statt mit dem üblichen P_{laser} bezeichnet, um Verwechslungen mit der Spinpolarisation, z.B. P_{Xe} , oder dem Druck, z.B. p_0 , zu vermeiden.

¹⁴Die kritische Reynoldszahl, bei der mit dem Einsetzen von Turbulenz gerechnet werden muss, liegt bei ca. 1160.

¹⁵Die kritische Rayleighzahl beim Einsetzen der Konvektion wird mit 1708 angegeben.

Effekt kann lokal die ^{129}Xe -Spinpolarisation um 5% verringern, vgl. Abb. 2.12. In der „continuous-flow“-Pumpzelle konnte sogar ein lokaler Unterschied bis zu 10% berechnet werden.

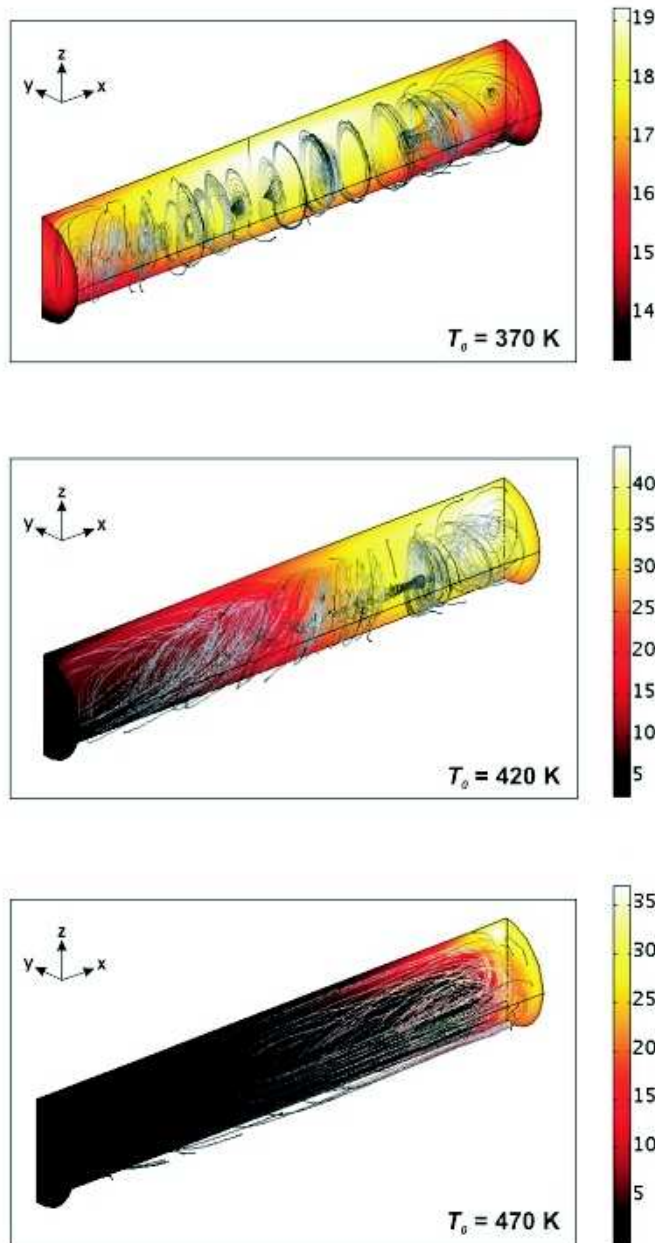


Abbildung 2.11: Räumliche Verteilung der ^{129}Xe -Spinpolarisation in der statischen Pumpzelle bei Ofentemperaturen von $T_0 = 370 \text{ K}$, 420 K und 470 K . Der Laser strahlt von rechts in den Pumpzylinder ein. Die Spinpolarisation (in Prozent) wird gemäß der Farbskala am rechten Rand kodiert. Die Stromlinien markieren das Konvektionsmuster.

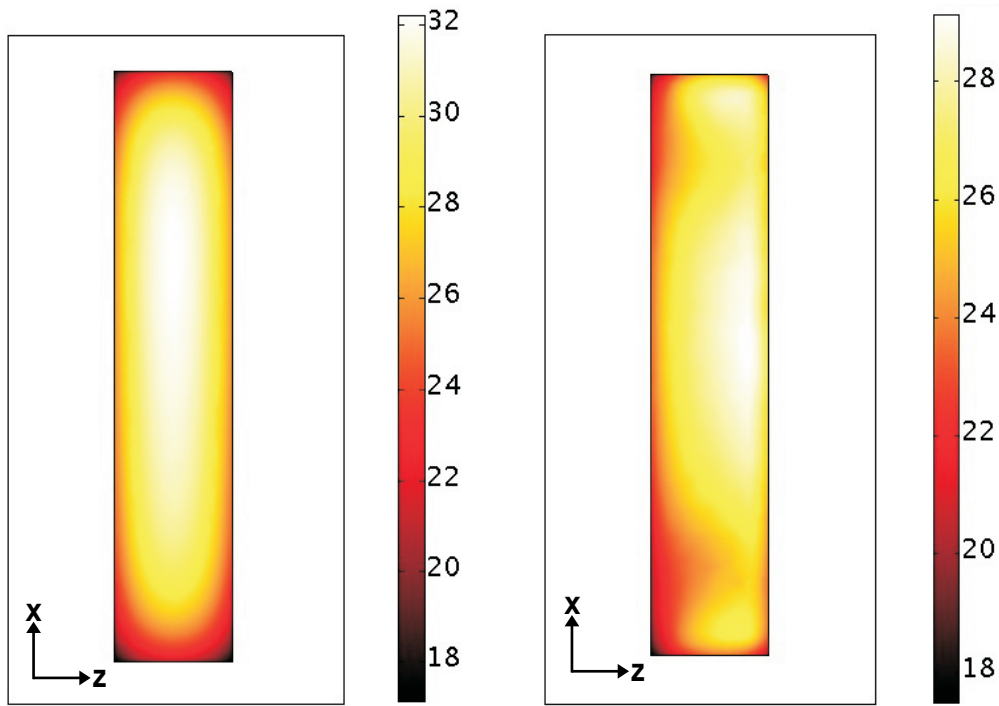


Abbildung 2.12: Longitudinaler Querschnitt entlang der Zylinderachse durch den Pumpzellenzylinder (x - z -Ebene). Links: ohne Konvektion, d.h. der Konvektions-term wurde in den entsprechenden Gleichungen gleich Null gesetzt. Rechts: mit Konvektion. Die Farbskala kodiert die lokale ^{129}Xe -Spinpolarisation in Prozent.

2.4.1 Abhängigkeit von der Ofentemperatur

Als erster Parameter soll nun die Ofentemperatur T_0 , die an den Glaswänden des Zylinders herrscht, variiert und die Auswirkungen auf die ^{129}Xe -Spinpolarisation untersucht werden. T_0 kann durch den die Pumpzelle umgebenden Heizlüfter kontrolliert werden. Da bei ausreichender Äquilibration und nicht zu langer Pumpdauer auch das flüssige Rubidium in der Kugel am Einlass der Pumpzelle die Ofentemperatur annimmt, bestimmt die Ofentemperatur direkt die Rubidiumteilchendichte in der Dampfphase. Diese wiederum hat entscheidenden Einfluss auf die Absorption des Laserlichtes in der Zelle und damit auf die Temperaturverteilung und das Konvektionsmuster.

Die Berechnungen zeigen, dass die über das gesamte Zellvolumen gemittelte ^{129}Xe -Spinpolarisation zunächst linear mit der Ofentemperatur ansteigt, bis sie ein von der Laserleistung abhängiges Maximum erreicht. Die entsprechende op-

timale Temperatur ist umso höher, je größer die Laserleistung ist¹⁶. Bei weiter ansteigenden Temperaturen, fällt dann die ^{129}Xe -Spinpolarisation exponentiell ab, wie in Abbildung 2.13 zu sehen.

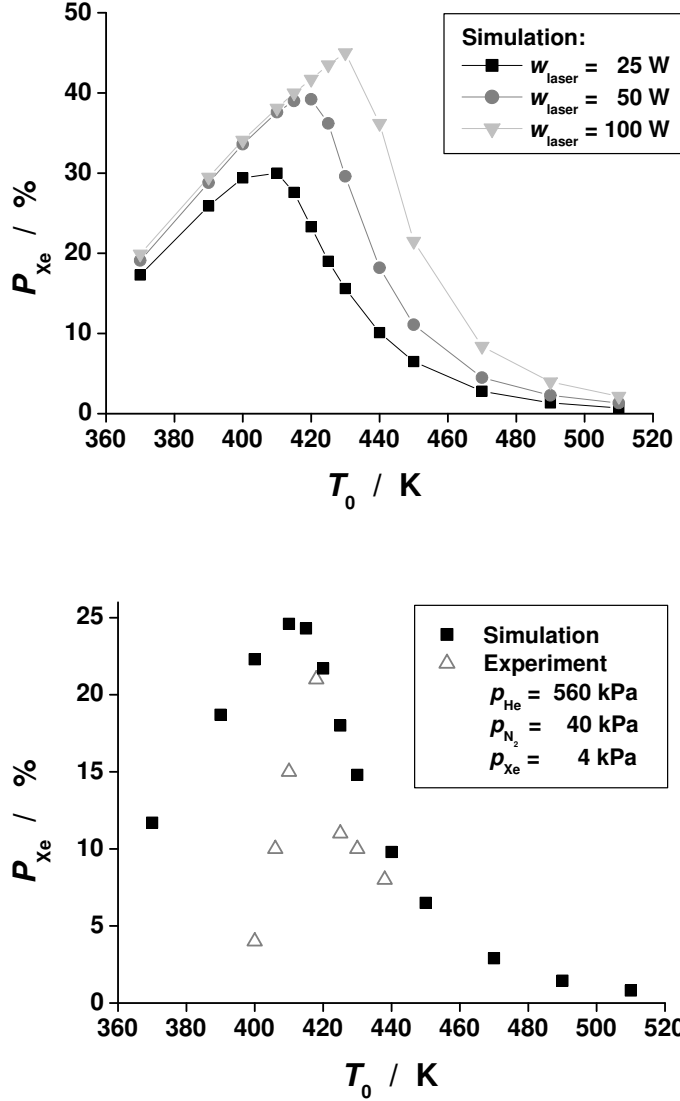


Abbildung 2.13: Mittlere ^{129}Xe -Spinpolarisation in Abhängigkeit von der Ofentemperatur bei verschiedenen Laserleistungen. Oben: Simulation für $p_{\text{Xe}} = 5$ kPa, $p_{\text{N}_2} = 13$ kPa und $p_0 = 1$ MPa. Unten: Simulation (Quadrat) und Experiment (Dreiecke) für $p_{\text{Xe}} = 4$ kPa, $p_{\text{N}_2} = 40$ kPa und $p_{\text{He}} = 560$ kPa.

Dieses Verhalten korreliert qualitativ gut mit den experimentellen Daten. In beiden Fällen wird zunächst ein linearer Anstieg der ^{129}Xe -Spinpolarisation und anschließend der Übergang zu einem etwa exponentiellen Abfall beobachtet. Die Maximaltemperatur liegt in etwa bei der gleichen Temperatur (Abweichung 8 K).

¹⁶Die Rubidiumdichte nimmt stark mit der Temperatur zu, so dass auch die Absorption des Laserlichts entsprechend verstärkt wird. Somit sinkt bei kleinen Laserleistungen die Eindringtiefe des Laserlichts in die Pumpzelle.

Der quantitative Unterschied der berechneten und gemessenen ^{129}Xe -Spinpolarisationen bei Temperaturen unterhalb der Optimaltemperatur dürfte höchstwahrscheinlich durch den Unterschied zwischen realer Rubidiumdampfdichte und der über die Smithells-Gleichung [53] berechneten bedingt sein. Ähnliche Probleme werden bei Ruth *et al.* [58] und Jau *et al.* [59] diskutiert. Die Ursache liegt möglicherweise in der schwer zu verhindernden Bildung von Rubidiumoxiden im flüssigen Rubidium, wodurch der Rb-Dampfdruck reduziert wird, und in der vernachlässigten Wandadsorption, die sich für geringere Rb-Dichten verhältnismäßig stärker auswirkt. Der lineare Anstieg der ^{129}Xe -Spinpolarisation mit der Temperatur ist dabei keineswegs trivial, da die Rubidiumdichte – und damit auch die Rb-Xe-Spinaustauschrate – von der Temperatur über die exponentielle Funktion aus Gleichung (2.31) abhängig ist. Eine Klärung dieser Fragestellung könnte eine Messung der tatsächlichen Rubidiumdichteverteilung in der Pumpzelle liefern, wie sie z.B. in [38, 59] mittels „Faraday rotation“ durchgeführt wurde.

Von einer bestimmten Rubidiumdichte an reicht die Laserleistung nicht mehr aus, um die Pumpzelle ganz auszuleuchten. Dies führt dann zu einem Abfall der Rubidium- und damit auch der ^{129}Xe -Spinpolarisation im hinteren Pumpzellenbereich. Abbildung 2.11 zeigt dieses Verhalten: Bei tiefen Temperaturen leuchtet das Laserlicht die gesamte Pumpzelle aus. Aufgrund des absorbierten Laserlichtes heizt sich das Gasgemisch am stärksten entlang der Zylinderachse auf und die Konvektionsrollen orientieren sich folglich transversal zur Zylinderachse. Bei hohen Temperaturen wird der Großteil der Laserleistung nahe des Lasereintrittsfensters absorbiert, so dass sich longitudinale Konvektionsrollen ausbilden. In Bereichen, wo die Konvektion den Wandkontakt verstärkt, sinkt die ^{129}Xe -Spinpolarisation.

2.4.2 Abhängigkeit vom Xenonpartialdruck

Je mehr hyperpolarisiertes Xenon erzeugt werden kann, desto besser ist das für die meisten Anwendungen. Immer dann, wenn das ^{129}Xe -NMR-Signal maximiert werden soll und die Xenonkonzentration variiert werden kann, stellt das Produkt aus ^{129}Xe -Spinpolarisation und Xenonpartialdruck die zu maximierende Größe dar. Deswegen spielt der Xenonpartialdruck eine wesentliche Rolle für den Hyperpolarisationsprozess. Abbildung 2.14 zeigt, dass für $T_0 = 420\text{ K}$ die simulierten Werte nur leicht über den experimentell gemessenen liegen, wie schon im vorangehenden Abschnitt über die Temperaturabhängigkeit. Eine Ausnahme bilden lediglich die ersten zwei Werte bei kleinen Xenonpartialdrücken. Diese können höchstwahrscheinlich dadurch erklärt werden, dass für kleine Xenonkonzentrationen ein Großteil der Xenonatome beim Überkondensieren in die Kühlfalle in direkten Kontakt mit der Glaswand kommen. Dies führt zu verstärkter Spinrelaxation, aber erst außerhalb der Pumpzelle.

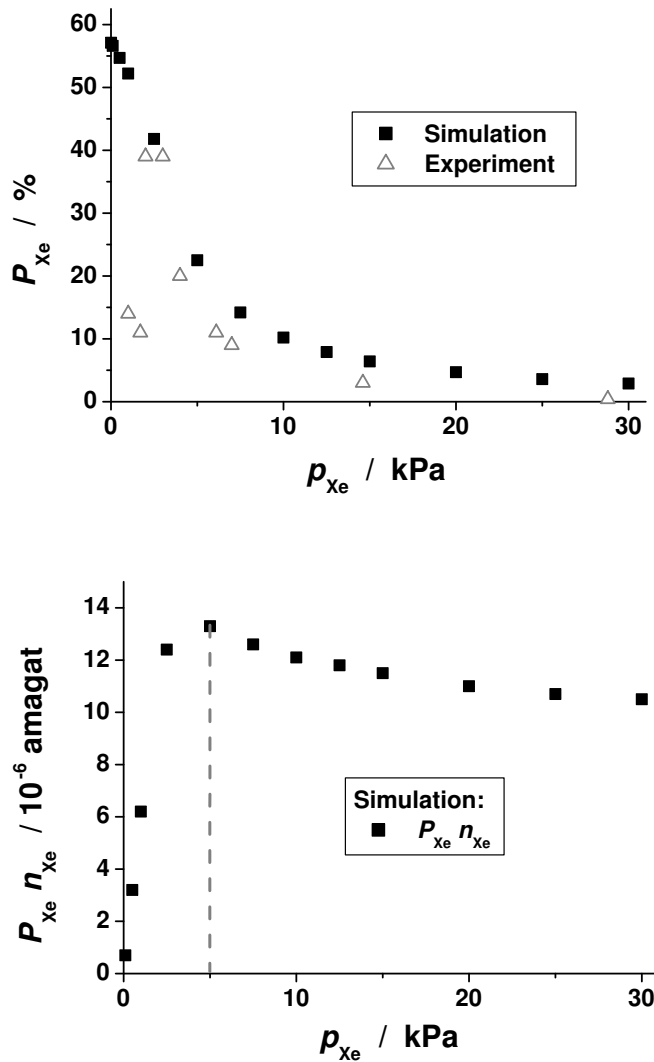


Abbildung 2.14: Oben: Mittlere ^{129}Xe -Spinpolarisation in Abhängigkeit vom Xenonpartialdruck bei $T_0 = 420 \text{ K}$ und $w_{\text{laser}} = 25 \text{ W}$; Vergleich von Simulation (Quadrate) und Experiment (Dreiecke). Unten: Aus der Simulation (Quadrate) berechnete Werte für das Produkt aus Spinpolarisation und Xenon-Teilchendichte in amagat (für natürliches Xenon mit 26% ^{129}Xe -Anteil). Die gestrichelte senkrechte Linie markiert den Xenonpartialdruck mit der größten zu erwartenden Signalintensität.

Vernachlässigt man diese ersten zwei Messwerte, so ergeben Messung und Simulation das gleiche exponentiell abfallende Verhalten bei sehr ähnlichen Werten, wie auch von Fukutomi *et al.* [60] angegeben, der seine Messungen bei $w_{\text{laser}} = 20 \text{ W}$ Laserleistung und Atmosphärendruck ($p_0 = 0,1 \text{ MPa}$) durchführte. Andererseits weisen die in unserer Arbeitsgruppe gemessenen ^{129}Xe -Spinpolarisationen kleinere Werte auf und fallen auch stärker ab als die Daten von Ruth *et al.* [58]. Dort wurde allerdings eine fünfmal kürzere Pumpzelle (9,8 ml Volumen) bei einer Laserleistung von 2 W und einem Gesamtdruck von 10 kPa verwendet und die gemessenen ^{129}Xe -Spinpolarisationswerte wurden mit einem eher willkürlich gewählten Korrekturfaktor multipliziert. Das Produkt aus ^{129}Xe -Spinpolarisation und -teilchendichte wird im hier betrachteten Experiment bei ungefähr 5 kPa Xenonpartialdruck maximal, siehe Abbildung 2.14.

2.4.3 Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck

Um Laserleistungsverluste aufgrund des sogenannten „radiation trapping“ zu minimieren, wurde die Absorption der Laserleistung für verschiedene Helium-Stickstoff-Verhältnisse ohne Xenon untersucht. Die experimentellen Daten ergeben eine minimale Absorption für ungefähr 10% Stickstoff und 90% Helium bei konstantem Gesamtgasdruck von $p_0 = 0,5 \text{ MPa}$, vgl. Abbildung 2.15. Diese Werte stimmen gut mit denen von Fukutomi *et al.* [60] überein.

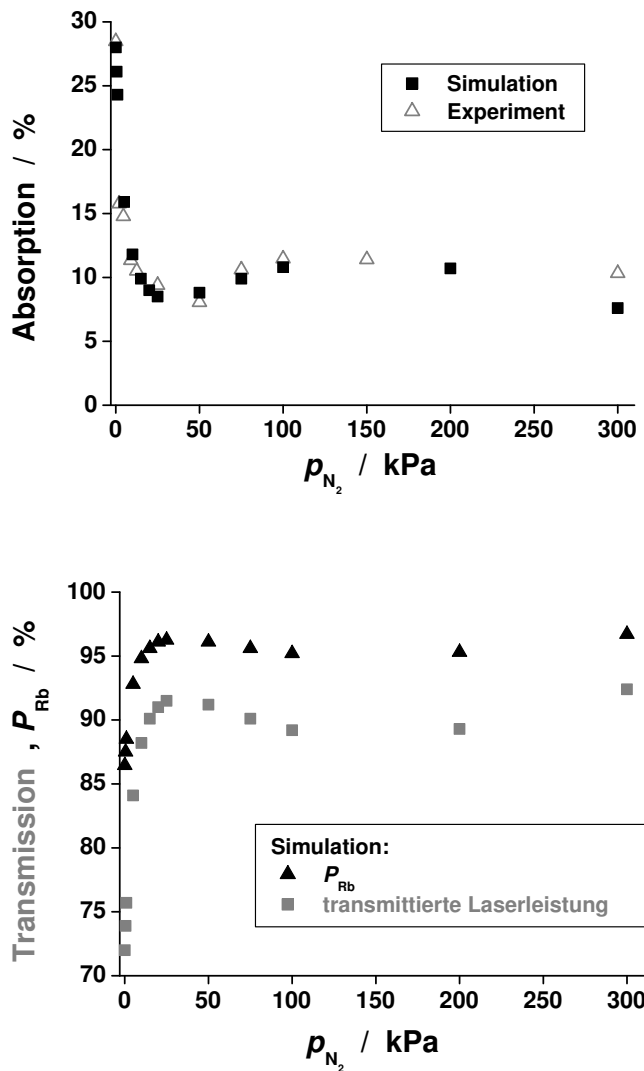


Abbildung 2.15: Oben: Laserabsorption in Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck bei konstantem Gesamtgasdruck $p_0 = 0,5 \text{ MPa}$ (aufgefüllt mit Helium, kein Xenon enthalten); Vergleich von Simulation (Quadrate) und Experiment (Dreiecke). Unten: Abhängigkeit der Rubidium-Elektronenspinpolarisation (Dreiecke) und der Transmission des Laserlichtes (Quadrate) durch die Pumpzelle vom Stickstoffpartialdruck.

Es ist allerdings darauf hinzuweisen, dass diese Messdaten nicht mit der konventionellen Gleichung (2.18) für „radiation trapping“ erklärt werden konnten. Erst durch die Einführung eines zusätzlichen Terms, der die Relaxation aufgrund von

Rb-He-N₂-van-der-Waals-Molekülen beschreibt, ergibt sich die gezeigte sehr gute Übereinstimmung mit den Daten. Dieser Term wurde in Analogie zur Gleichung für Rb-Xe-N₂-van-der-Waals-Moleküle konstruiert [33, 61, 62]:

$$\gamma_{sd,1} = \gamma_{sd,Rb} + \gamma_{vdW} \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{vdW} &= \frac{1}{T_F} \cdot q(F, F) \\ &= \frac{2}{3} n_{N_2} n_{He} \cdot \left(\frac{0,7215 \cdot Z_{85}}{1 + \left((2I_{85} + 1) \frac{p_{N_2}}{p_{vdW}} \right)^2} + \frac{0,2785 \cdot Z_{87}}{1 + \left((2I_{87} + 1) \frac{p_{N_2}}{p_{vdW}} \right)^2} + O\left(\frac{1}{x^2}\right) \right). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Hierbei umfasst $\gamma_{sd,Rb}$ wieder alle Prozesse, welche zur Zerstörung der Rubidium-Elektronenspinpolarisation beitragen (vgl. Gl. (2.17)) inklusive des „radiation trapping“, und γ_{vdW} bezeichnet den Korrekturterm aufgrund des Auftretens von Rb-He-N₂-van-der-Waals-Molekülen. Dieser wird bestimmt durch die van-der-Waals-Molekül-Bildungs-Rate T_F^{-1} pro Rubidiumatom, vgl. Gl. (7) und (8) in [33], und durch den Spinkopplungskoeffizienten für Rubidium $q(F, F)$, vgl. Gl. (84) in [61]. Der Kopplungskoeffizient gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass während der Lebenszeit des van-der-Waals-Moleküls die Spinkomponente F_Z des Rubidiumatoms zerstört wird. n_{N_2} , n_{He} und p_{N_2} geben jeweils die Teilchenzahl-dichten und den Partialdruck von Stickstoff und Helium an. Z_{85} und Z_{87} entsprechen den jeweiligen van-der-Waals-Molekül-Bildungsraten für die Rubidiumisotope ⁸⁵Rb (Häufigkeit 72,15%, Kernspin $I_{85} = \frac{3}{2}$) und ⁸⁷Rb (27,85%, $I_{87} = \frac{5}{2}$). Die Beiträge der komplizierten Terme höherer Ordnung¹⁷ $O(1/x^2)$ machen maximal 10% des Gesamtwertes dieses Terms aus und können daher vernachlässigt werden. p_{vdW} bezeichnet einen für das Aufbrechen der van-der-Waals-Moleküle charakteristischen Druck.

In der Literatur konnten leider keine Werte dieser Parameter für das System Rb-He-N₂ gefunden werden, weswegen sie an die Messdaten angepasst wurden. Es ergeben sich folgende Werte:

$$Z_{85} = 0,001 \text{ m}^6\text{s}^{-1} \quad (2.39)$$

$$Z_{87} = 0,001 \text{ m}^6\text{s}^{-1} \quad (2.40)$$

$$p_{vdW} = 1 \text{ MPa}. \quad (2.41)$$

Verglichen mit den Werten für Rb-Xe-N₂ [33] ist die Bildungsrate für Rb-He-N₂-van-der-Waals-Moleküle ca. 5000 mal kleiner, der für das Aufbrechen der Moleküle charakteristische Druck etwa 100 mal größer. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Tatsache, dass Relaxation aufgrund von van-der-Waals-Molekülen im System Rb-³He-N₂ vernachlässigt werden kann, während sie für ¹²⁹Xe in den Spinaustausch- und Spinzerstörungsraten insbesondere bei niedrigen Gesamtdrücken berücksichtigt werden muss [32, 61].

¹⁷ x ist dabei das Verhältnis von Spinrotations- zu Spinaustausch-Wechselwirkung.

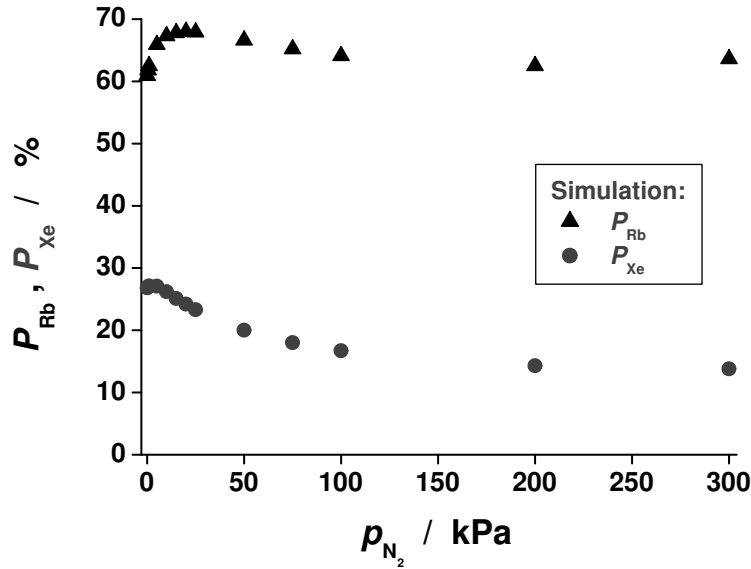


Abbildung 2.16: Rubidium-Elektronenspinpolarisation (Dreiecke) und ^{129}Xe -Spinpolarisation (Kreise) in Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck bei $T_0 = 420\text{ K}$, $w_{laser} = 25\text{ W}$ und $p_{Xe} = 5\text{ kPa}$.

Weiterhin ergab sich für die hier gemessenen Daten eine etwas größere Relaxationsrate aufgrund von „radiation trapping“ im Vergleich zu der Rate aus Gleichung (2.18). Für die Kurve in Abbildung 2.15 wurde folgende Gleichung verwendet:

$$\gamma_{trap} = 40000\text{ s}^{-1} \frac{3}{3 + 0,0006\text{ } p_{N_2}[\text{Pa}]} \quad (2.42)$$

Die entsprechende Rubidium-Elektronenspinpolarisation, die mit der transmittierten Laserleistung korrespondiert, zeigt Abb. 2.15 unten. Um die Wirkung auf die ^{129}Xe -Spinpolarisation zu untersuchen, müssen dem Gasgemisch in der Simulation noch 5 kPa Xenon hinzugefügt werden. Dadurch sinkt die Rubidium-Elektronen-Spinpolarisation von 95% auf 70%. Obwohl die Rubidium-Elektronen-Spinpolarisation anfänglich mit zunehmendem Stickstoffpartialdruck steigt, beginnt die ^{129}Xe -Spinpolarisation schon frühzeitig zu fallen, siehe Abb. 2.16. Diese hängt von der Spinaustauschrate γ_{se} ab, welche indirekt proportional zu p_{N_2}/p_{Xe} ist. Folglich sollten Stickstoff- und Xenonpartialdruck in ausgewogenem Verhältnis zueinander stehen, um die optimale ^{129}Xe -Spinpolarisation zu erreichen. Nach den Berechnungen sollten die Stickstoffpartialdrücke 20 kPa nicht übersteigen.

2.4.4 Abhängigkeit von der Laserleistung und dem Pumpzellenquerschnitt

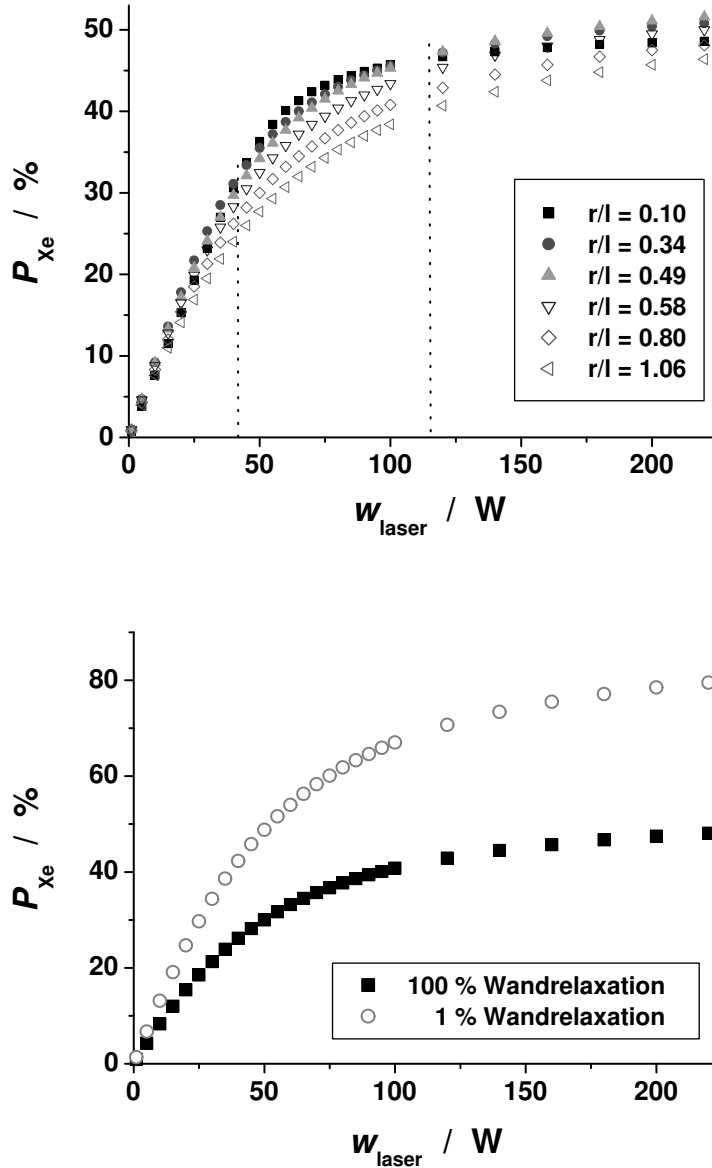


Abbildung 2.17: Oben: ^{129}Xe -Spinpolarisation für sechs verschiedene Verhältnisse des Zylinderradius zur Zylinderlänge bei konstantem Zylindervolumen von $V_0 = 31 \text{ ml}$ (bei $T_0 = 420 \text{ K}$, $p_{\text{Xe}} = 5 \text{ kPa}$, $p_{\text{N}_2} = 13 \text{ kPa}$). Unten: ^{129}Xe -Spinpolarisation für die Pumpzelle mit $r/l = 0,8$ bei zwei verschiedenen Werten für die Xenonwandrelaxation. Quadrate: Annahme, dass Xenon an den Wänden vollständig depolarisiert wird. Kreise: Um 99% verminderte Wandrelaxation für Xenon durch Einführung eines entsprechenden Faktors in Gleichung 2.22.

Als letztem Parameter für die statische Pumpzelle soll nun ihre Geometrie variiert werden. Vom Standpunkt bestmöglicher „Ausleuchtung“ her gesehen, erscheint eine zylinderförmige Pumpzelle dem Profil eines Laserstrahls besser angepasst als eine kugelförmige Pumpzelle, wie sie schon von mehreren Autoren verwendet wurde, z.B. [40, 48]. Die ^{129}Xe -Spinpolarisation einer zylinderförmigen Pumpzelle wird von drei geometrischen Faktoren beeinflusst:

- (i) von der Zylinderoberfläche, deren Größe mit der Wandrelaxation korreliert,
- (ii) vom auszuleuchtenden Querschnitt, der für gegebene Laserleistung die Photonenflussdichte bestimmt,
- (iii) und von der Länge der Pumpzelle, die sich auf den Ausleuchtungsgrad der Pumpzelle auswirkt. Die ^{129}Xe -Spinpolarisation fällt bei hohen Rb-Konzentrationen im hinteren Teil der Pumpzelle beträchtlich ab, weil der Großteil der Laserleistung schon im vorderen Teil absorbiert wird, siehe Abb. 2.11.

Bei gegebener Pumpzellenlänge l und variablem Pumpzellenquerschnitt, d.h. für variables Zylindervolumen, ergeben die Berechnungen das erwartete Resultat: Bei Verdoppelung des Radius ist die vierfache Laserleistung nötig, um die gleiche ^{129}Xe -Spinpolarisation zu erhalten. Eine einfache Rechnung zeigt, dass die Oberfläche für einen Zylinder minimiert wird, wenn seine Länge l doppelt so groß wie sein Radius r ist. Damit sollte gemäß obigem Faktor (i) für $r/l \approx 0,5$ die kleinste Wandrelaxation und die größte ^{129}Xe -Spinpolarisation zu erwarten sein. Für Laserleistungen größer als 120 W trifft diese Erwartung auch zu, vgl. Abbildung 2.17. Die Minimierung der Zylinderoberfläche zahlt sich also aus, wenn die Laserleistung ausreicht, um hohe Rubidium-Elektronenspinpolarisationen in der Pumpzelle zu erzeugen. Für mittlere Laserleistungen (45 – 120 W) werden die höchsten ^{129}Xe -Spinpolarisationen allerdings für Pumpzellen mit kleinem Radius ($r/l \approx 0,1$) erreicht. Wichtig scheint dann eher die Erzeugung ausreichend großer Photonenflussdichten über das gesamte Pumpzellvolumen. Für kleine Laserleistungen (unter 45 W) beeinflusst das Verhältnis r/l kaum die resultierenden ^{129}Xe -Spinpolarisationen. Die optimale Pumpzelle geometrie bzw. das optimale Verhältnis r/l hängt also von der verfügbaren Laserleistung ab. Am stärksten wirkt sich das für Laserleistungen zwischen 45 W und 120 W aus.

Die Wandrelaxation besitzt einen deutlich größeren Einfluss auf die ^{129}Xe -Spinpolarisation. Reduziert man die Wandrelaxation für Xenon z.B. um 99% (bei gleich bleibender Rubidiumwandrelaxation), so verdoppelt sich die resultierende ^{129}Xe -Spinpolarisation, siehe Abb. 2.17 unten. Dies zeigt die Vorteile beschichteter Wände („coating“ [34, 63]).

2.4.5 Zusammenfassung

Die durchgeführten Simulationen des Pumpvorgangs in statischen Pumpzellen stimmen insgesamt gut mit dem Experiment überein. Die auftretenden, vergleichsweise geringfügigen Abweichungen können zwanglos erklärt werden. Dabei werden, abgesehen von der Ausnahme der Rb-He-N₂-van-der-Waals-Moleküle (siehe Gl. (2.42)), keine freien Fit-Parameter benötigt, sondern ausschließlich Literaturwerte verwendet. Insbesondere bestätigt die Simulation das Auftreten und den Einfluss von Konvektion. Die entwickelte numerische Methode kann auf

Pumpzellen verschiedenartiger Geometrie angewandt und zur Optimierung der experimentellen Parameter benutzt werden.

Für das in unserer Arbeitsgruppe verwendete System ergeben sich folgende optimalen Parameter (bei $w_{laser} = 25$ W, Pumpzelle mit $r = 1$ cm, $l = 10$ cm, welche für Laserleistungen von 45 – 120 W optimal wäre): $T_0 \approx 420$ K, $p_{Xe} \approx 5$ kPa, $p_{N_2} \approx 130$ kPa, $p_0 \approx 1$ MPa. Im nächsten Abschnitt soll nun die „continuous-flow“-Pumpzelle optimiert werden.

2.5 Analytische und numerische Berechnungen zur „continuous-flow“-Pumpzelle

Der Vorteil einer „continuous-flow“-Pumpzelle liegt in der Ermöglichung deutlich längerer Experimentierzeiten. Da ständig neues hyperpolarisiertes ^{129}Xe nachgeliefert wird, ist die Messzeit nicht mehr durch die Relaxationszeit der ^{129}Xe -Kerne begrenzt. In diesem Abschnitt soll der Einfluss verschiedener Parameter auf die Produktion von hyperpolarisiertem ^{129}Xe in einer „continuous-flow“-Pumpzelle untersucht werden. Zunächst stehen die Auswirkungen der Flussbedingungen für die Verteilung des Rubidiumdampfes im Pumpzylinder im Vordergrund. Daraus folgt die Notwendigkeit der Vorsättigung des Gasgemisches mit Rubidium. Unter Annahme homogener Rubidiumverteilung in der Pumpzelle werden dann verschiedene Parameter, wie die Flussrate, die Stellung des Lasers zur Strömungsrichtung, die Einströmtemperatur des Gasgemisches und die Laserleistung variiert und auf die resultierende ^{129}Xe -Spinpolarisation hin optimiert. Anschließend wird eine Pumpzelle doppelt so großer Querschnittsfläche simuliert und ihre Vorzüge diskutiert. In einem dritten Schritt wird ein Modell des am FZ Jülich entworfenen Jet-Polarisators und verbunden damit die vertikale Lagerung des Pumpzylinders (anti-)parallel zur Schwerkraft modelliert. In der Auswertung werden die Simulationsergebnisse schließlich mit vier Messreihen aus der Literatur verglichen.

2.5.1 Vorüberlegungen zur Verteilung von Rubidiumdampf in einem durchströmten Zylinder

In der ausreichend lang äquilibrierten statischen Pumpzelle erscheint während der quasistationären Phase des Pumpvorgangs die Annahme gerechtfertigt, dass sich der Rubidiumdampf homogen verteilt. Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit diese Annahme auch für einen durchströmten Zylinder zutrifft.

Es werde angenommen, dass ein Glaszylinder an seiner Innenwand gleichmä-

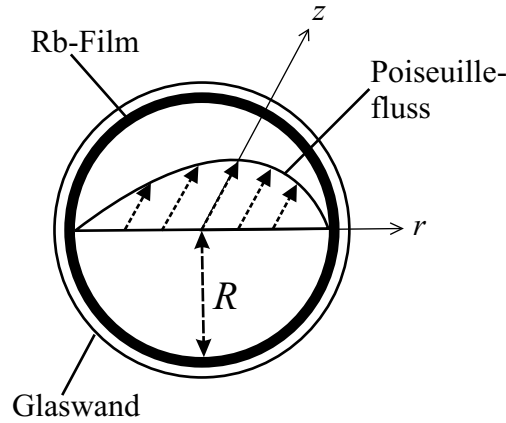


Abbildung 2.18:
Schematische Darstellung des Zylinderquerschnitts zur Berechnung der radialen Verteilung der Rubidiumdampfteilchendichte.

fig mit einem Rubidiumfilm benetzt ist¹⁸ und durch den Zylinder im Wesentlichen Heliumgas strömt¹⁹, was durch eine Poiseuille-Strömung beschrieben werden kann, siehe Abbildung 2.18. Zum einen verdampft also Rubidium von den Wänden in Richtung Zylinderachse und zum anderen wird es von der Gasströmung weitertransportiert. In Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit wird sich ein Gleichgewicht für die Rubidiumdampfverteilung einstellen.

Zunächst soll die Rubidiumverteilung für einen zweidimensionalen Zylinderquerschnitt²⁰ berechnet werden, der ein vereinfachtes Modell für den Einfluss des Pumpzylinders darstellt. Für ein gegebenes Flächenelement dieses Zylinderquerschnitts gilt im stationären Fall folgendes Strömungsgleichgewicht:

$$j_{diff} + j_{He} = 0 \quad (2.43)$$

$$j_{diff} = D_{Rb-He} \partial_r n_{Rb}(r) \quad (2.44)$$

$$j_{He} = -v_{He,z}(r) n_{Rb}(r) \quad (2.45)$$

Die Diffusionsstromdichte wird hierbei vom Diffusionskoeffizienten D_{Rb-He} von Rubidium in Helium und vom radialen Rubidiumdampfteilchendichtegradienten $\partial_r n_{Rb}(r)$ bestimmt²¹. Der Transport der verdampften Rubidiumatome hängt entscheidend von der Strömungsgeschwindigkeit des Heliumgases $v_{He,z}(r)$ parallel zur Zylinderachse ab.

Aus Gleichung (2.43) ergibt sich eine Differentialgleichung, deren Variablen n_{Rb}

¹⁸An den Pumpzellenwänden scheidet sich während des Pumpprozesses Rubidium ab, welches dann beim nächsten Gebrauch der Pumpzelle bereits als dünner Rubidiumfilm an den Wänden vorhanden ist, so dass diese Annahme gerechtfertigt ist und für die Berechnungen den Optimalfall repräsentiert.

¹⁹Die Gasmischung enthalte auch weiterhin bis zu 5% Xenon und Stickstoff, was für die zu berechnende Rubidiumdampfteilchendichte allerdings vernachlässigbar ist.

²⁰Dabei wird vernachlässigt, dass auch der Heliumgasstrom beim Fließen durch den Zylinder Rubidiumdampf aufnimmt. Dies wird im nächsten Abschnitt berücksichtigt, wenn die Vorsättigung des Gasgemisches mit Rubidium numerisch berechnet wird.

²¹Für die partielle Ableitung $\frac{\partial}{\partial r}$ wird wieder die Kurzschreibweise ∂_r verwendet.

und r sich folgendermaßen separieren lassen

$$\frac{dn_{Rb}}{n_{Rb}} = \frac{v_{He,z}(r)}{D_{Rb-He}} dr \quad (2.46)$$

mit der Lösungsfunktion:

$$n_{Rb}(r) = C_{Rb} \exp \left(\int_0^r \frac{v_{He,z}(r')}{D_{Rb-He}} dr' \right) \quad (2.47)$$

Der Vorfaktor C_{Rb} wird von der Randbedingung bestimmt und ist eine Teilchendichte. Unter der Annahme, dass die Rubidiumsicht auf dem Glaszylinder frei verdampfen kann, d.h. wir vernachlässigen kinetische Aspekte wie die Verdampfungsgeschwindigkeit, stellt sich am Zylinderrand ($r = R$) die Rubidiumdampfteilchendichte gemäß der Smithellsformel (2.31) ein.

$$n_{Rb}(r = R) = n_{Rb,0}(T_0) = 10^{9,318 - \frac{4040}{T_0} \text{ K}} \text{ Pa} \frac{1}{k_B T_0} \quad (2.48)$$

In einem Rohr bildet sich für nicht zu große Geschwindigkeiten im Allgemeinen eine Poiseuille-Strömung aus. Dann berechnet sich die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von der radialen Entfernung r von der Zylinderachse zu

$$v_{He,z}(r) = v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right). \quad (2.49)$$

Die mittlere Gasgeschwindigkeit beträgt dann $\frac{2}{3}v_0$ und das durch den Zylinder strömende Gasvolumen ist $\dot{V} = \frac{2}{3}\pi R^2 v_0$. Mit diesem Geschwindigkeitsprofil ergibt sich folgende Lösung für die Rubidiumdichte:

$$n_{Rb}(r) = C_{Rb} \exp \left(\frac{v_0}{D_{Rb-He}} \left(r - \frac{r^3}{3R^2} \right) \right) \quad (2.50)$$

Das Anpassen an die Randbedingung Gl. (2.48) liefert die Lösung:

$$n_{Rb}(r) = n_{Rb,0}(T_0) \exp \left(\frac{v_0}{D_{Rb-He}} \left(r - \frac{r^3}{3R^2} - \frac{2}{3}R \right) \right) \quad (2.51)$$

Dieses Ergebnis zeigt, wie in Abbildung 2.19 ersichtlich, dass die Rubidiumdichte unter den angenommenen Bedingungen gerade im Zentrum der Pumpzelle am niedrigsten ist, wo die Laserleistung ihren Maximalwert annimmt. Ihr Abfall skaliert exponentiell mit der Gasstromgeschwindigkeit v_0 :

$$n_{Rb}(r = 0) = n_{Rb,0}(T_0) \exp \left(-\frac{2v_0 R}{3D_{Rb-He}} \right) \quad (2.52)$$

Nach Einsetzen typischer Zahlenwerte, z.B. $v_0 = 0,01 \text{ m/s}$, $R = 0,01 \text{ m}$ und $D_{\text{Rb-He}} = 0,83 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (für eine mittlere Temperatur im Pumpzelleninneren von 480 K und einem Heliumpartialdruck von 1 MPa, vgl. Gl. (2.35)), erhält man:

$$n_{\text{Rb}}(r=0) \cong n_{\text{Rb},0}(T_0) \exp(-8) \cong 0,0003 n_{\text{Rb},0}(T_0) \quad (2.53)$$

Um die gewünschte Rubidiumteilchendichte auf der Zylinderachse zu erreichen, müsste man also zu deutlich höheren Ofentemperaturen übergehen. Sinnvoller erscheint es jedoch, das Gasgemisch schon vor Eintritt in die Pumpzelle ausreichend mit Rubidium vorzusättigen. Dieser Vorgang wird im nächsten Abschnitt modelliert.

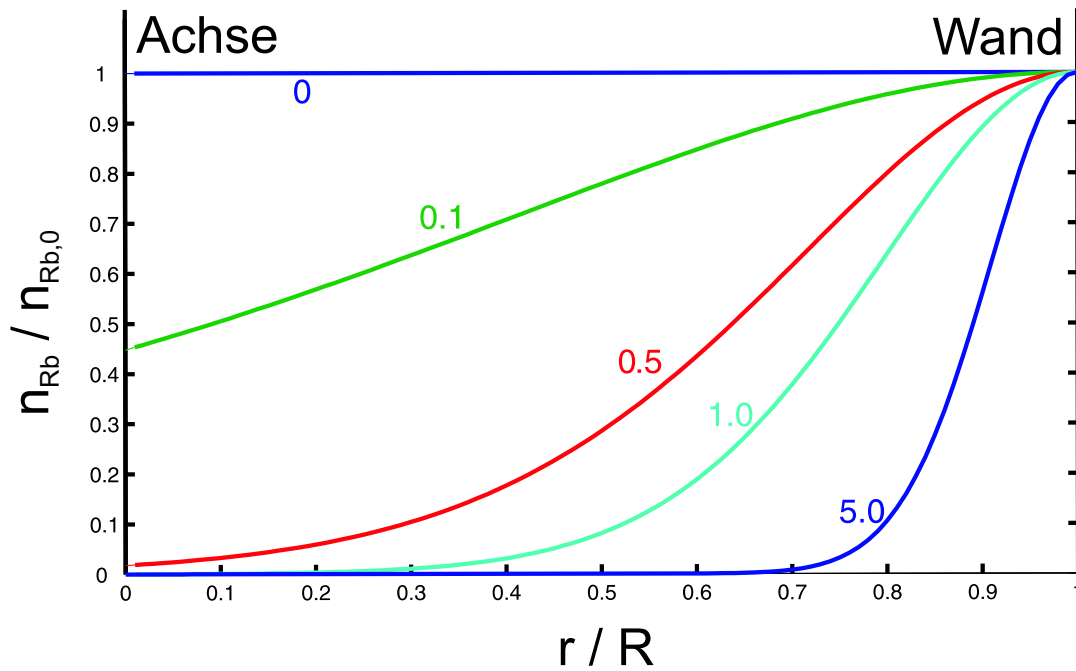


Abbildung 2.19: Radiale Verteilung der Rubidiumdampfteilchendichte im Verhältnis zur von der Ofentemperatur T_0 abhängigen Sättigungsteilchendichte $n_{\text{Rb},0}$ für verschiedene Scheitelgeschwindigkeiten des Gasgemisches $v_0 = 0 \text{ cm/s}$; $0,1 \text{ cm/s}$; $0,5 \text{ cm/s}$; 1 cm/s ; 5 cm/s .

2.5.2 Modellierung der Vorsättigung des Rubidiumdampfes

Die Homogenität der Rubidiumdampfteilchendichte spielt eine wichtige Rolle beim optischen Pumpen mit Spinaustausch von Rubidium und ^{129}Xe . In Bereichen geringer Rubidiumdampfteilchendichte fällt auch die Spinaustauschrate γ_{se} ab. Um auch bei kontinuierlichem Gasfluss eine annähernd homogene Verteilung des Rubidiumdampfes in der Pumpzelle zu gewährleisten, muss das Gasgemisch mit Rubidium vorgesättigt werden. Dazu wird der zylinderförmige Einlass der Pumpzelle durch eine zusätzliche Glasschleife verlängert, die mit flüssigem Rubidium benetzt werden kann. Während das Gasgemisch durch diese Schleife strömt, reichert es sich mit Rubidiumdampf an.

Im Folgenden geht es um die Fragestellung, wie lang eine solche Schleife sein muss, damit das Gasgemisch möglichst homogen mit Rubidiumdampf gesättigt ist, bevor es in die Pumpzelle eintritt. Die Glasschleife wird der Einfachheit halber durch einen geraden Glaszylinder ersetzt. Für den Sättigungsvorgang sollte die Form keine nennenswerte Auswirkung haben. Dieser Vorsättigungszyylinder habe eine Länge $L = 80 \text{ cm}$ und einen Radius $R = 0,5 \text{ cm}$.

Für die Rubidiumdampfteilchendichte gilt folgende Gleichung:

$$\vec{\nabla}(D_{Rb-He} \vec{\nabla} n_{Rb}) = \vec{v} \cdot \vec{\nabla} n_{Rb} \quad (2.54)$$

Diffusiver und konvektiver Transport von Rubidiumatomen stehen im stationären Fall also in lokalem Gleichgewicht. Den Simulationen liegen eine Temperatur von $T_0 = 413 \text{ K}$, ein Heliumdruck von $p_0 = 1 \text{ MPa}$ und ein konstanter Rubidiumdiffusionskoeffizient von $D_{Rb-He} = 0,066 \text{ cm}^2/\text{s}$ zugrunde. Das einströmende Gasgemisch sei noch frei von Rubidium und werde durch ein Poiseuille-Strömungsprofil angenähert, welches während des Strömens durch den Vorsättigungszyylinder erhalten bleiben soll:

$$v(r) = v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (2.55)$$

Die Scheitelströmungsgeschwindigkeit v_0 wurde mit 6 cm/s gewählt, was einer Flussrate von $4,7 \text{ ml/s}$ entspricht bzw. einer Scheitelströmungsgeschwindigkeit von $1,5 \text{ cm/s}$ im Pumpzylinder, der den doppelten Radius besitzt.

Von großer Bedeutung für die Simulation ist nun die Wahl der Randbedingung. Nur ein Teil der Zylinderoberfläche sei mit Rubidium benetzt, was einem Rubidiumtropfen am Boden entsprechen kann. Dieser Teil lässt sich über den Benetzungswinkel ϕ bestimmen, vgl. Abbildung 2.20. Dabei gilt:

$$x_0 = R \cos \frac{\phi}{2} \quad (2.56)$$

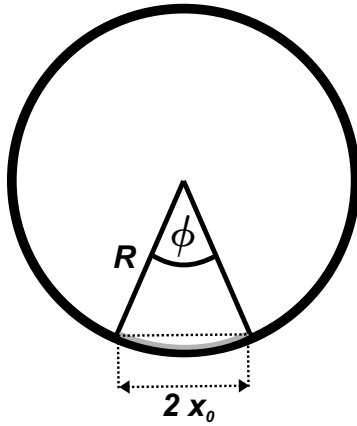


Abbildung 2.20: Querschnitt durch den Glaszylinder zur Berechnung der Vorsättigung. Flüssiges Rubidium benetzt den Boden des Glaszylinders bis zu einem Benetzungswinkel ϕ von der Achse aus gesehen.

Den Verdampfungsvorgang des flüssigen Rubidiums ins Zylinderinnere (in Richtung des negativen Normalenvektors \hat{n}) beschreibt die Hertz-Knudsen-Gleichung:

$$-\hat{n} \cdot \vec{N} = \alpha_{Rb} \frac{n_{Rb,0} - n_{Rb}}{\sqrt{\frac{2\pi M_{Rb}}{k_B T}}} \Theta(x_0 - |x|) \quad (2.57)$$

$$\text{mit } \vec{N} = -D_{Rb-He} \vec{\nabla} n_{Rb} + \vec{v} n_{Rb} \quad (2.58)$$

Durch die Theta-Funktion wird sichergestellt, dass Rubidiumatome nur innerhalb des benetzten Bereiches in den Zylinder verdampfen. In den Simulationen sei $x_0 = 2,18$ mm, was einem Benetzungswinkel $\phi = 51^\circ$ und einer Rubidiumtropfenhöhe von 0,5 mm entspricht, also einer eher dünnen Rubidiumsicht. Die Anzahl der verdampfenden Rubidiumatome ist proportional zur Differenz der Gleichgewichtsteilchendichte $n_{Rb,0}(T)$, Gl. (2.31), und der tatsächlichen Rubidiumteilchendichte n_{Rb} . Der Verdampfungskoeffizient α_{Rb} , der zwischen 0 und 1 liegt, berücksichtigt die kinetische Verzögerung beim Verdampfen. α_{Rb} hängt von der Temperatur und dem Druck ab. Im Vakuum gilt $\alpha = 1$. Leider scheinen in der Literatur keine Messwerte für α_{Rb} zu existieren. Gemäß Tsuruta *et al.* [64, 65] und Ishiguro *et al.* [66] beträgt der Kondensationskoeffizient von Kalium²² nahezu 1. Im Allgemeinen wird angenommen, dass der Verdampfungs- und der Kondensationskoeffizient für flüssige Metalle gleich sind. Demgegenüber geben Fujii-E *et al.* [67] für Kalium einen Verdampfungskoeffizienten von $\alpha_K = 0,0038$ an und stellen auch die Annahme, dass Verdampfungs- und Kondensationskoeffizient den gleichen Wert besitzen, in Frage. Ähnlich stark voneinander abweichende Werte ergeben sich auch für den Verdampfungskoeffizienten von Wasser [68].

²²Zu beachten sind allerdings die unterschiedlichen Verdampfungswärmen und -temperaturen von Kalium und Rubidium: $W_{vap,K} = 2051,5$ kJ/kg bei 293 K, $W_{vap,Rb} = 837,36$ kJ/kg bei 293 K, $T_{boil,K} = 2200$ K, $T_{boil,Rb} = 2090$ K. Diese unterschiedlichen Verdampfungseigenschaften könnten sich auch in Unterschieden im Verdampfungskoeffizienten α widerspiegeln. Dann sollte der Verdampfungskoeffizient von Rubidium also größer als der von Kalium sein.

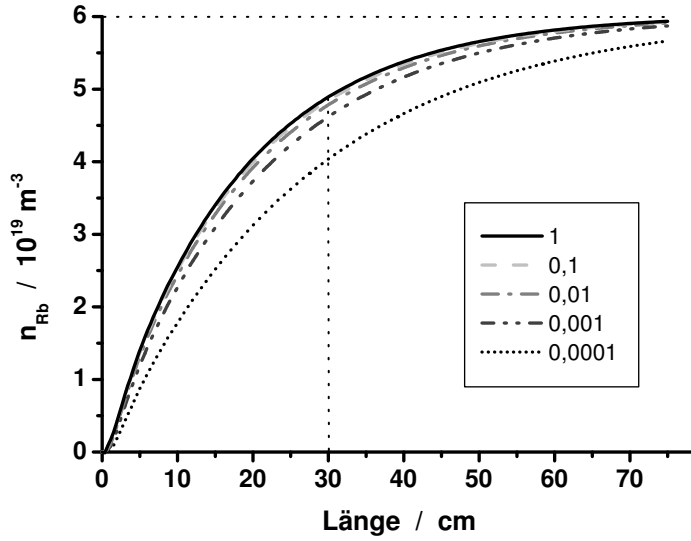


Abbildung 2.21: Rubidiumdampfteilchendichte auf der Achse eines Glasrohres von 1 cm Durchmesser und 80 cm Länge. Das Gasgemisch besitze ein Poiseuilleströmungsprofil mit einer Durchflussrate von 4,7 ml/s. Die vier Kurven entsprechen verschiedenen Verdampfungskoeffizienten von Rubidium $\alpha_{Rb} = 1; 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001$. Für das flüssige Rubidium wird ein Benetzungswinkel von $\phi = 51^\circ$ angenommen. Die horizontale Linie markiert die Sättigungsteilchendichte (für $T_0 = 413$ K). Nach 30 cm (vertikale Linie) werden etwa 75% der Sättigungsteilchendichte erreicht.

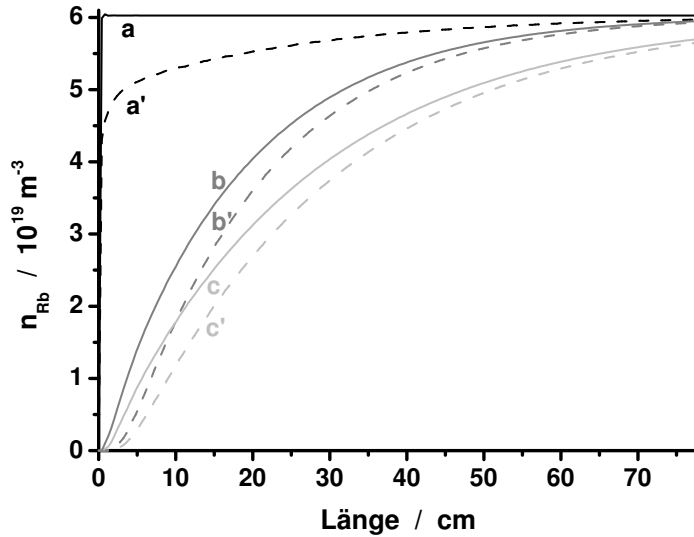


Abbildung 2.22: Rubidiumdampfteilchendichte auf der Achse (b, b'), am unteren (a, a') und am oberen Zylinderrand (c, c') für $\alpha_{Rb} = 1$ (ideale Verdampfung: a, b, c) und $\alpha_{Rb} = 0,001$ (stark gehemmte Verdampfung: a', b', c').

Der berechnete Verlauf der Rubidiumdampfdichte entlang der Rohrachse bzw. am oberen und unteren Zylinderrand, siehe Abbildung 2.21 und 2.22, erweist sich jedoch als nur leicht vom Verdampfungsfaktor α_{Rb} abhängig, solange dieser größer als 0,001 ist. Diese Bedingung sollte den obigen Überlegungen entsprechend erfüllt sein. Abbildung 2.23 zeigt den dreidimensionalen Verlauf des Vorsättigungsprozesses. Bereits nach 30 cm werden auf der Achse 75% der Sättigungsteilchendichte erreicht. Bei einem realen Vorsättigungsrohr, welches z.B. schleifenförmig um den Pumpzylinder verlaufen könnte, wird es aufgrund von mit den Schleifen verbundenen Verwirbelungen und auftretender Konvektion zu einer noch effektiveren radialen Verteilung des Rubidiumdampfes im Gasgemisch kommen, so dass unter den beschriebenen Flussbedingungen also ein Vorsättigungsrohr von 20–30 cm ausreichen sollte. Im Folgenden sei das Gasgemisch immer ausreichend mit Rubidiumdampf vorgesättigt, so dass die Rubidiumdampfteilchendichte n_{Rb} homogen verteilt und nur von der Ofentemperatur T_0 abhängig ist. Unter dieser Annahme soll der Einfluss der Flussrate und -richtung, der Laserleistung, der Ofentemperatur, des Xenonpartialdrucks und der Pumpzellengröße auf die resultierende ^{129}Xe -Spinpolarisation untersucht werden.

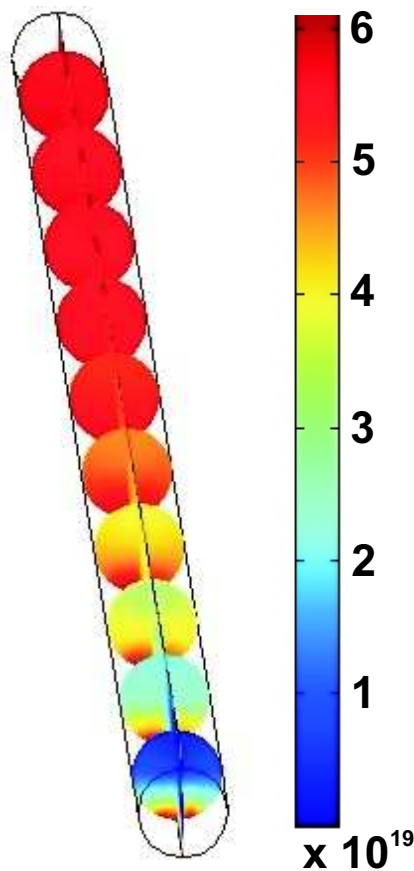


Abbildung 2.23: 3D-Darstellung der Rubidiumdampfteilchendichte (farbcodiert gemäß der Skala in Teilchen pro m^3) für $\alpha_{Rb} = 0,001$ (wie Abb. 2.21). Die Ausschnitte besitzen einen Abstand von 8 cm, der erste und der letzte sind jeweils 4 cm vom Zylinderende entfernt.

2.5.3 Abhängigkeit von der Flussrate

In diesem Abschnitt wird die Frage diskutiert, wie sich die ^{129}Xe -Spinpolarisation mit variierender Flussrate durch die Pumpzelle ändert. Dazu werde wieder ein Pumpzylinder mit einem Radius von 1 cm und einer Länge von 10 cm betrachtet. Die Laserleistung liege bei 25 W, der Xenonpartialdruck bei 5 kPa und der Gesamtdruck bei 1 MPa. Das Gasgemisch bewege sich parallel und in gleicher Richtung durch den Pumpzylinder wie die Laserstrahlung.

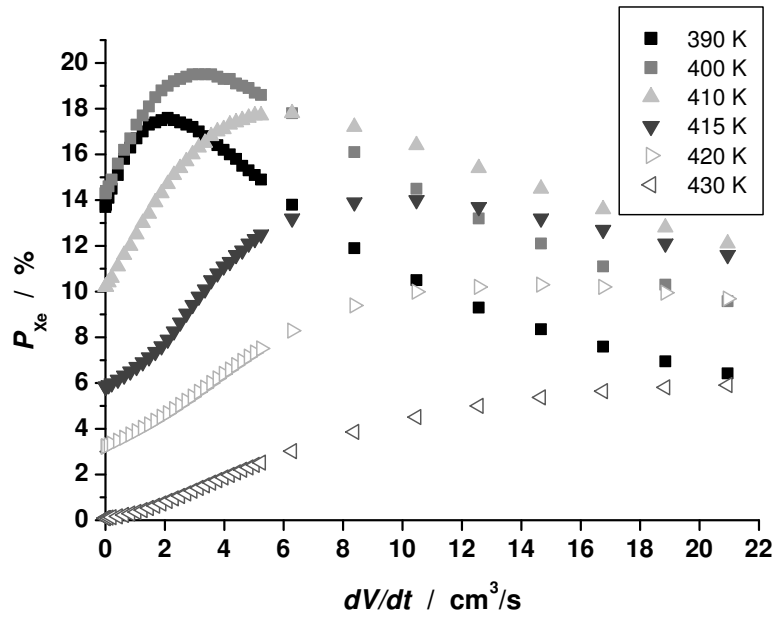


Abbildung 2.24: Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Flussrate bei verschiedenen Ofentemperaturen (Pumpzylinder: $R = 1 \text{ cm}$, $p_{\text{Xe}} = 5 \text{ kPa}$, $w_{\text{laser}} = 25 \text{ W}$, Laser und Gasstrom parallel).

Abbildung 2.24 zeigt die berechneten Ergebnisse. Die maximal erreichbare ^{129}Xe -Spinpolarisation scheint unter diesen Bedingungen bei etwa 20% zu liegen, also deutlich niedriger als in der statischen Pumpzelle ($P_{\text{Xe},\text{max}} \approx 30\%$ für 25 W). Außerdem wird dieses Maximum schon für eine Ofentemperatur von $T_0 = 400 \text{ K}$ erreicht und nicht erst bei 420 K. Die erreichbare ^{129}Xe -Spinpolarisation wird vor allem durch zwei Faktoren bestimmt: auf der einen Seite von einer möglichst langen Aufenthaltszeit der Xenonatome im Bereich des hochpolarisierten Rubidiums, während welcher ^{129}Xe mittels der Spinaustauschprozesse Spinpolarisation aufnehmen kann (diese Zeit darf umso kürzer sein, je mehr Rubidiumatome sich im Pumpzylinder befinden, d.h. je höher die Temperatur ist). Auf der anderen

Seite hängt die Spinpolarisation von einer möglichst kurzen Abflusszeit der polarisierten ^{129}Xe -Atome nach dem Passieren der hochpolarisierten Region nahe dem Lasereintrittsfenster ab, da sie sonst durch Stöße mit unpolarisiertem Rubidium wieder zerstört wird.

Bei langsamem Gasfluss erhält man am Ausfluss praktisch die gleiche ^{129}Xe -Spinpolarisation, die auch in der statischen Pumpzelle am vom Laser entfernten Pumpzylinderende herrscht. Durch schnelleren Gasfluss lässt sich mehr ^{129}Xe -Spinpolarisation von der hochpolarisierten Region nahe des Lasereintrittsfensters in den hinteren Teil der Pumpzelle transportieren, so dass die erreichbare ^{129}Xe -Spinpolarisation steigt. Für schnelleren Gasfluss sind deswegen höhere Ofentemperaturen nötig, um den Austausch in der hochpolarisierten Region zu verstärken. Andererseits wird bei höheren Flussraten auch die für Spinaustauschprozesse zur Verfügung stehende Zeit kürzer, so dass von einer bestimmten Flussrate an die ^{129}Xe -Spinpolarisation wieder sinkt. Außerdem wird für höhere Rubidiumdichten auch der hochpolarisierte Bereich nahe des Lasereintrittsfensters kleiner, da die Laserleistung stärker absorbiert wird.

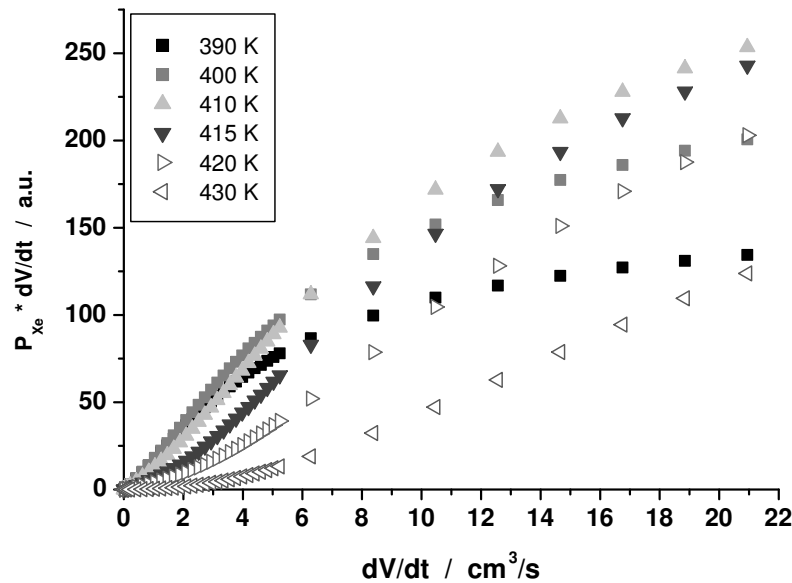


Abbildung 2.25: Abhängigkeit der zu erwartenden Xenonproduktion von der Flussrate bei verschiedenen Temperaturen (Pumpzylinder: $R = 1\text{ cm}$, $p_{\text{Xe}} = 5\text{ kPa}$, $w_{\text{laser}} = 25\text{ W}$, Laser und Gasstrom parallel).

Für 400 K liegt die optimale Flussrate bei knapp $3\text{ cm}^3/\text{s}$, was einer durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1 cm/s entspricht, also etwa

10 s Aufenthalt eines Xenonatoms im Pumpzylinder. Trotz der abnehmenden ^{129}Xe -Spinpolarisation steigt für höhere Flussraten die zu erwartende Xenonproduktion. Diese sollte z.B. für eine Ofentemperatur von 410 K bei einer Flussrate von $18 \text{ cm}^3/\text{s}$ etwa 4-mal größer sein als für 400 K bei der hinsichtlich der ^{129}Xe -Spinpolarisation optimalen Flussrate von $3 \text{ cm}^3/\text{s}$, siehe Abbildung 2.25. Die Änderung des Strömungsverhaltens in der Pumpzelle wird in Anhang C in mehreren Abbildungen für verschiedene Flussraten dargestellt.

2.5.4 Abhängigkeit von der Flussrichtung

Für die zur Lasereinstrahlrichtung parallele Strömung ergibt sich das Problem, dass der hochpolarisierte Bereich nahe des Lasereintrittsfensters gleich am Einlass erreicht wird und im weiteren Verlauf der Pumpzelle die Rb-Spinpolarisation wieder abfällt. Dies lässt sich vermeiden, wenn der Laser entgegen der Stromrichtung einstrahlt. Dann wird der Bereich der größten Rubidium-Elektronenspinpolarisation erst nahe des Ausflusses passiert. Wie in Abbildung 2.26 zu sehen, werden nun ^{129}Xe -Spinpolarisationen bis zu 26% erwartet. Dieser Maximalwert liegt – wie für den parallel einstrahlenden Laser – etwa bei $3 \text{ cm}^3/\text{s}$, wird aber nun bei höherer Ofentemperatur $T_0 = 420 \text{ K}$ erreicht. Die nötige durchschnittliche

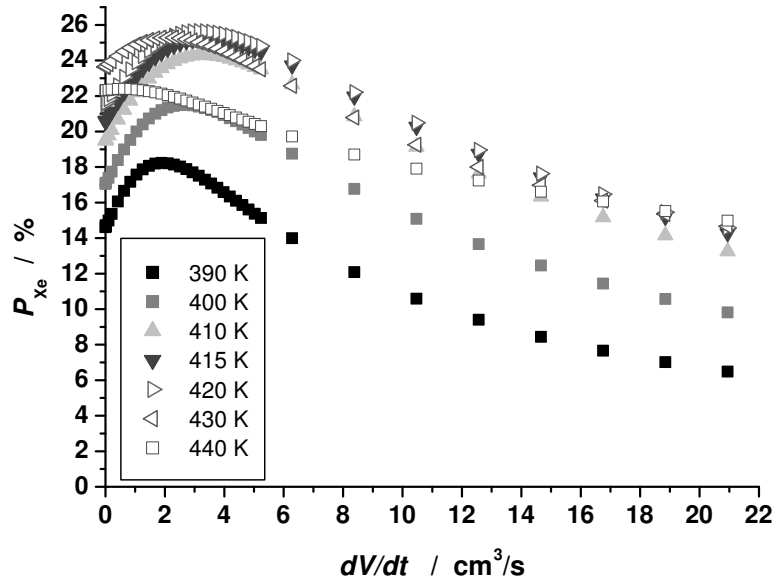


Abbildung 2.26: Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Flussrate bei verschiedenen Temperaturen (Pumpzylinder: $R = 1 \text{ cm}$, $p_{\text{Xe}} = 5 \text{ kPa}$, $w_{\text{laser}} = 25 \text{ W}$, Laser und Gasstrom zueinander antiparallel).

Aufenthaltsdauer, die von den Spinaustauschraten abhängt, ändert sich demzufolge nicht. Während jedoch für parallelen Fluss die völlig unpolarisierten Xenonatome gleich am Einlass die hohe Rubidium-Elektronenspinpolarisation nicht vollständig aufnehmen können und dann Regionen niedrigerer Spinpolarisation erreichen, steigt bei Gegenstrombedingungen die Rubidium-Elektronenspinpolarisation kontinuierlich entlang der Pumpzelle bis zum Ausfluss. Dies steigert den Spinpolarisationstransfer.

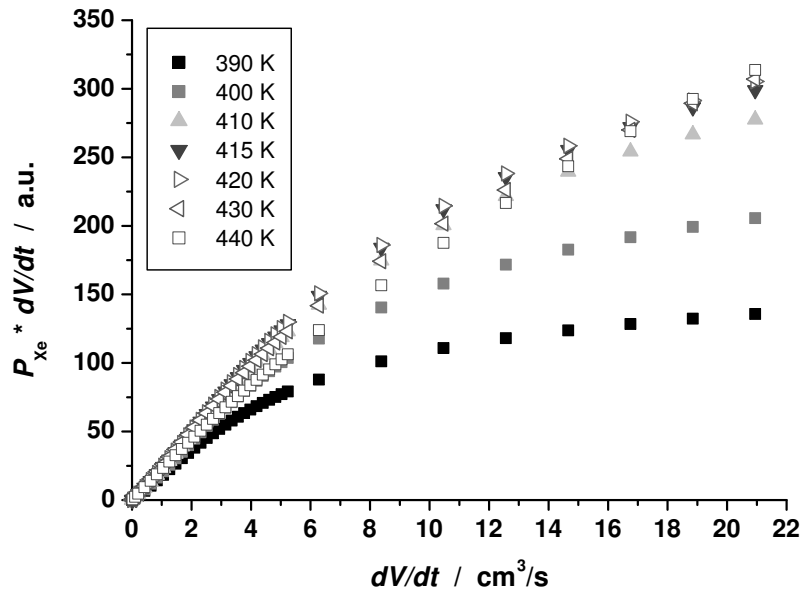


Abbildung 2.27: Abhängigkeit der zu erwartenden Xenonproduktion von der Flussrate bei verschiedenen Temperaturen (Pumpzylinder: $R = 1$ cm, $p_{\text{Xe}} = 5$ kPa, $w_{\text{laser}} = 25$ W, Laser und Gasstrom parallel).

Die zu erwartende Xenonproduktion liegt für den Gegenstrom dementsprechend etwa 1,2- bis 1,3-mal höher als für parallelen Fluss. Insbesondere gilt hier für Flussraten über $15 \text{ cm}^3/\text{s}$: je höher die Ofentemperatur (bis 440 K), desto größer das Signal. Für die parallele Strömung ergibt sich die größte zu erwartende Xenonproduktion bei hohen Flussraten für 415 K, während sie für höhere Temperaturen wieder kleiner wird.

2.5.5 Abhängigkeit von der Einströmtemperatur

Für die praktische Anwendung ist auch die Frage relevant, ob eine von der Ofentemperatur abweichende Temperatur des einströmenden Gasgemisches einen Ein-

fluss auf die erreichbare ^{129}Xe -Spinpolarisation besitzt. In Anhang C findet sich eine vergleichende Abbildung des Strömungsverhaltens (Abbildung C.1). Es fällt der Wirbel am Einfluss der Pumpzelle auf, der durch die nun größeren Dichteunterschiede zwischen heißem und kaltem Gas verursacht wird. Abbildung 2.28 zeigt, dass dieser Effekt bei Flussraten größer als $4 \text{ cm}^3/\text{s}$ die ^{129}Xe -Spinpolarisation um etwa ein Zehntel (etwa 2% Spinpolarisation) reduzieren kann. Um diesen

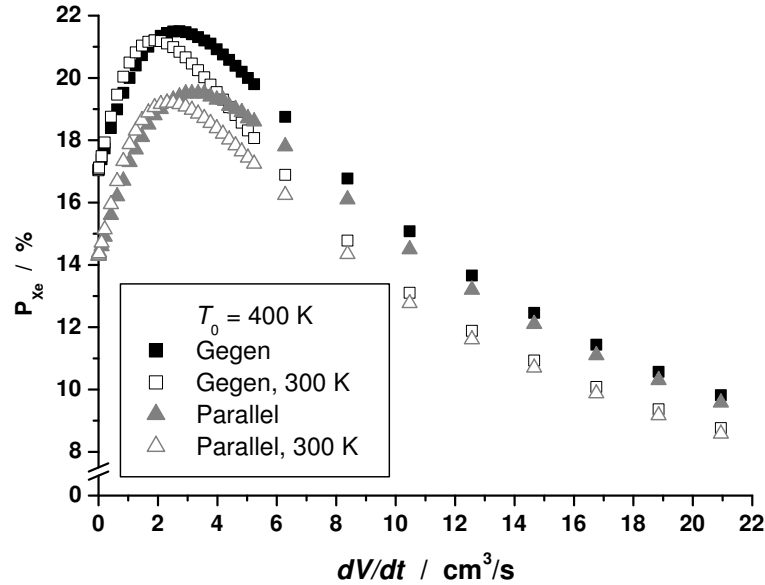


Abbildung 2.28: Einfluss der Temperatur des einströmenden Gasgemisches auf die ^{129}Xe -Spinpolarisation (Pumpzylinder: $R = 1 \text{ cm}$, $p_{\text{Xe}} = 5 \text{ kPa}$, $w_{\text{laser}} = 25 \text{ W}$, $T_0 = 400 \text{ K}$). Quadrate: zum Laser antiparalleler Einstrom des Gasgemisches. Dreiecke: paralleler Einstrom. Geschlossen: Einstrom bei Ofentemperatur. Offen: Einstrom bei Raumtemperatur.

Effekt zu vermeiden, sollte also das Gasgemisch vorgewärmt werden. Dies sollte mit der Vorsättigung des Rubidiumdampfs kombiniert werden, da die aufgenommene Rubidiummenge von der Temperatur abhängt.

2.5.6 Abhängigkeit von der Laserleistung

Dieser Abschnitt behandelt die Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Laserleistung. Es liege dieselbe Pumpzelle und dieselben Partialdruckverhältnisse wie in den vorangegangenen Abschnitten vor, wobei der Gasstrom antiparallel zur Laserstrahlung verlaufe. Die Ofentemperatur nehme den Optimalwert der statischen Pumpzelle von $T_0 = 420 \text{ K}$ an.

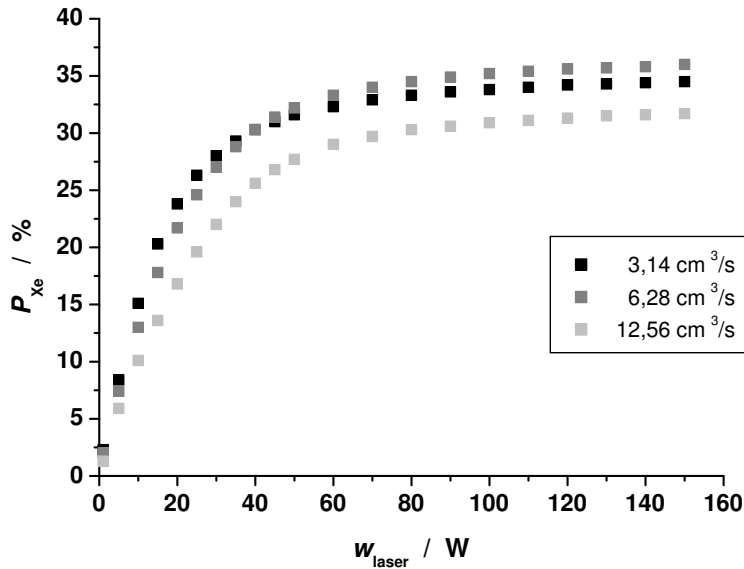


Abbildung 2.29:
Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Laserleistung bei verschiedenen Flussraten
 (Pumpzylinder:
 $R = 1 \text{ cm}$,
 $p_{\text{Xe}} = 5 \text{ kPa}$,
 $T_0 = 420 \text{ K}$,
Laser und Gasstrom anti-parallel).

Während in der statischen Pumpzelle für hohe Laserleistungen 50% ^{129}Xe -Spinpolarisation erreicht werden, erreicht die Pumpzelle unter Flussbedingungen nur ca. 35%. Immerhin verschiebt sich das Maximum oberhalb von 40 Watt zur doppelten Flussrate von gut $6 \text{ cm}^3/\text{s}$, was die Xenonproduktion verdoppelt. Die Erklärung liegt wieder in der schon diskutierten optimalen Verweildauer der Xenonatome in der Pumpzelle. Bei weiterer Erhöhung der Flussrate wird die Xenonverweildauer zu kurz und die ^{129}Xe -Spinpolarisation nimmt wieder ab.

Will man vor allem eine hohe ^{129}Xe -Spinpolarisation erhalten, so reicht ein 60 W-Laser bereits aus, um nahezu den Maximalwert zu erzeugen. Darüber hängt die maximale Spinpolarisation kaum von der Laserleistung ab. Beim Übergang von 25 W auf 60 W steigt die maximale ^{129}Xe -Spinpolarisation von 26% auf 33%, darüber nur noch auf 35%. Eine Analyse der für eine bestimmte Laserleistung optimalen Pumptemperatur folgt im nächsten Abschnitt.

2.5.7 Berechnungen zur Optimierung einer Pumpzelle doppelter Querschnittsfläche

Um größere Xenonmengen polarisieren zu können und damit bessere Signalintensitäten zu erreichen, soll zukünftig mit höherer Laserleistung (50 W) und einer Pumpzelle mit doppelter Zylinderquerschnittsfläche ($R' = 1,415 \text{ cm}$) gearbeitet werden. Im Folgenden sollen die optimalen Pumpbedingungen unter zur Laser-einstrahlung parallelem Fluss berechnet werden.

Optimierung der Flussrate in Verbindung mit der Ofentemperatur

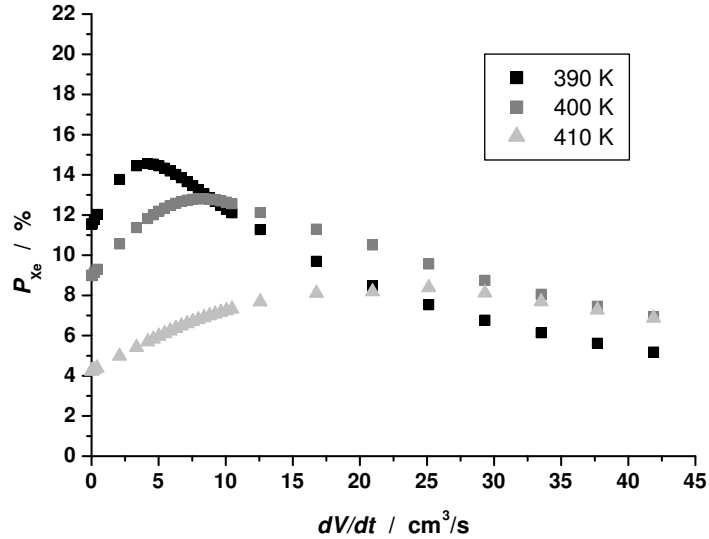
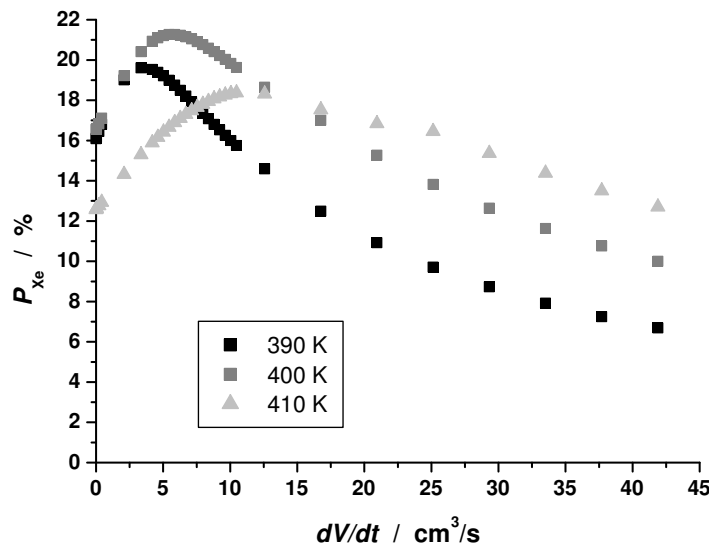


Abbildung 2.30:
Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Flussrate bei verschiedenen Ofentemperaturen (Pumpzylinder: $R = 1,415 \text{ cm}$, $p_{\text{Xe}} = 5 \text{ kPa}$, Laser und Gasstrom parallel). Oben: für 25 W. Unten: für 50 W.



Für 25 W Laserleistung vermindert die vergrößerte Querschnittsfläche die Laserleistungsdichte auf die Hälfte verglichen mit der kleineren Pumpzelle ($R = 1 \text{ cm}$), vollständige Ausleuchtung des Pumpzylinders angenommen. Dennoch sinkt die maximal erreichbare ^{129}Xe -Spinpolarisation nicht auf 10%, sondern nur auf 15%, wie in Abbildung 2.30, oben, zu sehen. Das liegt daran, dass mit steigendem Radius der Einfluss der Wandrelaxation geringer wird. Wie zu erwarten sinkt

auch die optimale Temperatur auf unter 400 K, da die geringere Laserleistung noch schneller im Volumen absorbiert wird. Die optimale Flussrate liegt nun bei $5 \text{ cm}^3/\text{s}$, also nicht ganz doppelt so hoch wie in der halb so großen Pumpzelle, d.h. die optimale mittlere Flussgeschwindigkeit sinkt aufgrund der geringeren Laserleistung von 1 cm/s (für $R = 1 \text{ cm}$) auf $0,8 \text{ cm/s}$ (für $R' = 1,415 \text{ cm}$). Aufgrund der größeren Flussrate sind auch größere Signalintensitäten zu erwarten.

Wie ändert sich das Bild, wenn man die Laserleistung auf 50 W verdoppelt und somit wieder bei einer der ursprünglichen Situation analogen Laserleistungsdichte arbeitet? Nun wird eine maximale ^{129}Xe -Spinpolarisation von 22% erreicht und zwar für eine etwas höhere Ofentemperatur von 400 K bei einer Flussrate von ca. $6 \text{ cm}^3/\text{s}$, siehe Abbildung 2.30, unten. Das bedeutet also, dass eine Verdoppelung der Laserleistung von 25 W auf 50 W und eine Verdoppelung der Zylinderquerschnittsfläche eine doppelt so große Flussrate möglich machen und das bei größerer ^{129}Xe -Spinpolarisation (22% statt 20%). Diese Berechnungen sprechen also dafür, eine entsprechende Aufrüstung der derzeitigen Anlage vorzunehmen.

Optimierung der Laserleistung in Verbindung mit der Ofentemperatur

Kann die erreichbare ^{129}Xe -Spinpolarisation und Signalintensität durch noch größere Laserleistungen beliebig weiter gesteigert werden? Abbildung 2.31 zeigt, dass der Anstieg der ^{129}Xe -Spinpolarisation nicht proportional mit der Laserleistung verläuft, sondern insbesondere oberhalb von 50 W abflacht. Die ^{129}Xe -Spinpolarisation lässt sich zwar noch weiter steigern, indem man zu höheren Ofentemperaturen übergeht, aber nicht mehr im gleichen Maß wie unterhalb von 50 W. Auffällig ist hierbei insbesondere das sigmoidale Verhalten für große Pumpzelltemperaturen, welches auch von Zook *et al.* beobachtet wurde [69].

Optimierung des Xenonpartialdrucks in Verbindung mit der Ofentemperatur und der Laserleistung

Für die meisten Anwendungen spielt die Menge des erzeugten spinpolarisierten Xenons die entscheidende Rolle. Diese kann außer durch die Flussrate auch durch den Xenonpartialdruck beeinflusst werden. Mehr Xenonatome führen allerdings auch wieder zu größeren Relaxationsraten für die Spinpolarisation, wie aus der exponentiell mit dem Xenonpartialdruck abfallenden ^{129}Xe -Spinpolarisation in Abbildung 2.32 oben deutlich wird. Dabei fällt auch auf, dass bei sehr kleinen Xenonpartialdrücken (bis etwa 1 kPa) die von der Ofentemperatur abhängige Rubidiumdichte den entscheidenden Faktor zum Erreichen hoher ^{129}Xe -Spinpolarisationen darstellt, während für mittlere Xenonpartialdrücke (etwa 1 kPa bis 40 kPa) die Laserleistung den Hauptunterschied ausmacht. Die berechneten ^{129}Xe -Spinpolarisationen liegen für sehr kleine Xenonpartialdrücke (0,1 kPa) bei etwa

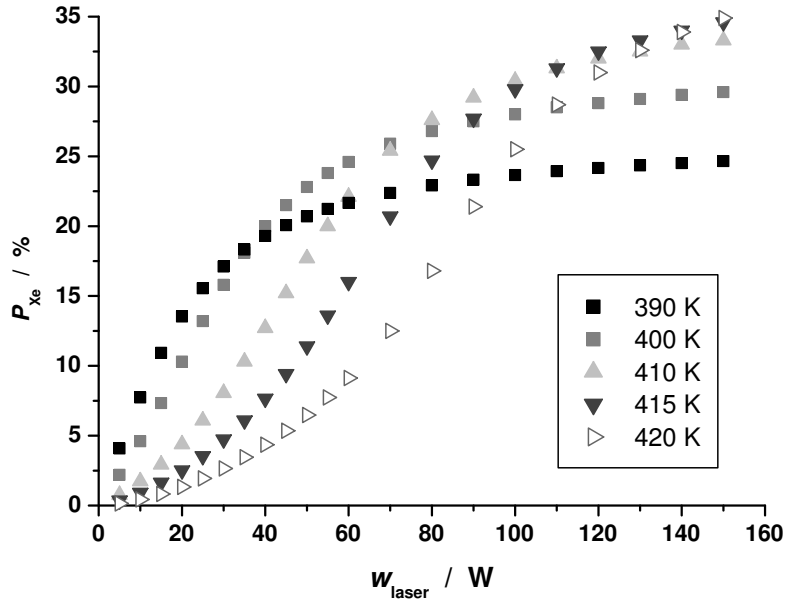


Abbildung 2.31: Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Laserleistung bei verschiedenen Temperaturen (Pumpzylinder: $R' = 1,415 \text{ cm}$, $p_{\text{Xe}} = 5 \text{ kPa}$, $dV/dt = 4,2 \text{ cm}^3/\text{s}$, Laser und Gasstrom parallel).

50%, also etwas niedriger als bei der statischen Pumpzelle (fast 60%), in der das System allerdings genug Zeit hat, um den stationären Gleichgewichtswert zu erreichen. Im Hinblick auf die produzierte Menge liegt das Maximum bei etwa 10 kPa (bei 390 K und 50 W). Hier kommt klar der Einfluss einer größeren Laserleistung zum Ausdruck. Mit einem 50 W-Laser lassen sich fast doppelt so viele ^{129}Xe -Atome pro Sekunde polarisieren wie mit einem 25 W-Laser, dessen Maximum schon bei fast 5 kPa Xenonpartialdruck erreicht wird.

Es fällt auf, dass die ^{129}Xe -Spinpolarisationskurven jeweils für die höhere Ofentemperatur steiler verlaufen. Verglichen mit der Situation bei niedrigeren Ofentemperaturen ergeben sich für kleine Xenonpartialdrücke höhere ^{129}Xe -Spinpolarisationen, für große Xenonpartialdrücke dagegen niedrigere. Dies folgt daraus, dass bei größeren Ofentemperaturen auch mehr Rubidiumatome vorhanden sind, die Spinpolarisation auf die Xenonkerne transferieren (Spinaustauschrate γ_{se}) und die im unpolarisierten Zustand die Laserleistung stärker absorbieren. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Berechnungen für zur Lasereinstrahlrichtung parallelen Fluss durchgeführt wurden. Für antiparallelen Fluss sollte sich wieder die etwa 1,3-fache ^{129}Xe -Spinpolarisation einstellen.

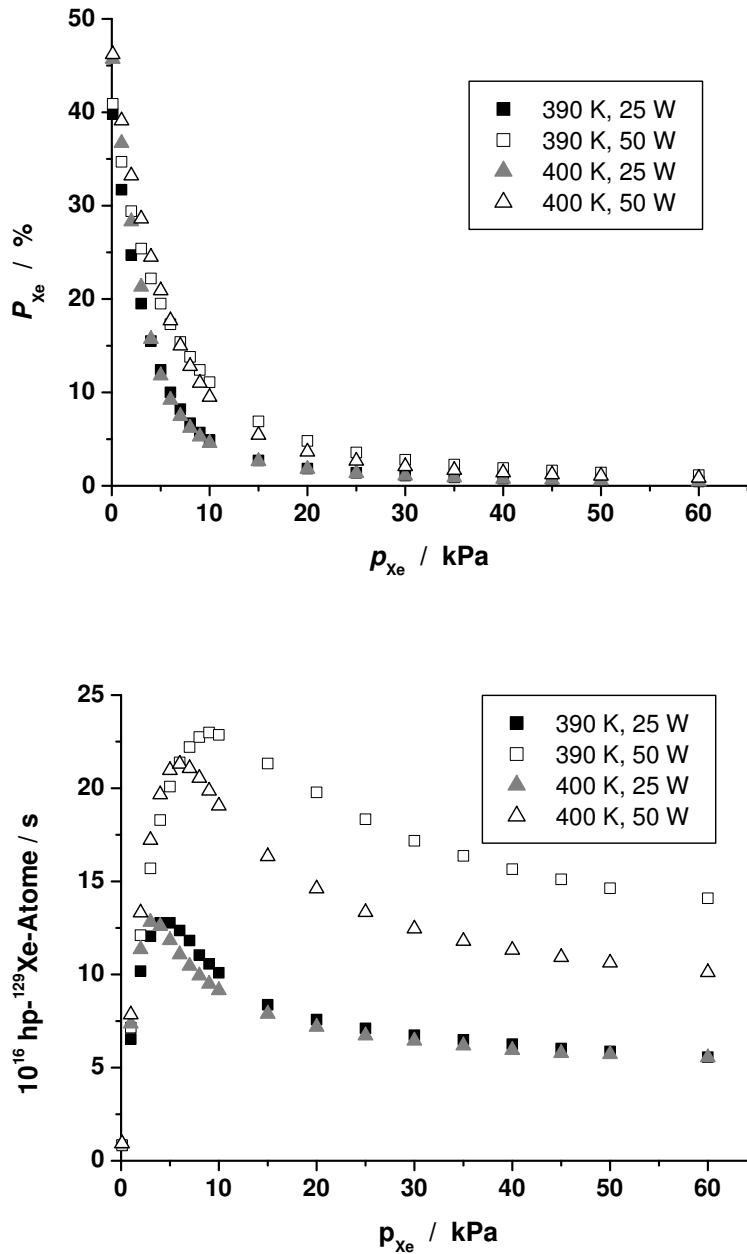


Abbildung 2.32:
 Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation (oben) und der Anzahl polarisierter ^{129}Xe -Atome pro Sekunde (unten) vom Xenonpartialdruck bei je zwei Ofentemperaturen T_0 und Laserleistungen w_{laser} (Pumpzylinder: $R' = 1,415 \text{ cm}$, Flussrate: $dV/dt = 4,2 \text{ cm}^3/\text{s}$, $p_0 = 1 \text{ MPa}$, Laser und Gasstrom parallel). Ausgefüllte (leere) Symbole: Laserleistung von 25 W (50 W), Quadrate: $T_0 = 390 \text{ K}$, Dreiecke: $T_0 = 400 \text{ K}$.

2.5.8 Simulation eines Jet-Polarisators

Eine andere Idee, den Prozess des optischen Pumpens mit Spinaustausch weiter zu verbessern, wird derzeit am FZ Jülich verfolgt: der sog. „Rb-Xe-jet-polarizer“ [20]. Der Jet-Polarisator dient dazu, zwei Nachteile der konventionellen Pumpzellen zu überwinden. Zum einen soll der Wandkontakt der Rubidium- und Xenonatome und damit die Wandrelaxation minimiert werden. Zum anderen soll das Pumpen bei größeren Rubidiumdampfteilchendichten ermöglicht werden. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um eine Pumpzelle, bei der der Gasstrom antiparallel auf den Laser zuströmt. Im Unterschied zur konventionellen Pumpzelle besitzt jedoch der Einlass einen kleineren Durchmesser, durch den das mit Rubidium angereicherte Gasgemisch mit hoher Geschwindigkeit zentriert in den Pumpzylinder eintritt (daher der Name „Jet-Polarisator“). Der Auslass befindet sich nicht am Ende der Pumpzelle, wo der Laser einstrahlt, sondern etwa in der Mitte der Pumpzelle. Dort wird das Gasgemisch transversal zur Einstromrichtung abgesaugt. Einerseits soll so die Rubidiumdampfteilchendichte nahe des Lasereintrittsfensters minimiert werden, um ein Beschlagen dieses Fensters zu verhindern, was in der Praxis den Pumpprozess wesentlich stört. Andererseits sollen aufgrund der hohen Geschwindigkeit des einströmenden Gasstroms die Rubidium- und Xenonatome kaum mit der Wand in Berührung kommen, so dass die Wandrelaxation minimiert und damit die erreichbare Spinpolarisation optimiert wird.

Um die Geometrie für die FEM-Simulationen möglichst auf die wesentlichen Faktoren zu beschränken, kann der Aufbau als axialsymmetrisch um die Mittelachse des Jet-Polarisators angenommen und auf zwei Dimensionen reduziert werden.

Zunächst soll ein sehr breiter Polarisator betrachtet werden, dessen Zylinder eine Länge von 25 cm und einen Durchmesser von 14 cm besitze, siehe Abbildung 2.33. Diese Ausmaße sind bewusst zu groß gewählt, um den Einfluss der Konvektion so deutlich wie möglich werden zu lassen. In der Praxis würde ein so breiter Pumpzylinder schon allein wegen der sehr geringen Laserleistungsdichten (bei vollständiger Ausleuchtung des Querschnitts) nicht sinnvoll erscheinen.

Für die Berechnungen werden die Gleichungen und Randbedingungen wie bisher verwendet, außer dass die Rubidiumdampfteilchendichte n_{Rb} nicht mehr als räumlich konstant angenommen wird. Eine einfache Diffusions- und Konvektionsgleichung beschreibe den Transport von Rubidium in der Pumpzelle:

$$\vec{\nabla} \cdot (-D_{Rb}(\vec{\nabla} n_{Rb})) + \vec{v} \cdot (\vec{\nabla} n_{Rb}) = 0 \quad (2.59)$$

Am Einlass betrage die Rubidiumdampfteilchendichte $n_{Rb}(T_0)$, sei also gleich der Sättigungsdampfteilchendichte von Rubidium bei der Ofentemperatur. Weiterhin finde senkrecht zu den Glaswänden kein Rubidiumtransport statt, eine eventuell stattfindende Wandadsorption werde vernachlässigt. Die Simulationsparameter wurden, wenn nicht anders erwähnt, wie folgt gewählt: Ofentemperatur $T_0 =$

413 K, Xenonpartialdruck $p_{\text{Xe}} = 5$ kPa, Stickstoffpartialdruck $p_{\text{N}_2} = 13$ kPa, Gesamtdruck $p_0 = 1$ MPa, Laserleistung $w_{\text{laser}} = 25$ W, Flussrate $dV/dt = 1$ cm³/s.

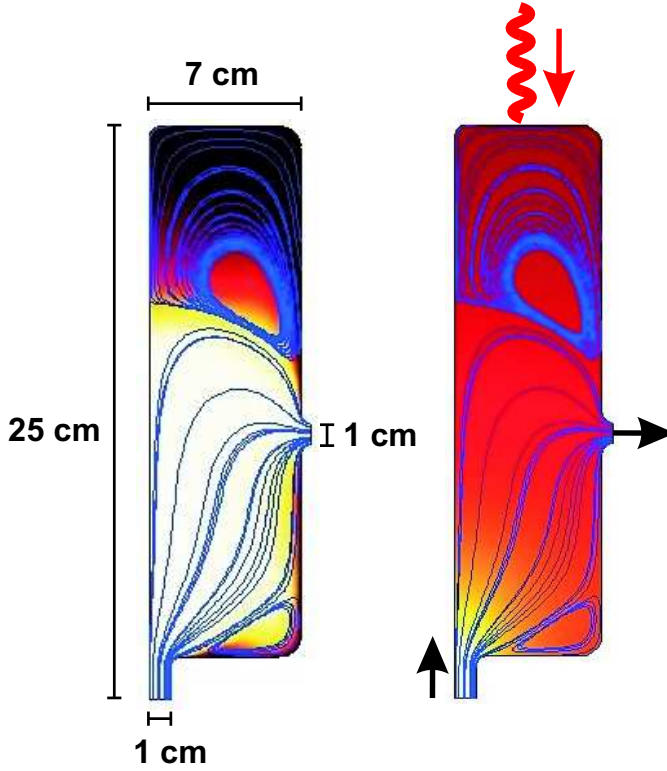


Abbildung 2.33: *Rb-Verteilung und Strömungsverlauf in einem breiten Jet-Polarisator ohne thermischen Auftrieb (ohne den Schwerkraftterm). Durch Rotation jedes Querschnitts um seine linke Achse erhält man das gesamte Volumen. Der Laser strahlt von oben ein (Gegenstromprinzip). Links: Rb-Teilchendichte unter ausschließlich konvektivem Transport (ohne Diffusion). Das Verhältnis von dunkelster zu hellster (Rb-Sättigungsdampfdichte) Einfärbung entspricht 1 : 10⁴. Rechts: Rb-Teilchendichte mit diffusivem und konvektivem Transport (Min:Max = 1:4).*

Wie Abbildung 2.33 zeigt, ergibt sich unter der Voraussetzung, dass keine thermische Konvektion einsetzt (der Auftriebsterm im Navier-Stokes-System wurde für diese Berechnung gleich Null gesetzt), die gewünschte Situation, dass die Rubidiumdampfteilchendichte im Bereich des Lasereintritts um etwa ein Viertel geringer als am Einlass ist (Abb. 2.33, rechts) und das Gas laminar am Auslass ausströmt. Könnte die Rb-Diffusion verringert oder ganz vermieden werden, so bliebe der Bereich nahe des Lasereintrittsfensters nahezu frei von Rubidium (Abb. 2.33, links).

Sobald jedoch der Auftriebsterm berücksichtigt wird, entstehen, wie bereits demonstriert wurde, in der Pumpzelle transversale Konvektionsrollen aufgrund der Aufheizung durch die absorbierte Laserleistung. Dies führt zu verstärkter Wandrelaxation. Deswegen soll der Fall untersucht werden, bei dem die Pumpzelle nicht horizontal positioniert wird, sondern vertikal, also (anti-)parallel zur Schwerkraft.

Abbildung 2.34 zeigt das qualitative Ergebnis der Berechnung. Die transversale Konvektion wird zwar vermieden, aber dafür bilden sich nun longitudinale Konvektionsrollen. Dies führt zu einer homogenen Rubidiumdampfdichteverteilung, die etwa ein Drittel der Sättigungsdampfdichte am Einlass beträgt. Man kann

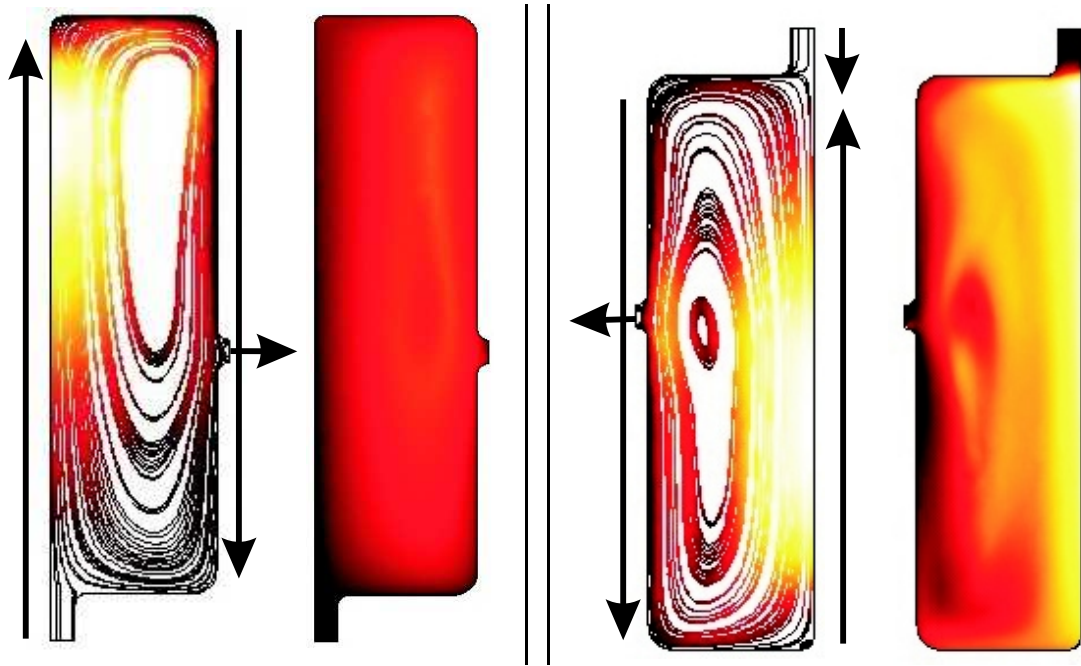


Abbildung 2.34: Strömungsverlauf und jeweils rechts daneben ^{129}Xe -Spinpolarisationsverteilung in einem breiten Jet-Polarisator mit Konvektion, links bei Einstrom von unten, rechts bei Einstrom von oben ($w_{\text{laser}} = 200 \text{ W}$, $T_0 = 413 \text{ K}$, $p_{\text{Xe}} = 5 \text{ kPa}$, $p_0 = 1 \text{ MPa}$, Flussrate ca. $1 \text{ cm}^3/\text{s}$, Gegenstromprinzip). Die schwarzen Pfeile geben jeweils die Richtung des Gasstromes an, je heller die Flusslinien, desto größer die Strömungsgeschwindigkeit. Für die ^{129}Xe -Spinpolarisation entspricht die hellste Einfärbung 30%, die dunkelste 0% (das Maximum für Einstrom von unten beträgt 15%). Die Rubidiumdampfteilchendichte sinkt durch die starke Konvektion homogen im gesamten Pumpzylinder (außer am Einlass) auf ein Drittel der Sättigungsdampfdichte.

deutlich einen Unterschied zwischen einem Einstrom von unten (entgegen der Schwerkraft) und einem Einstrom von oben (mit der Schwerkraft) feststellen. Beim Einstrom von unten wird das Gasgemisch durch den thermischen Auftrieb in Richtung des Lasereintrittsfensters beschleunigt. Bevor der Auslass erreicht wird, können die Gasatome die Konvektionsrolle dabei mehrmals „durchlaufen“. Die ^{129}Xe -Spinpolarisation erreicht ihr Maximum nahe des Auslasses. In den Berechnungen steigt die ^{129}Xe -Spinpolarisation von 1% für 25 W (Laserleistungsdichte von $0,16 \text{ W}/\text{cm}^2$, im Vergleich zu $8 \text{ W}/\text{cm}^2$ bei 1 cm Durchmesser) auf 7% für 200 W ($1,3 \text{ W}/\text{cm}^2$).

Bei Einstrom von oben dreht sich die Konvektionsrolle. Das erhitzte Gasgemisch strömt dem Einfluss entgegen und drückt das einströmende Gasgemisch an die Wand, von wo dieses dann den Auslass erreicht. Dies schlägt sich in der zwischen 25 W und 200 W konstant bei 1% liegenden ^{129}Xe -Spinpolarisation nieder, obwohl

die maximale ^{129}Xe -Spinpolarisation im Pumpzellvolumen für 200 W bei 30% liegt – für den Einstrom von unten liegt dieser Wert unter gleichen Bedingungen bei nur 15%, aber günstiger zum Auslass.

Um sich also die hohen ^{129}Xe -Spinpolarisationen im Falle des Einstroms von oben zunutze zu machen, muss der Zylinderquerschnitt verkleinert werden und der Auslassdurchmesser im Verhältnis größer sein, wie in Abbildung 2.35 zu sehen ist. Nun beträgt der Durchmesser des Pumpzylinders 2,8 cm und der des Einlasses 1,5 cm. Für niedrige Laserleistungen (1 W) und damit geringe Auftriebskraft auf das erhitzte Gas lässt sich wieder das gewünschte Verhalten erkennen. Der Rubidiumdampf bleibt weitgehend im oberen Teil der Pumpzelle. Für wachsende Laserleistung und damit wachsende Auftriebskraft verteilt sich das Rubidium jedoch immer gleichmäßiger in der Pumpzelle. Im Unterschied zum breiten Jet-Polarisator wird nun die hohe ^{129}Xe -Spinpolarisation im unteren Pumpzellenbereich durch die Konvektion zum Auslass transportiert. Der Raum ist nicht mehr groß genug für die Ausbildung eines geschlossenen Wirbels, so dass das hochpolarisierte Gasgemisch den Auslass erreicht. Für 1 W (Laserleistungsdichte von $0,16 \text{ W/cm}^2$) beträgt die ^{129}Xe -Spinpolarisation noch 0,3%, für 15 W ($2,4 \text{ W/cm}^2$) schon 12,5%, für 25 W (4 W/cm^2) 23% und für 50 W (4 W/cm^2) 30%. Diese ^{129}Xe -Spinpolarisationen übertreffen für diesen Pumpzellenaufbau den Einstrom von unten, für den bei 50 W nur 16% berechnet wurden.

Im Vergleich zur in Abschnitt 2.5.7 betrachteten Pumpzelle von etwa gleichem Radius (1,415 cm) und etwa gleicher Pumpzylinderlänge (10 cm) weist der Jet-Polarisator eine etwas höhere ^{129}Xe -Spinpolarisation auf. Bei 50 W erreicht die ^{129}Xe -Spinpolarisation der konventionellen Pumpzelle maximal 22% (vgl. Abbildung 2.30, Strömung transversal zur Schwerkraft, parallel zur Laserstrahlung), für den Jet-Polarisator dagegen 30% (bei Einstrom von oben, also parallel zur Schwerkraft, aber antiparallel zum Laser). Der Hauptbeitrag zur gestiegenen ^{129}Xe -Spinpolarisation dürfte allerdings dem Gegenstromprinzip zuzuschreiben sein (vgl. Abbildung 2.26, wo die ^{129}Xe -Spinpolarisation 6% über der für parallelen Fluss liegt).

Die grundlegende Idee des Jet-Polarisators, das Rubidium nicht bis zum Lasereintrittsfenster gelangen zu lassen, scheint im stationären Fall bei vertikaler Lagerung der Pumpzelle durch den thermischen Auftrieb zunichte gemacht zu werden. Es ist allerdings zu erwarten, dass dies länger dauert als bei der konventionellen Pumpzelle. Die Verschiebung des Auslasses vom Ende der Pumpzelle zur Mitte erweist sich für hohe Laserleistungen als Vorteil. Auf diese Weise kann sich eine Konvektionsrolle im Bereich des Lasereintrittsfensters ausbilden, die hochpolarisiertes ^{129}Xe enthält (45% bei 25 W, siehe Abbildung 2.35). Diese wiederum erhöht die ^{129}Xe -Spinpolarisation am Auslass.

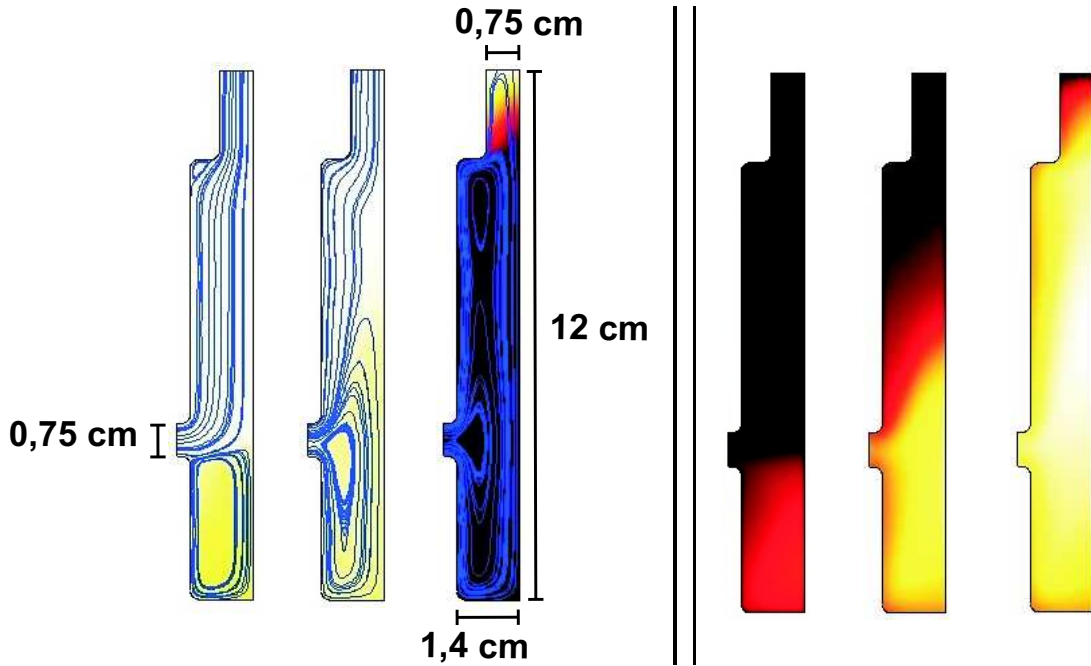


Abbildung 2.35: Rubidiumverteilung und ^{129}Xe -Spinpolarisation in einem schmalen Jet-Polarisator mit Konvektion jeweils für 1 W, 15 W und 25 W (von links nach rechts) (Lasereinstrahlung von unten), bei $T_0 = 413\text{ K}$, $p_{\text{Xe}} = 5\text{ kPa}$, $p_0 = 1\text{ MPa}$, Flussrate ca. $4\text{ cm}^3/\text{s}$, Einstrom oben (die 2D-Querschnitte müssen axialsymmetrisch um die rechte Achse rotiert werden). Links: Rubidiumverteilung. Das Verhältnis von dunkelster zu hellster (Sättigungsdampfdichte) Einfärbung entspricht 1 : 2. Rechts: ^{129}Xe -Spinpolarisation. Die hellste Einfärbung entspricht 45%, die dunkelste 0%.

2.6 Zusammenfassung und Auswertung

Für den verbesserten Aufbau einer „continuous-flow“-Anlage lässt sich aus den dargestellten Berechnungen Folgendes ablesen. Der wichtigste Punkt liegt in der Vorsättigung des Gasgemisches mit Rubidiumdampf, da sonst bei kontinuierlichem Gasfluss nicht die für den Spinaustauschprozess nötigen Rubidiumdichten erreicht werden. Eine entsprechende Pumpzelle, die anstelle der Rubidiumkugel ein etwa 20 cm langes, im Ofen verlaufendes Einlassrohr besitzt, sollte dazu ausreichen. Als positiver Nebeneffekt wird das Gasgemisch gleichzeitig im Ofen vorgewärmt, so dass die nachteiligen Auswirkungen einer zu geringen Einstromtemperatur vermieden werden. Weiterhin wird eine „continuous-flow“-Pumpzelle deutlich effektiver arbeiten, wenn der Laser antiparallel zum Gasgemisch eingestrahlt wird, was die ^{129}Xe -Spinpolarisation etwa um ein Drittel vergrößert. Die optimale Ofentemperatur und damit die optimale Rubidiumdichte liegen im Flussmodus etwas niedriger als für die statische Pumpzelle, da eine gute Ausleuch-

tung der gesamten Pumpzelle zur Polarisierung des den Zylinder entlang strömenden Gases wichtig ist. Durch gleichzeitige Verdoppelung der Querschnittsfläche des Pumpzylinders und der Laserleistung lässt sich die absolute ^{129}Xe -Spinpolarisation nur leicht steigern, aber die Xenonproduktion verdoppeln.

Der Jet-Polarisator, der unter Gegenstrombedingungen betrieben wird, besitzt einen sehr engen Einlass, um den Wandkontakt des Gasgemisches in der Pumpzelle zu reduzieren. Das Gasgemisch wird bereits auf etwa halber Pumpzylinderlänge transversal abgesaugt. Wird dieser Polarisator vertikal aufgebaut, so dass das Gasgemisch parallel zur Schwerkraft einströmt, so sollten sich am Auslass 30% und im Zylindervolumen ^{129}Xe -Spinpolarisationen bis zu 45% erreichen lassen (bei 25 W Laserleistung und 5 kPa Xenonpartialdruck).

Da mit unserer Anlage noch keine „continuous-flow“-Experimente durchgeführt wurden, sollen die Simulationen an vier publizierten Systemen auf ihre Übereinstimmung mit der Realität untersucht werden.

So führten Shah *et al.* [38] Messungen mit einer „continuous-flow“-Pumpzelle mit Radius 1,2 cm und Länge 7 cm durch. Bei einem Xenonpartialdruck von 7 kPa, einer Laserleistung von 50 W, einer Ofentemperatur von 413 K und einer Flussrate von etwa $3,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ (unter zum Laser parallelem Fluss) erhalten sie 20% ^{129}Xe -Spinpolarisation. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Simulationen in den Abbildungen 2.24 und 2.30, wo für 10 cm lange Pumpzellen mit Radien von 1 cm bzw. 1,415 cm, einem Xenonpartialdruck von 5 kPa ebenfalls 20 – 22% ^{129}Xe -Spinpolarisation erreicht werden. Allerdings liefern die Simulationen die 20% schon für 400 K, während in [38] bei einer Ofentemperatur von 413 K gemessen wurde. Dies könnte am höheren Xenonpartialdruck liegen, der größere Rubidiumdichten nötig macht. Andererseits erinnert dieser Temperaturunterschied wieder an den, der für die statische Pumpzelle im Vergleich mit den Messungen von Daniela Baumer festgestellt wurde (8 K). Er könnte mit der Annahme des stationären Zustands und der Annahme einer konstanten Rubidiumdichte zusammenhängen. Im Experiment dürfte weiterhin Rubidium an den Wänden adsorbiert werden, was in der Simulation nicht berücksichtigt wird. Außerdem wird das Gasgemisch in der „continuous-flow“-Pumpzelle ohne ausreichende Vorsättigung eine niedrigere Rubidiumdampfdichte annehmen als die der Ofentemperatur entsprechenden. Das würde erklären, warum im Experiment höhere Ofentemperaturen benötigt werden.

Im Gegensatz dazu kamen Seydoux *et al.* [40] in ihren „continuous-flow“-Experimenten nicht über 3% ^{129}Xe -Spinpolarisation hinaus. Im Vergleich mit den Simulationsergebnissen ist dies sehr wenig. Verschiedene mögliche Ursachen kommen hierfür in Frage: der Laser (120 W) besaß ein rechteckiges sehr inhomogenes Strahlprofil, welches den Kugelquerschnitt (Volumen von 30 ml, Radius 1,9 cm) der Pumpzelle offenbar nicht vollkommen ausleuchtete. Weiterhin berichten Seydoux *et al.* in Übereinstimmung mit den Simulationen von starker Konvektion,

die für eine kugelförmige Geometrie noch stärker als für einen Zylinder ausfallen dürfte und zu verstärkter Wandrelaxation führt. Die Flussgeschwindigkeiten liegen außerdem im Bereich von $1 - 2 \text{ cm}^3/\text{s}$. Dies dürfte zu schnell für eine Kugel mit Durchmesser von nur knapp 4 cm sein. Die hohen Rubidiumdichten bei der Pumpzellentemperatur von etwa 450 – 460 K führen zudem zu starker Relaxation über binäre Rb-Rb-Stöße.

Es ist bemerkenswert, dass die hier vorgestellten 3D-Simulationen die in der Arbeitsgruppe von Prof. F.W. Hersman (University of New Hampshire, Durham) entwickelte Pumpzelle geometrie bestätigen [39, 70], die inzwischen auch industrielle Anwendung findet (Xemed LLC)²³. So verwendete seine Gruppe als eine der ersten das Gegenstromprinzip. Weiterhin besitzt die Anlage eine Art Vorsättigungsrohr. Die Pumpzelle besitzt keine Zylinderform, sondern eine Trichterform. Das breite Ende des Zylinders befindet sich dabei am Lasereintrittsfenster. Der Vorteil der Trichterform besteht darin, dass die Gasgeschwindigkeit in den niedrig polarisierten Bereichen größer ist, während aufgrund des wachsenden Trichterdurchmessers das Gasgemisch umso langsamer wird, je näher es dem Laser kommt. Durch den wachsenden Trichterdurchmesser wird gleichzeitig das mit der zum Lasereintrittsfenster hin steigenden Temperatur zunehmende Gasvolumen kompensiert. Dieser Aufbau optimiert das in Abschnitt 2.5.3 dargestellte Problem für die Flussrate. Der Nachteil der Trichter geometrie liegt in der Ausleuchtung der Pumpzelle durch den Laserstrahl. Außerdem findet der Pumpvorgang bei sehr geringen Gesamtdrücken statt ($p_{Xe} = 800 \text{ Pa}$), so dass sowohl die Spinzerstörungsraten als auch die Spinaustauschraten sehr klein werden. Deswegen findet der Pumpvorgang in einer fast 2 m langen Pumpzelle statt, mit einer Xenonflussrate von 5 Liter pro Stunde ($1,4 \text{ cm}^3/\text{s}$, Geschwindigkeit 5 – 20 cm/s) bei etwa 410 K. Die Rubidiumdichte nimmt im Verlauf des Trichters in Richtung Laser ebenfalls ab, so dass die Rubidium-Elektronenspinpolarisation in Richtung des Lasereintrittsfensters kontinuierlich auf bis zu 100% steigt. Der Gasfluss verläuft antiparallel zur Schwerkraft und vermeidet damit die durch transversale Konvektion auftretenden Wandkontakte. Unter diesen Bedingungen werden ca. 50% ^{129}Xe -Spinpolarisation erreicht. Dies entspricht genau dem Wert, den die in dieser Arbeit beschriebenen Simulationen für so kleine Xenonpartialdrücke vorhersagen. Dies deutet darauf hin, dass die hohen erreichten ^{129}Xe -Spinpolarisationen weniger dem Pumpen bei niedrigem Gesamtdruck als vielmehr dem optimierten Aufbau der Anlage zuzuschreiben sein dürften, insbesondere der Verwendung eines Vorsättigungsrohres und des Gegenstromprinzips.

Den „Rekord“ für eine „continuous-flow“-Pumpzelle haben bisher Zook *et al.* [69] mit 67% ^{129}Xe -Spinpolarisation aufgestellt. Sie verwendeten dazu eine Laserlei-

²³Leider gibt es wohl aus diesem Grund auch keine Veröffentlichung und nur spärliche Information im Internet zu dieser Anlage, so dass ich nur auf Prof. Hersman's Tagungsbeitrag von der XEMAT 2003 in Nizza [39] zurückgreifen kann.

stung von 210 W, eine zylinderförmige Pumpzelle von 12,5 cm Länge und etwa 2,5 cm Radius, eine Ofentemperatur von 413 K und einen optimalen Gesamtdruck von nur etwa 2,44 atm. Diesen vergleichsweise niedrigen Gesamtgasdruck führen Zook *et al.* auf die geringe Laserlinienbreite von 1,6 nm zurück (in anderen Experimente betrug diese meist 2,5 nm), so dass die Rubidiumabsorptionslinie nicht so stark druckverbreitert werden muss. Die maximale ^{129}Xe -Spinpolarisation von 67% erreichen sie für eine Flussrate von etwa $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ bei einem Xenonpartialdruck von etwa 1,5 kPa und einer Ofentemperatur von 418 K. Wie in Abbildung 2.32 zu sehen, liegt die berechnete ^{129}Xe -Spinpolarisation für 50 W, 400 K und 1 kPa Xenonpartialdruck bei etwa 45%. Eine Simulation der „continuous-flow“-Pumpzelle mit $R = 1,415 \text{ cm}$ für 150 W bei 420 K ergab eine maximale ^{129}Xe -Spinpolarisation von 70% für einen Xenonpartialdruck von $p_{\text{Xe}} = 1 \text{ kPa}$ und von 63% für $p_{\text{Xe}} = 2 \text{ kPa}$. Das stimmt sehr gut mit den Werten von Zook überein. Ebenso findet man das gleiche qualitative Verhalten in der Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Laserleistung in Abbildung 2.31 und Fig. 7 in [69] (wenn auch bei verschiedenen Flussraten und Xenonpartialdrücken). Für die jeweils niedrigeren Ofentemperaturen wächst die erreichbare ^{129}Xe -Spinpolarisation zunächst linear mit der Laserleistung an, um dann gegen einen Sättigungswert zu streben. Für höhere Pumpzellentemperaturen zeigt sich dagegen ein sigmoïdales Verhalten: zunächst wächst die ^{129}Xe -Spinpolarisation nur langsam mit der Laserleistung, während bei mittleren Laserleistungen der Anstieg maximal wird und schließlich wieder abflacht.

Insgesamt können die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen der „continuous-flow“-Pumpzelle die bereits durchgeführten Messungen gut beschreiben. Der Hauptunterschied scheint wie für die statische Pumpzelle darin zu liegen, dass die optimalen Ofentemperaturen von den Simulationen um bis zu 10 K zu niedrig berechnet werden. Dies lässt sich durch den komplexen Zusammenhang von Ofentemperatur und Rubidiumdichte und die für die numerischen Berechnungen gemachten Annahmen erklären.

Kapitel 3

Superkritisches Xenon als Lösungsmittel für inverse Mizellen

3.1 Hyperpolarisiertes ^{129}Xe , Proteine und inverse Mizellen

Ein Weg, die Vorteile von hyperpolarisiertem ^{129}Xe zu nutzen, besteht darin, es im superkritischen Zustand, also bei Drücken über 5,8 MPa, als Lösungsmittel für organische Substanzen zu verwenden. Ein Teil der Kernspinpolarisation von ^{129}Xe kann dann z.B. mittels SPINOE von Xenon auf ^1H oder ^{13}C oder andere Kerne übertragen werden und führt somit zu einem deutlich verstärkten NMR-Signal. Da Proteine jedoch nur in polaren Lösungsmitteln gelöst werden können, lässt sich diese Technik nicht direkt auf Proteine anwenden. Dies könnte aber gelingen, wenn man sie vorher in sogenannte inverse Mizellen einschließt.

Deswegen sollen folgende Fragestellungen behandelt werden: Zunächst soll das Verhalten der chemischen Verschiebung von ^{129}Xe bei hohen Drücken untersucht werden, welches eine wichtige Informationsquelle zur Auswertung von NMR-Spektren darstellt. Denn die chemische Verschiebung gibt Auskunft über die nähere chemische Umgebung des gemessenen Kernspins und damit auch über Wechselwirkungen mit anderen Atomen oder Molekülen, Temperatur, Druck usw. Nachdem dann das reine Lösungsmittel charakterisiert wurde, soll anschließend die Bildung von inversen Mizellen in superkritischem Xenon anhand verschiedener NMR-spektroskopischer Experimente und Parameter diskutiert werden und die Möglichkeit, Proteine in die Mizellen einzuschließen.

3.2 Messung der chemischen Verschiebung von ^{129}Xe

3.2.1 Vorarbeiten

Um in Hochdruckexperimenten Informationen über die chemische Umgebung von Xenon zu gewinnen, ist es hilfreich, die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^{129}Xe vom Druck zu kennen¹. Bis jetzt hat man diese jedoch bei $T = 298\text{ K}$ nur bis 250 amagat gemessen [71, 72, 73], was einem Druck von 8 MPa entspricht. Weiterhin existieren bereits Messungen der chemischen Verschiebung unter Tieftemperaturbedingungen (zwischen 85 K und 165 K) [74]. Eine gute Übersicht über die bisherigen Resultate gibt Ratcliffe in [75].

Die Messungen von Jameson et al. [73] liefern eine nahezu lineare Zunahme des Betrags der chemischen Verschiebung δ_{Xe} von ^{129}Xe mit der Xenonteilchendichte n_{Xe} bis 100 amagat. Oberhalb dieser Dichte wird der Einfluß von nichtlinearen Beiträgen sichtbar. Hierbei erklären Jameson *et al.* diese nichtlinearen Einflüsse mit Mehrteilchen-Wechselwirkungen, also nicht-binären Stößen [72, 76]. So entspräche der quadratische Term der Wechselwirkung von drei Xenonatomen, der kubische Term der von vier Atomen usw. Diese Prozesse gewinnen mit höheren Dichten an Bedeutung. Für Xenondichten bis zu 250 amagat erhalten Jameson *et al.* [72, 73] die folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \delta_{Xe} &= \sigma_1 \cdot n_{Xe} + \sigma_2 \cdot n_{Xe}^2 + \sigma_3 \cdot n_{Xe}^3 \\ \text{mit } \sigma_1 &= (+0,548 \pm 0,004) \quad \text{ppm/amagat} \\ \sigma_2 &= (+0,169 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \quad \text{ppm/amagat}^2 \\ \sigma_3 &= (-0,163 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \quad \text{ppm/amagat}^3, \end{aligned} \quad (3.1)$$

wobei die Xenondichte n_{Xe} in amagat angegeben werden muss, um die chemische Verschiebung in ppm zu erhalten.

In den von uns durchgeführten Experimenten wurde das Verhalten der chemischen Verschiebung von ^{129}Xe bis zu Xenongasdichten von 440 amagat untersucht. Die Resultate stimmen bis 100 amagat gut mit den bisherigen Untersuchungen von Jameson *et al.* [73] überein und zeigen für höhere Dichten leichte Abweichungen.

3.2.2 Experimentelle Methoden

Zur Messung der chemischen Verschiebung von ^{129}Xe wird folgendermaßen vorgegangen: Zuerst wird die Vakuumapparatur, welche ein kalibriertes Volumen²

¹Kritischer Punkt von Xenon: $p_{krit} = 5,83\text{ MPa}$; $T_{krit} = 289,7\text{ K}$; $n_{Xe,krit} = 189\text{ amagat}$

²Zur Kalibrierung wurde mehrfach ein Drucksprungexperiment wiederholt. Bei diesem wird ein evakuierter Glaskolben von bekanntem Volumen V_K an die Apparatur angeschlossen. In

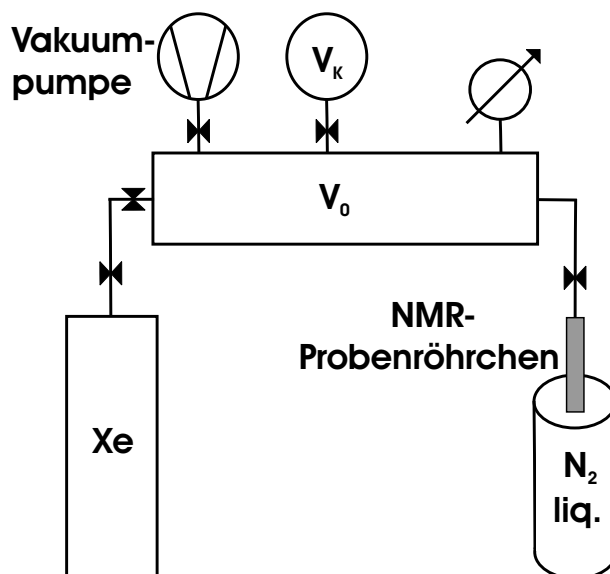


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Vakuumapparatur zum Überkondensieren definierter Mengen von Xenon in das NMR-Probenröhrchen. V_K wird zur Kalibrierung des Volumens V_0 mittels Drucksprung benötigt, siehe Fußnote zu Beginn von Abschnitt 3.2.2.

von $V_0 = 251 \text{ cm}^3$ besitzt, evakuiert (ca. $0,01 \text{ Pa}$), siehe Abbildung 3.1. Anschließend wird das Volumen bis zu einem gewünschten Druck mit Xenongas der Reinheit 99,99% (Firma Linde, Xenon, Reinheitsgrad 4) gefüllt (^{129}Xe -Anteil von 26,44%). Der Fehler bei der Messung des Gasdrucks beträgt dabei ca. 3%. Über die Gleichung des idealen Gases erhält man bei bekannter Temperatur die Dichte des Xenongases, die man gewöhnlich in amagat angibt.

Anschließend wird mit Hilfe von flüssigem Stickstoff das Xenongas ins NMR-Probenröhrchen überfrozen, wobei der Xenongasdruck abgelesen werden kann, so dass die ins Probenröhrchen gefrorene Menge an Xenon bestimmt werden kann³. Da das Probenröhrchen ein wesentlich geringeres Volumen ($V_1 = 0,85 \text{ cm}^3$) als die Vakuumapparatur besitzt, nimmt die Xenondichte entsprechend der Volumenänderung um einen Faktor $\frac{251}{0,85} \approx 295,3$ zu. Oberhalb von etwa 4 MPa wächst der Druck nicht mehr proportional zur Dichte, sondern muss z.B. mit Hilfe der Tabellen aus [42] interpoliert werden. Dies liegt daran, dass für größere Dichten das Eigenvolumen der Xenonatome eine Rolle spielt und die Näherung des idea-

dieses Volumen wird Gas mit einem bestimmten Druck eingefüllt. Dieses Volumen wird dann mit der zuvor evakuierten Vakuumapparatur (V_0) verbunden. Das Gas expandiert in V_0 , wodurch der Druck abfällt. Über die Gleichung des idealen Gases erhält man dann das Volumen der Vakuumapparatur.

³In der Praxis führt man den Gefriervorgang meist mehrere Male hintereinander aus und öffnet das Ventil zum Probenröhrchen erst, nachdem das bereits im Probenröhrchen enthaltene Xenon schon gefroren ist, um möglichst viel Xenon überzukondensieren.

len Gases nicht mehr erfüllt ist. Auf diese Weise können Xenondichten bis zu 440 amagat erreicht werden. Dies entspricht nach dem Auftauen bei Raumtemperatur ca. 70 MPa, siehe Abbildung 3.2.

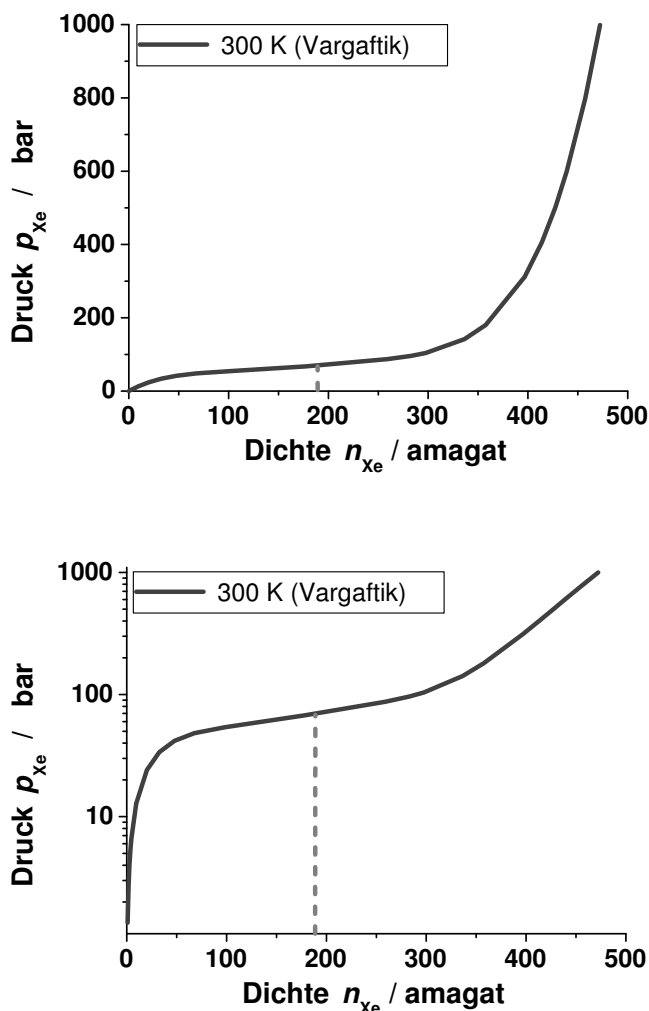


Abbildung 3.2: Abhängigkeit des Xenondrucks p_{Xe} von der Xenonteilchendichte n_{Xe} bei einer Temperatur von $T = 300$ K (nach Vargaftik [42]), oben auf linearer Skala und unten auf logarithmischer Skala. Die vertikale gestrichelte Linie kennzeichnet die kritische Dichte von 189 amagat.

Es sei darauf hingewiesen, dass zum Experimentieren bei so hohen Drücken ein Gesichtsschutz getragen werden muss. Das NMR-Proberöhrchen muss in einem hochdrucksicheren Behälter transportiert werden.

Der Aufbau des NMR-Hochdruckröhrchens nach dem Vorbild der Apparatur von Roe [77] wird in Abbildung 3.3 dargestellt. Mit einem Glasstab kann das Volumen zusätzlich verringert werden, um den Xenonverbrauch zu reduzieren. Die Messungen an dem so präparierten Probenröhrchen wurden an einem Bruker Avance 300 Spektrometer durchgeführt, dessen Magnetfeld 7,05 T beträgt. Dies entspricht einer ^{129}Xe -Resonanzfrequenz von 82,98 MHz. Damit das Xenongas im

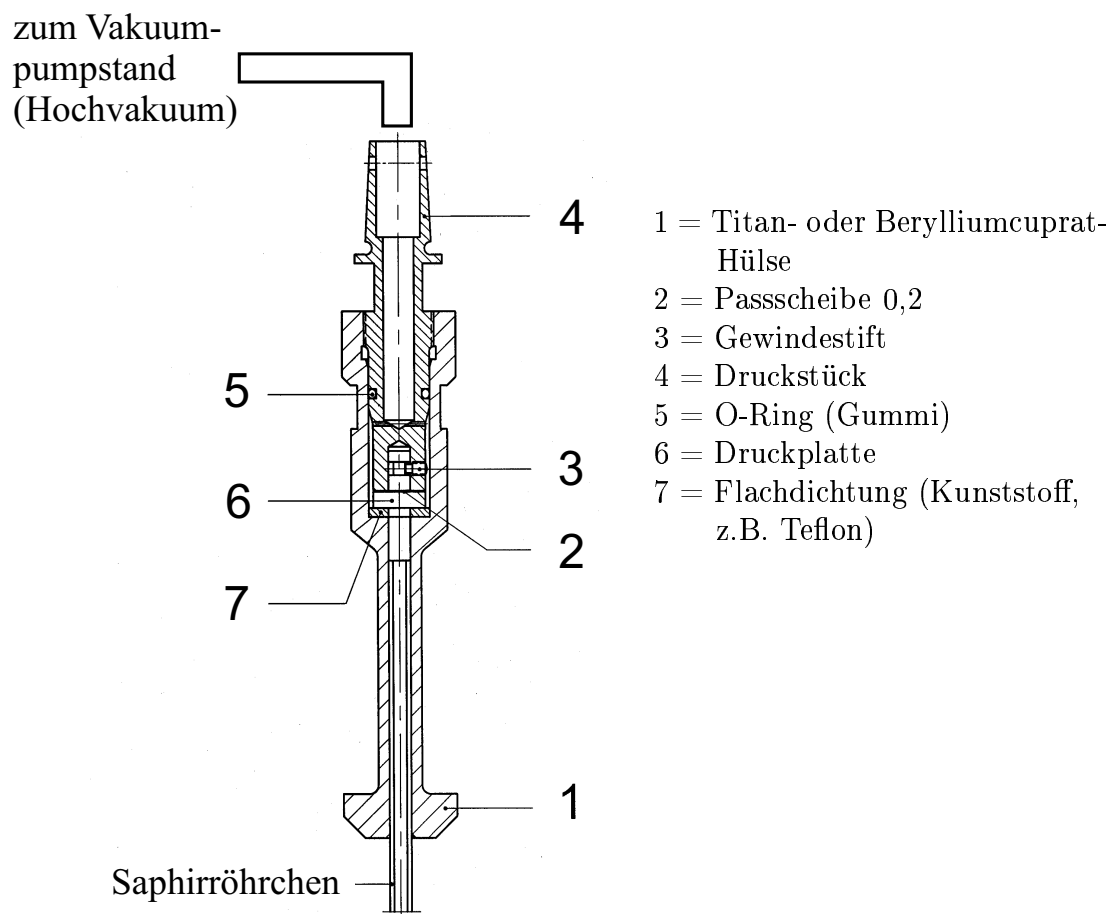


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des NMR-Hochdruckröhrchens nach Roe [77], welches zum Überkondensieren von Xenon aus der Vakuumapparatur verwendet wurde [78].

Probenröhrchen die über einen Thermostaten einstellbare Messtemperatur von 298 K erreicht, sollte die Probe eine Stunde vor der Messung in den Probenkopf eingesetzt werden. Die wirkliche (im Unterschied zu der im Thermostaten eingestellten) Probentemperatur wurde über die Messung der chemischen Verschiebung an Methanol gemäß [79] kalibriert und kann bis auf 0,1 K genau kontrolliert werden.

3.2.3 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^{129}Xe von der Xenondichte

Die Messergebnisse für die chemische Verschiebung von ^{129}Xe sind in Abbildung 3.4 dargestellt, die aus [78] übernommen wurde. Die gestrichelten Kurven zei-

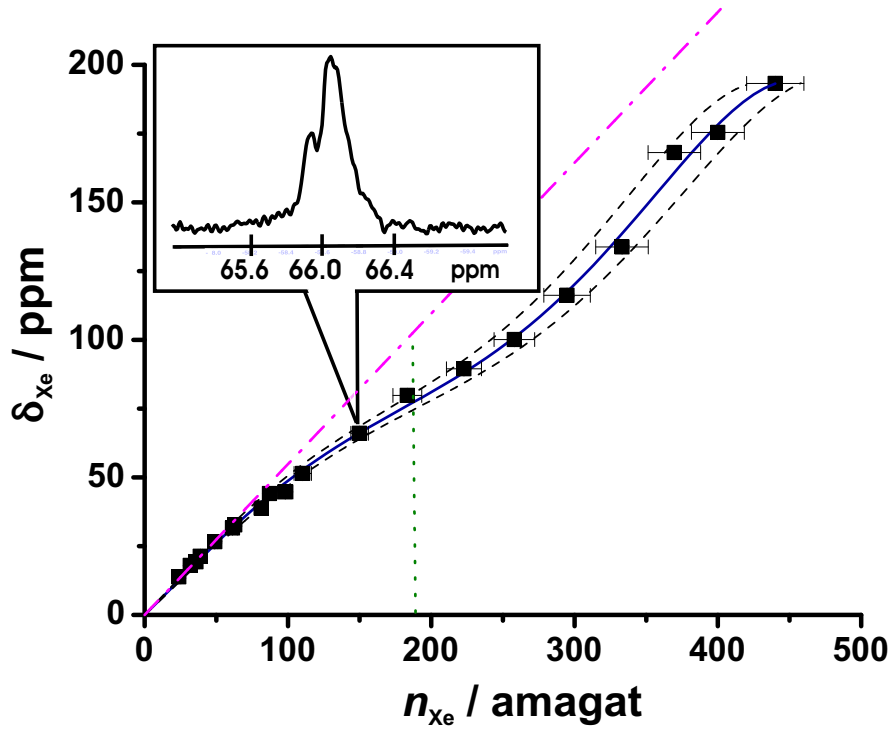


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_{Xe} von ^{129}Xe von der Xenonteilchendichte n_{Xe} bei $T = 298$ K. Gepunktete vertikale Linie: kritische Dichte (189 amagat). Gestrichelte Kurven: Messungenauigkeit (siehe Text). Strich-Punkt-Linie: Extrapolation der für kleine Dichten beobachteten linearen Abhängigkeit.

gen die maximale Abweichung der chemischen Verschiebung von Gleichung (3.2) aufgrund der Messungenauigkeit bezgl. der Xenondichte ($\pm 5\%$), die sich aus den Ungenauigkeiten bei der Druckmessung und Volumenbestimmung des Probenröhrchens ergibt. Das separat im Graphen abgebildete Spektrum zeigt Dichtefluktuationsen, die bei einer Dichte von $n_{Xe} = 150$ amagat nahe am kritischen Punkt beobachtet werden können. Hierbei wächst die Linienbreite von 6 Hz auf ca. 20 Hz, und das Signal weist eine zufällige Struktur auf, die sich jedoch wegen der Fluktuationen ständig ändert. Die Dichte, bei der die beobachteten Fluktuationen am größten sind, liegt dabei unter der kritischen Dichte von 189 amagat, weil das Maximum der Dichtefluktuationsen für Temperaturen, die über der kritischen Temperatur liegen ($T = 298$ K statt $T = 289,7$ K), zu niedrigeren Dichten hin verschoben wird [80].

Aus Abbildung 3.4 kann man gut erkennen, wie die chemische Verschiebung vom anfänglichen linearen Verhalten ($\delta_{Xe} \approx 0,548 n_{Xe}$, gemäß Jameson [73], gestrichelte Gerade in Abb. 3.4) bei höheren Dichten abweicht. Hierbei stimmen die Messungen bis ca. 100 amagat gut mit denen von Jameson [72, 73] überein, wäh-

rend sie für größere Dichten stärker vom linearen Verhalten abweichen. Da die Messkurve außerdem zwei Wendepunkte aufweist, reichen zur mathematischen Beschreibung die Terme bis zur dritten Potenz nicht aus, sondern man benötigt ein Polynom fünfter Ordnung. Eine Anpassung der Polynomkoeffizienten ergibt folgende Werte zur Beschreibung der chemischen Verschiebung δ_{Xe} in Abhängigkeit von der Xenondichte n_{Xe} , angegeben in amagat, siehe [78]:

$$\begin{aligned} \delta_{Xe} &= \sigma_1 \cdot n_{Xe} + \sigma_2 \cdot n_{Xe}^2 + \sigma_3 \cdot n_{Xe}^3 + \sigma_4 \cdot n_{Xe}^4 + \sigma_5 \cdot n_{Xe}^5 \quad (3.2) \\ \text{mit } \sigma_1 &= (+0,509 \pm 0,030) \quad \text{ppm/amagat} \\ \sigma_2 &= (+0,980 \pm 0,050) \cdot 10^{-3} \quad \text{ppm/amagat}^2 \\ \sigma_3 &= (-0,1775 \pm 0,015) \cdot 10^{-4} \quad \text{ppm/amagat}^3 \\ \sigma_4 &= (+0,653 \pm 0,010) \cdot 10^{-7} \quad \text{ppm/amagat}^4 \\ \sigma_5 &= (-0,700 \pm 0,010) \cdot 10^{-10} \quad \text{ppm/amagat}^5 \end{aligned}$$

Interessant wäre es nun, das Krümmungsverhalten mit den zwei Wendepunkten (bei ungefähr 200 und 400 amagat) zu erklären. Dabei kann man eine Wechselwirkung von Xenonatomen mit der Wand des Saphirröhrchens als Ursache ausschließen. Eine gasdynamische Abschätzung (siehe Anhang E) der Kollisionsraten zeigt, dass die Rate binärer Stöße zwischen Xenonatomen linear mit der Xenondichte wächst, während die Rate der Xenon-Wand-Stöße nicht von der Dichte abhängt.

Bei einer Xenondichte von 1 amagat beträgt das Verhältnis zwischen beiden Raten bereits (Xe-Wand):(Xe-Xe) = $1 : 10^6$ und wird demzufolge bei höheren Dichten sicherlich bedeutungslos. Um das Krümmungsverhalten zu verstehen sind vermutlich aufwendige quantenmechanische Berechnungen nötig, welche die Wechselwirkung von mehr als zwei Atomen berücksichtigen.

Das gemessene Krümmungsverhalten wird von Messungen bestätigt, die am Forschungszentrum Jülich von PD Stefan Appelt *et al.* durchgeführt wurden. Hierbei wurde eine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von Xenon in Ethanol von der Konzentration des gelösten Xenons gemessen [81] (keine Xe-Xe-Wechselwirkung). Die Werte für flüssiges Xenon dagegen stimmen mit unserer nichtlinearen Kurve überein (Mehrteilchen-Xe-Xe-Wechselwirkung). Die chemische Verschiebung von Xenon kann also als Indikator für den Xenondruck gelten. Diese Eigenschaft kann z.B. beim Einsatz von superkritischem Xenon als Lösungsmittel für andere Stoffe, benutzt werden.

3.3 Inverse Mizellen in der Protein-NMR-Spektroskopie: Einführung und Methoden

3.3.1 Einführung und Vorarbeiten

Bei Mizellen handelt es sich um tropfenförmige, nanometergroße Aggregate aus amphiphilen Molekülen, sog. Tensiden, die sich in einem Dispersionsmedium spontan zusammenlagern. Im Gegensatz zu normalen Mizellen befinden sich bei inversen Mizellen die hydrophoben Reste außen und kommen in Kontakt mit dem apolaren Lösungsmittel [82]. Demgegenüber befindet sich im Inneren der inversen Mizellen eine wässrige Lösung, die in Kontakt mit den hydrophilen Kopfgruppen der mizellenbildenden Moleküle steht. In diesem wässrigen Kern können z.B. Proteine eingeschlossen werden [83, 84, 85, 86], wo sie vor Denaturierung im apolaren Lösungsmittel geschützt werden. Auch wenn eine ganze Reihe von Tensiden inverse Mizellen bildet und Proteine in ihren Wasserkern eingelagert werden können [87], so wird doch sehr oft das anionische Tensid AOT (bis(2-ethyl-1-hexyl)sulfosuccinat) verwendet [88, 89], welches auch in flüssigen Alkanen gut löslich ist.

Der reale Wassergehalt w_0 einer Lösung inverser Mizellen ist definiert als das Verhältnis der Wasserkonzentration c_{H_2O} zur Tensid-Konzentration c_{AOT} :

$$w_0 = \frac{c_{H_2O}}{c_{AOT}} \quad (3.3)$$

Aufgrund ihrer ganz besonderen Eigenschaften kommen inverse Mizellen zunehmend in der chemischen Technologie zum Einsatz [90].

Ein grundlegendes Problem bei NMR-Messungen an Proteinlösungen besteht in der mit der Größe des Proteins zunehmenden Linienbreite. Deshalb ist das maximale Molekulargewicht von Proteinen in „klassischen“ NMR-Messungen auf ca. 20 kDa begrenzt [91], was an der mit dem Volumen des Proteins wachsenden Korrelationszeit τ_c liegt. Die Korrelationszeit eines kugelförmigen Moleküls wird vom Radius r , der Viskosität η und der kinetischen Energie $k_B T$ bestimmt, wobei k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur bezeichnet:

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta r^3}{3k_B T} \quad (3.4)$$

Um dennoch größere Proteine zu untersuchen, kann man einerseits zu spezielleren spektroskopischen Methoden wie dem TROSY-Experiment (Transverse Relaxation Optimized Spectroscopy) greifen [92, 93]. Andererseits kann man auch die im Vergleich zu Wasser deutlich geringere Viskosität apolarer Lösungsmittel nutzen und Proteine in inverse Mizellen einschließen [94, 95], vgl. Abbildung 3.5.

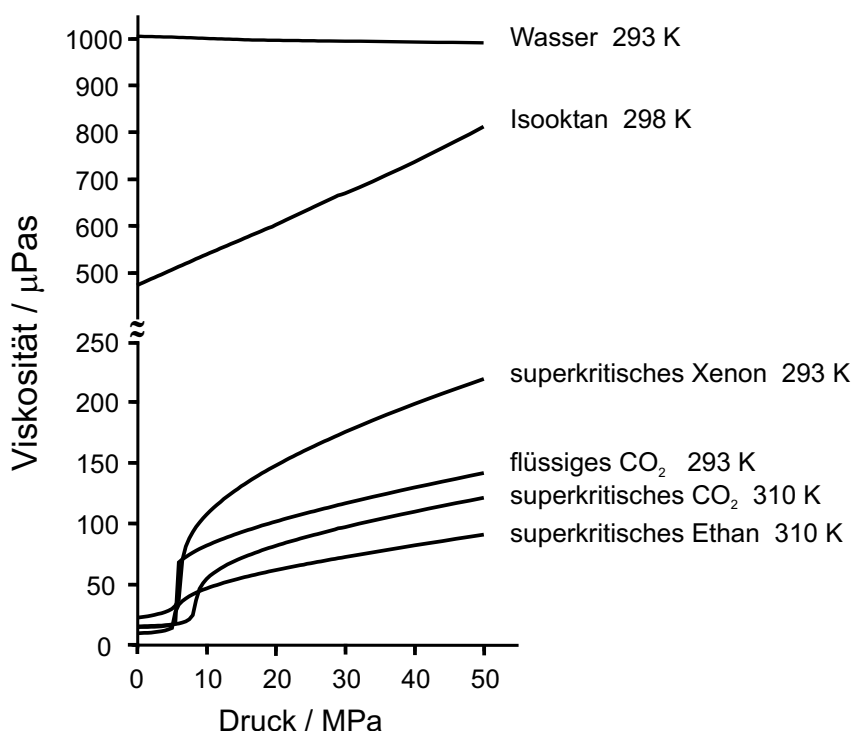


Abbildung 3.5: Viskositäten von Wasser und diversen apolaren Lösungsmitteln als Funktion des Drucks. Quelle: Datenbank des NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

Kritische Temperaturen T_{crit} , Drücke p_{crit} und Konzentrationen c_{crit} :

Xe : $T_{crit} = 289,73$ K, $p_{crit} = 5,84$ MPa, $c_{crit} = 8,37$ mol/L

CO₂ : $T_{crit} = 304,13$ K, $p_{crit} = 7,38$ MPa, $c_{crit} = 10,63$ mol/L

Ethan: $T_{crit} = 305,33$ K, $p_{crit} = 4,87$ MPa, $c_{crit} = 6,87$ mol/L.

Durch die damit verbundene Abnahme der Korrelationszeit τ_c reduziert sich die Linienbreite im NMR-Spektrum. Besonders superkritische Fluide scheinen sich durch ihre im Vergleich zu Wasser ca. zehnmal niedrigere Viskosität dafür zu eignen. Wie schon erwähnt, lassen sich aber Proteine im apolaren Medium äußerst schlecht lösen. Daher müssen sie vorher in inverse Mizellen eingeschlossen werden. Während der Vorteil niederviskoser Lösungsmittel bezüglich τ_c jedoch für kleinere Proteine durch den vergrößerten Mizellenradius kompensiert wird, sollte er für Proteine mit mehr als 20 kDa zum Tragen kommen und so zu einer Linienverschmälerung führen.

Unter dem Gesichtspunkt der Viskosität wäre superkritisches Ethan das Lösungsmittel der Wahl. Demgegenüber lässt sich die ^{129}Xe -Spinpolarisation, wie bereits ausführlich beschrieben, stark erhöhen. Hyperpolarisiertes Xenon kann dann in den superkritischen Zustand überführt werden [96], in welchem es wiederum als Lösungsmittel für andere Moleküle dienen kann [97]. Mittels des schon

erwähnten SPINOE kann ^{129}Xe -Spinpolarisation über die Dipolwechselwirkung auf Kerne der gelösten Substanz übertragen werden und das Signal vergrößern. Während inverse Mizellen in superkritischem Xenon bereits mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung untersucht wurden [98, 99], behandelt diese Arbeit die ersten NMR-Messungen an diesen Systemen, allerdings nicht für hyperpolarisiertes ^{129}Xe , welches zum Zeitpunkt der Messungen noch nicht verfügbar war.

3.3.2 Experimentelle Methoden

Superkritisches Xenon wurde in der gleichen Weise wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben hergestellt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass vor dem Anschluss des Hochdruck-NMR-Probenröhrchens an die Vakuumapparatur und dem anschließenden Überkondensieren von Xenon bereits eine genau abgewogene Menge gereinigten AOTs (Fluka, München) [100] und eine wässrige Lösung (mit bzw. ohne Protein) im Röhrchen eingebracht werden. Das Wasser enthielt dabei 50 mM Natriumacetat und 250 mM Natriumchlorid, da sich bei diesen Salzkonzentrationen besonders stabile inverse Mizellen bildeten.

Nachdem die Proben einen Tag lang im Ultraschallbad bei Raumtemperatur homogenisiert und äquilibriert wurden, war die Lösung transparent. Der reale Wassergehalt w_0 in den Mizellen konnte aus dem Vergleich des AOT- CH_3 -Signals mit dem Wassersignal des ^1H -NMR-Spektrums mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ bestimmt werden. Diese realen w_0 -Werte lagen meist unter den theoretisch bestimmten w_0^{th} -Werten, die sich aus dem AOT-zu-Wasser-Verhältnis bei der Probenpräparation ergeben hätten. Das zugegebene Wasser wird also zumeist nicht vollständig in die Mizellen eingebaut. Bei Bedarf wurden zusätzlich Biomoleküle im Wasser gelöst. Hierbei wurden $^{15}\text{N}/^{13}\text{C}^\alpha$ -markiertes Glycin (Eurisotop, Saarbrücken), Lysozym (Hybaid-AGS, Heidelberg), Immunglobulin G (Sigma-Aldrich, München) und Trypsin (Roche Molecular Biochemicals, Mannheim) verwendet.

Die ^1H -NMR-Messungen wurden bei 298 K an einem Bruker DMX 500 Spektrometer durchgeführt, wobei als externer Standard für die Messung der chemischen Verschiebung (Genauigkeit $\pm 0,05$ ppm) Tetramethylsilan verwendet wurde. Die transversalen Relaxationszeiten T_2 wurden routinemäßig mittels der Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Pulsfolge (CPMG) bestimmt und die longitudinalen Relaxationszeiten T_1 in Inversion-Recovery-Experimenten. Um zwischen Monomer- und Mizellensignalen zu unterscheiden, wurden Pulsed-Field-Gradient-Messungen (PFG) [101] durchgeführt. Die maximale Gradientenstärke betrug 5,3 mT/cm ($\hat{=}$ 100%) bei einer Pulsdauer von 2,5 ms und einer Zeit zwischen den zwei Gradientenpulsen von 75 ms. Die $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Heteronuclear-Single-Quantum-Coherence-Spektren (HSQC) wurden mit Hilfe der ^1H - ^{15}N -HSQC-Pulsfolge aufgenommen [102].

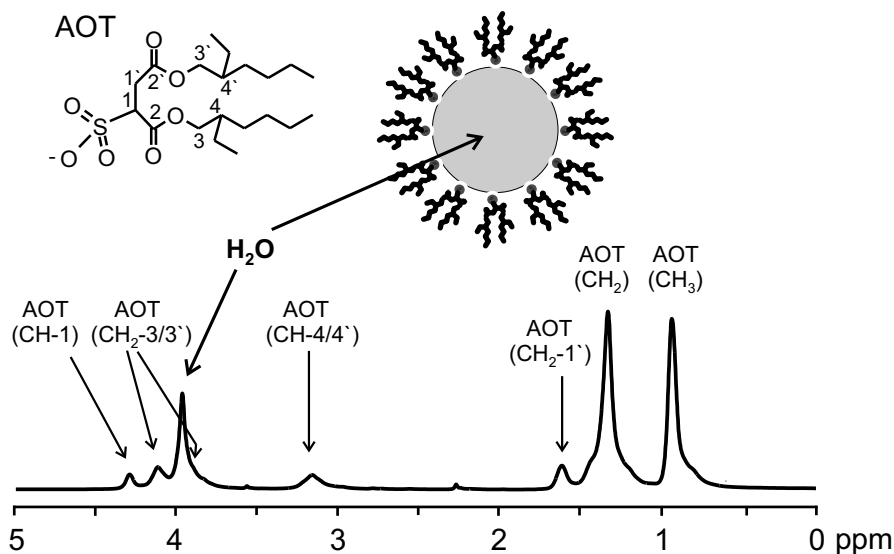


Abbildung 3.6: ^1H -NMR-Spektrum inverser Mizellen bei einer Temperatur von 298 K und einer AOT-Konzentration von 50 mM, gelöst in superkritischem Xenon bei einem Druck von 15 MPa und $w_0^{\text{th}} = 6$. Die wässrige Lösung enthielt hierbei 50 mM Kaliumphosphat, entsprechend einem pH-Wert von 5,5, und 250 mM NaCl. Die Abbildung wurde aus [103] übernommen.

3.4 Inverse Mizellen in der Protein-NMR-Spektroskopie: Ergebnisse

In diesem Abschnitt sollen nun die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von inversen Mizellen aus AOT in superkritischem Xenon, insbesondere unter Berücksichtigung des Wassergehalts der inversen Mizellen, und zum Einschluss von Biomolekülen in den inversen Mizellen dargestellt werden. Alle Ergebnisse wurden in [103] publiziert. Die Abbildungen wurden aus dieser Veröffentlichung übernommen.

3.4.1 Spektroskopische Untersuchung von inversen Mizellen in superkritischem Xenon mittels ^1H -NMR und ^1H -PFG-NMR-Spektroskopie

Abbildung 3.6 zeigt ein typisches ^1H -NMR-Spektrum von AOT-Mizellen unter den angegebenen Bedingungen. Durch Vergleich mit einem Spektrum von in Methanol gelöstem AOT konnten die Signale aufgrund ihrer Intensitätsverhältnisse und chemischen Verschiebungen δ zugeordnet werden. Es ergibt sich folgende Zu-

ordnung: CH₃ bei $\delta = 0,9$ ppm, CH₂ bei $\delta = 1,3$ ppm, CH₂-1' bei $\delta = 1,6$ ppm, CH₄/4' bei $\delta = 3,1$ ppm, CH₂-3 oder 3' bei $\delta = 4,1$ ppm, CH₁ bei $\delta = 4,3$ ppm. Eine weitere Linie bei ca. 4 ppm erwies sich als das Signal des in die Mizellen eingeschlossenen Wassers, da diese Linie bei Verwendung von D₂O anstelle von H₂O nicht auftrat. Verglichen mit freiem Wasser ($\delta = 4,7$ ppm) besitzt sie außerdem eine wesentlich geringere chemische Verschiebung. Eine „Schulter“ dieses Signals bei 3,9 ppm verschwindet bei Verwendung von D₂O nicht und muss folglich, in Verbindung mit dem Signal bei 4,1 ppm, der CH₂-3- oder -3'-Gruppe zugeordnet werden.

Zum Nachweis der Existenz der inversen Mizellen dienten zum einen die Bestimmung der transversalen Relaxationszeit T_2 der Signale über CPMG-Experimente zum anderen Diffusionsmessungen mittels PFG-Pulsfolgen. Vorausgesetzt, dass die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Protonen den Hauptbeitrag zur Relaxation liefert, ergibt sich für die transversale Relaxationszeit T_2 einer CH₂-Gruppe unter der Annahme rotatorischer Diffusion folgende Gleichung [104]:

$$\frac{1}{T_2} = q \left[\frac{3}{2}J(0) + \frac{5}{2}J(\omega_0) + J(2\omega_0) \right], \quad (3.5)$$

wobei der Vorfaktor q gegeben ist durch

$$q = \frac{3}{4} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma_I^4 \hbar^2}{r^6}. \quad (3.6)$$

μ_0 bezeichnet hierbei die magnetische Feldkonstante, γ_I das gyromagnetische Verhältnis der Kernspins I , \hbar das Plancksche Wirkungsquantum geteilt durch 2π und ω_0 die Larmorfrequenz der betrachteten Kerne. Weitere Kerne in der Nähe der betrachteten CH₂-Gruppe wurden bei dieser Abschätzung vernachlässigt. Unter der Annahme isotroper rotatorischer Diffusion nimmt die spektrale Dichtefunktion $J(\omega_0, \tau_c)$ folgende Form an:

$$J(\omega) = \frac{\frac{2}{5}\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} \quad (3.7)$$

τ_c kann wiederum aus Gleichung (3.4) abgeschätzt werden. AOT-Monomere sollten in superkritischem Xenon ein T_2 im Bereich von 10 – 100 ms aufweisen. Die CPMG-Messungen ergaben jedoch 6 ms für das CH₂-Signal bei 1,3 ppm. Dies deutet auf die Bildung größerer Aggregate hin.

Der Durchmesser der inversen Mizellen kann aus dem Verhältnis von transversaler Relaxationszeit (vgl. Gl. (3.5)) und longitudinaler Relaxationszeit $T_2/T_1 \equiv \zeta$ abgeschätzt werden [104]. Für eine kugelförmige inverse Mizelle ergibt sich folgende Gleichung:

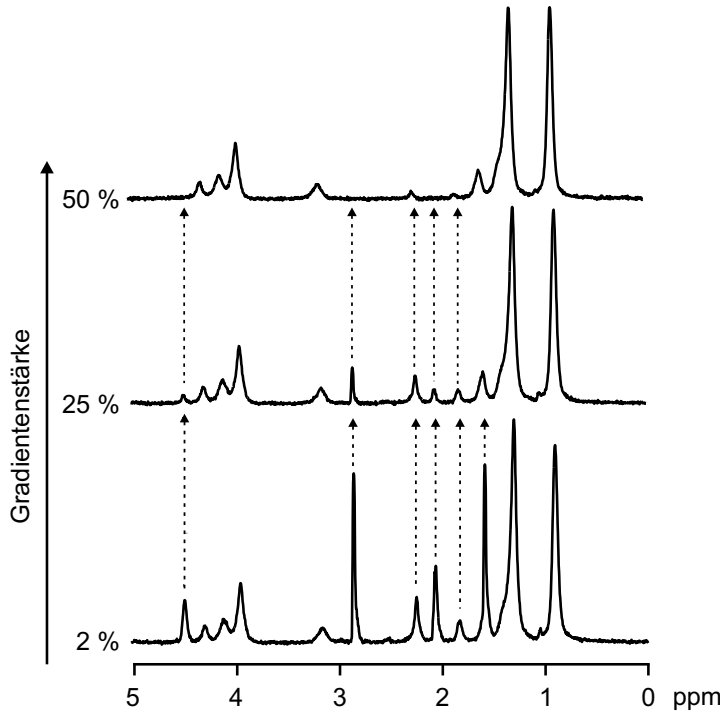


Abbildung 3.7: ^1H -PFG-NMR-Spektrum von 50 mM AOT, gelöst in superkritischem Xenon bei einem Druck von 15 MPa (Probenpräparation wie in Abb. 3.6, aber ohne Salz in der wässrigen Lösung, $T = 298\text{ K}$). Gepunktete Linien kennzeichnen die Monomersignale, deren Intensität mit zunehmender Gradientenstärke abnimmt. Die Signale, welche von den Mizellen herrühren, bleiben aufgrund ihres geringeren Diffusionskoeffizienten nahezu konstant.

$$\tau_c = \frac{1}{2\sqrt{6}\omega_0} \left[(16\zeta - 37) + \sqrt{(37 - 16\zeta)^2 - 480(1 - \zeta)} \right]^{0,5} \quad (3.8)$$

Aus Gleichung (3.4) kann dann der hydrodynamische Radius der Mizelle berechnet werden. Für das 1,3 ppm-Signal (CH_2) bei einem Xenondruck von 15 MPa ergeben sich die Relaxationszeiten $T_1 = 810\text{ ms}$ und $T_2 = 6\text{ ms}$, was einem Durchmesser von 10 nm für die inversen Mizellen entspricht. Da ein AOT-Monomer in etwa 1 nm lang und 0,6 nm breit ist, kann abgeschätzt werden, dass sich in den inversen Mizellen etwa fünfzig AOT-Moleküle zusammenlagern.

Das zweite Argument für die Existenz von inversen Mizellen liefert ein ^1H -PFG-NMR-Spektrum ($w_0^{\text{th}} = 6$), siehe Abb. 3.7.

Im Unterschied zum Spektrum in Abb. 3.6 erscheinen hier zusätzlich schmale Linien (durch gepunktete Linien gekennzeichnet). Da sie mit zunehmender Gradientenstärke abnehmen, besitzen sie einen deutlich größeren Diffusionskoeffizienten und müssen folglich einzelnen Molekülen (AOT und evtl. Wasser) zugeordnet werden. Schon bei 50% Gradientenstärke sind die Monomersignale praktisch unterdrückt, während die Mizellensignale nur leicht gedämpft erscheinen. Im Unterschied zum Spektrum aus Abb. 3.6 enthielt die für diese Probe eingesetzte wässrige Lösung kein Salz. Die Bildung inverser Mizellen wird also offensichtlich

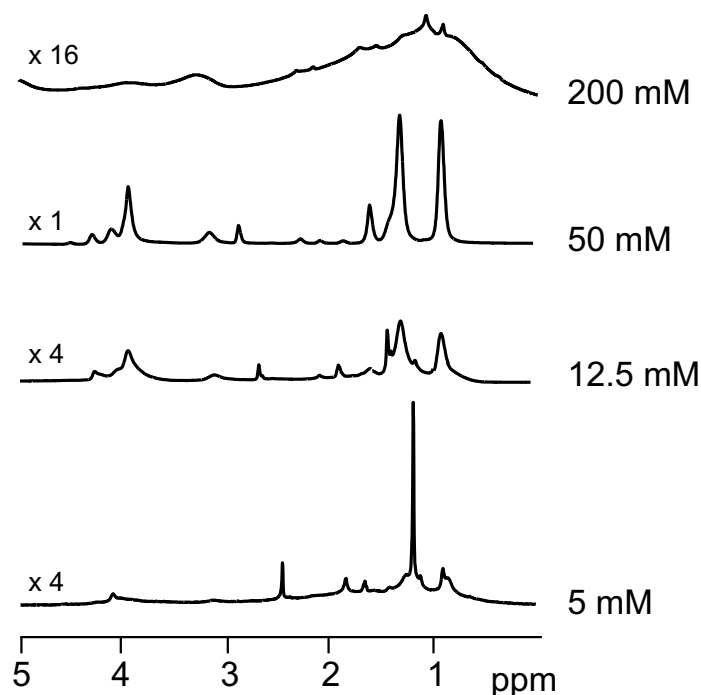


Abbildung 3.8: ^1H -NMR-Spektren inverser Mizellen in 15 MPa superkritischem Xenon in Abhängigkeit von der AOT-Konzentration bei $w_0^{\text{th}} = 6$ ($T = 298\text{ K}$).

durch Salzionen begünstigt und hängt außerdem vom pH-Wert der verwendeten wässrigen Lösung ab. Unter optimalen Bedingungen (vgl. Abb. 3.6) wird die Äquilibrierungszeit ebenso wie die Anzahl der Monomer-Moleküle minimiert.

Außerdem nimmt die Konzentration von AOT-Monomeren für Xenondrücke unter 10 MPa stark zu. Deshalb wurden die weiteren Messungen grundsätzlich bei höheren Xenondrücken ausgeführt.

3.4.2 Der Einfluss der AOT- und Wasserkonzentration auf die Bildung inverser Mizellen

Wie erwartet, hängt die Bildung inverser Mizellen von der Tensid-Konzentration ab, vgl. Abb. 3.8. Bei 15 MPa Xenondruck und $w_0^{\text{th}} = 6$ konnte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie unterhalb von 4 mM keine Bildung inverser Mizellen beobachtet werden, und auch oberhalb von 4 mM dominieren zunächst Monomersignale. Die Signale, welche inversen Mizellen zugeordnet werden können, dominieren erst ab ca. 20 mM AOT, während die Monomersignale dann fast verschwinden. Erreicht die AOT-Konzentration ca. 200 mM, so fällt eine starke Linienverbreiterung auf, welche auf eine verlangsamte Umorientierung der Mizellen hinweist. Die Ursache dürfte entweder in der Wechselwirkung zwischen benachbarten Mizellen oder ei-

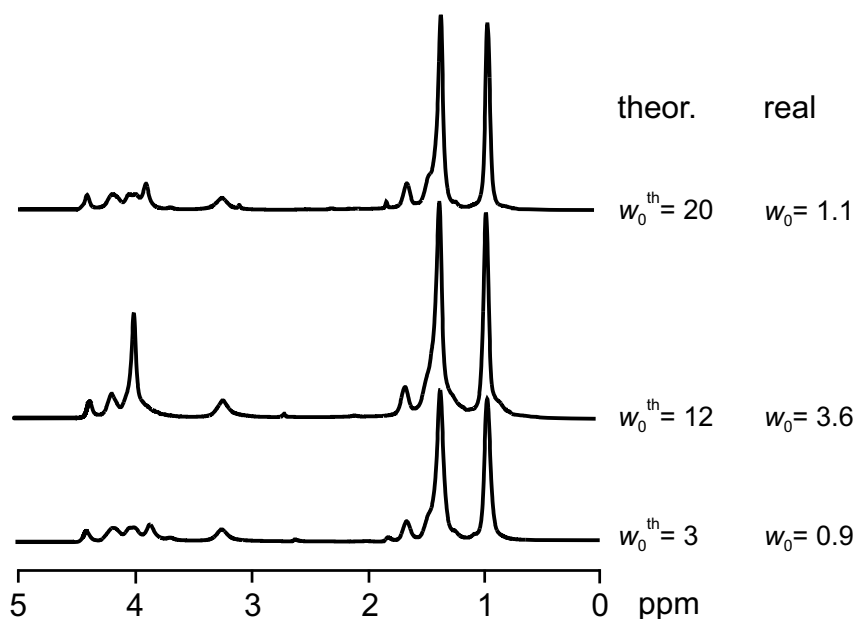


Abbildung 3.9: ^1H -NMR-Spektren inverser Mizellen bei 50 mM AOT und 15 MPa Xenondruck in Abhängigkeit von w_0^{th} , wobei der reale Wassergehalt w_0 aus dem Vergleich von Wasser- und CH_3 -Signalintensität gewonnen wurde ($T = 298\text{ K}$).

nem stark wachsenden Mizellenradius liegen. Das Optimum für die Ausbildung inverser Mizellen wird bei AOT-Konzentrationen zwischen 25 und 100 mM erreicht.

Wie schon im Abschnitt über die experimentellen Methoden erwähnt, unterscheidet sich bei der Ausbildung inverser Mizellen der reale Wassergehalt w_0 in der Mizelle oft vom theoretisch erwarteten Wert w_0^{th} , der sich aus der Menge an zuge-setztem Wasser ergibt, siehe Abb. 3.9. Der Anteil w_0 des tatsächlich in die Mizellen aufgenommenen Wassers ist in allen Fällen deutlich kleiner als der erwartete w_0^{th} -Wert. Bei 15 MPa Xenondruck und 50 mM AOT wurde der Maximalwert von $w_0 = 3,6$ für $w_0^{\text{th}} = 12$ erreicht, wohingegen für höhere Wasser-AOT-Verhältnisse w_0^{th} wieder weniger Wasser in die Mizelle integriert wurde. Da jedoch gleichzeitig nur sehr schwache AOT-Monomersignale gemessen werden, muss sich offensichtlich eine separate Wasserphase außerhalb der Empfangsspulenregion ausgebildet haben⁴.

Beim 4-fachen Xenondruck (60 MPa) ergab sich ein Maximalwert von $w_0 = 8$. Der erreichte reale w_0 -Wert steigt proportional zum Xenondruck, wenn man das theoretische AOT-Wasser-Verhältnis w_0^{th} konstant hält, siehe Abbildung 3.10.

⁴Die Dichte flüssigen Wassers ist kleiner als die von superkritischem Xenon bei 15 MPa und Raumtemperatur, so dass die Auftriebskraft das nicht in den Mizellen befindliche Wasser ans obere Ende des Probenröhrchens und damit aus dem mit der NMR-Spule detektierbaren

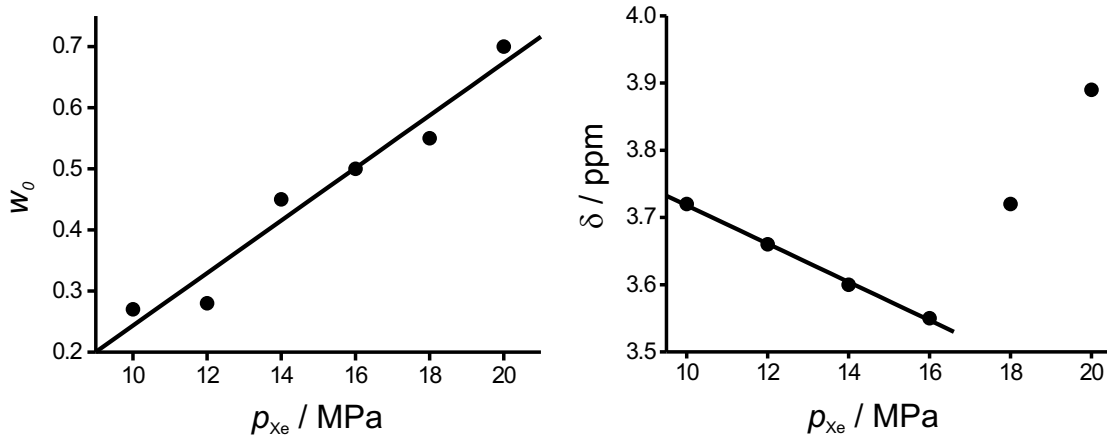


Abbildung 3.10: Links: *Reales Wasser-AOT-Verhältnis w_0 in Abhängigkeit vom Xenondruck bei $w_0^{th} = 1$ und 50 mM AOT ($T = 298$ K).* Rechts: *^1H -NMR-chemische Verschiebung δ des in den Mizellen gelösten Wassers in Abhängigkeit vom Xenondruck (bei ansonsten identischen Bedingungen).*

Die chemische Verschiebung δ des Wassersignals im NMR-Spektrum weist eine bemerkenswerte Druckabhängigkeit auf. Zunächst fällt sie zwischen 10 MPa und 16 MPa linear mit dem Druck ab, um dann für größere Xenondrücke linear mit größerer Steigung zu wachsen. Bis jetzt ist aus ^1H -NMR-Experimenten von inversen Mizellen in flüssigem Isooktan [105] lediglich bekannt, dass die chemische Verschiebung des in den inversen Mizellen befindlichen Wassers mit steigendem realen Wassergehalt w_0 zunimmt. Dies wird mit dem Austausch von an den polaren Kopfgruppen der Mizellen gebundenem und freiem Wasser im Mizellinneren erklärt. Je mehr Wasser sich im Inneren befindet, desto näher kommt die chemische Verschiebung dem Wert von freiem Wasser ($\delta = 4,7$ ppm). In superkritischem Xenon scheint jedoch der zunehmende Xenondruck auch die Stärke oder Art der Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den polaren AOT-Kopfgruppen zu beeinflussen. Dadurch nimmt die chemische Verschiebung zunächst leicht ab. Bei Drücken oberhalb von 16 MPa und somit größeren w_0 -Werten dominiert dann allerdings wieder der schon bekannte Effekt des steigenden Wassergehalts im Inneren der Mizellen, welcher die chemische Verschiebung gegen 4,7 ppm streben lässt. Abb. 3.11 zeigt die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ für w_0 -Werte bis 50, die nur in Gegenwart von Biomolekülen erreicht wurden⁵. Trotz der verschiedenartigen Zusammensetzung der Gemische wird die Korrelation zwischen δ und w_0 offensichtlich, analog zu den Ergebnissen

Volumen drängt.

⁵Ohne Biomoleküle lag der maximale w_0 -Wert für das reine AOT-Wasser-Xe-Gemisch bei 8 (60 MPa Xenon), wie schon erwähnt.

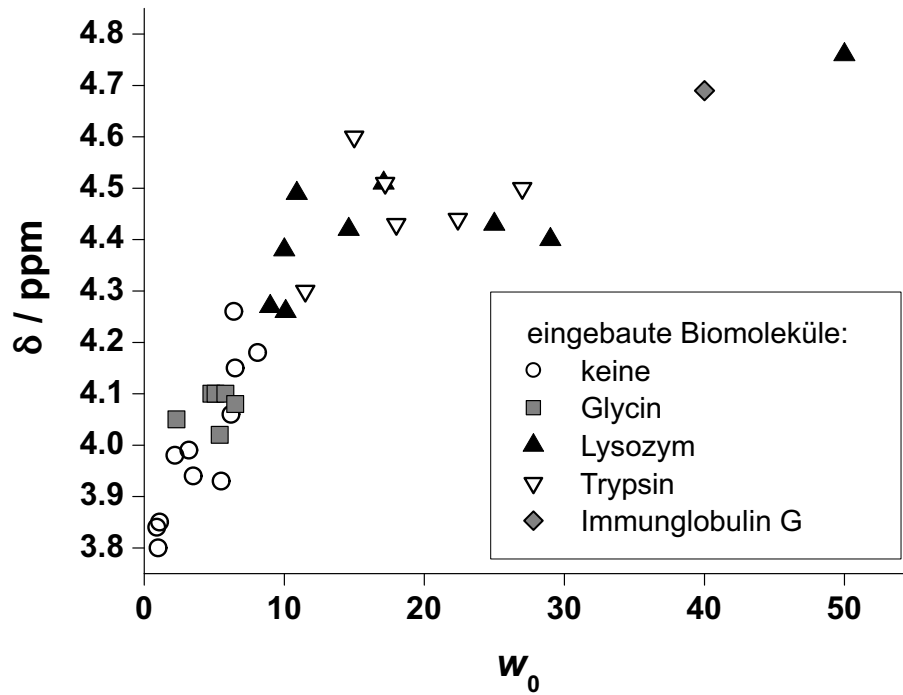


Abbildung 3.11: ^1H -NMR-chemische Verschiebung δ von Wasser in inversen Mizellen als Funktion des realen Wassergehalts w_0 der Mizellen (bei 50 mM AOT, $T = 298\text{ K}$). w_0 -Werte über 8 konnten nur erreicht werden, wenn Biomoleküle (siehe Kasten) mit in die Mizellen eingeschlossen wurden.

der Studien in flüssigem Isooktan [105]: Die chemische Verschiebung nimmt mit steigendem realem Wassergehalt zu, ausgehend von 3,8 ppm für $w_0 \approx 1$ bis zum Wert für freies Wasser (4,7 ppm) bei $w_0 \approx 50$. Die Streuung der Daten dürfte großenteils von den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen herrühren (z.B. dem Einschluss verschiedener Biomoleküle).

3.4.3 Inverse Mizellen mit Biomolekülen

Die Aufnahme von Biomolekülen in inverse Mizellen wurde zunächst an einem möglichst einfachen Modellsystem untersucht, der Aminosäure Glycin. Glycin ist wasserlöslich (3,37 mol/L) [106], aber unlöslich in superkritischem Xenon, was ein Kontrollexperiment bestätigte. Dabei wurde dem superkritischen Xenon reines Glycin in festem Zustand zugefügt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte kein dem Glycin zuzuordnendes Signal. Die Proben mit inversen Mizellen und Glycin enthielten 50 mM AOT, 250 mM NaCl, einen theoretischen Wassergehalt von $w_0^{\text{th}} = 6$ und eine Glycinkonzentration von 1 mM. Das Spektrum in Abb. 3.12 weist Signale auf, welche eindeutig Glycin zugeordnet werden konnten, d.h. die inversen Mizellen nehmen in ihrem wässrigen Kern tatsächlich Glycin auf.

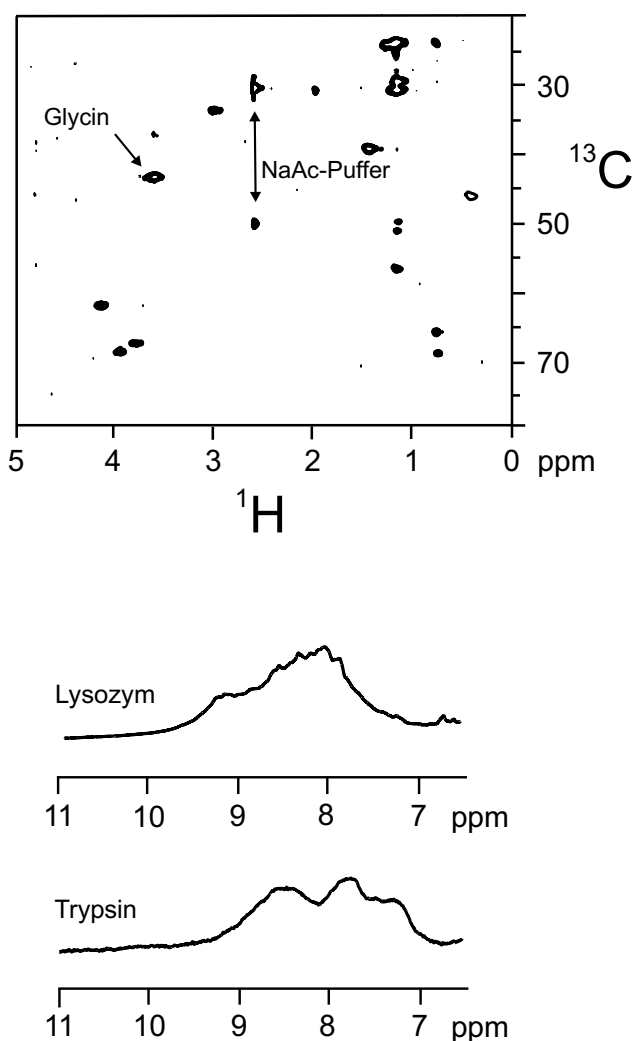


Abbildung 3.12: Oben: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum inverser Mizellen, die Glycin enthalten (50 mM AOT, $w_0^{th} = 6$, 1 mM Glycin bei 20 MPa Xenondruck, $T = 298\text{ K}$). Gekennzeichnet sind Kreuz-Peaks von Glycin und dem Natriumacetat-Puffer. Alle anderen Signale stammen von AOT. Unten: ^1H -NMR-Spektrum (in der H^N -Region) von je 1 mg Lysozym und Trypsin in inversen Mizellen (50 mM AOT, $w_0^{th} = 50$ bei 35 MPa Xenondruck, $T = 298\text{ K}$).

Für andere Lösungsmittel ist bekannt, dass die Aufnahme von Biomolekülen in inverse Mizellen von der effektiven Ladung der Biomoleküle abhängt [107]. Für superkritisches Xenon änderte sich die Menge an aufgenommenem Glycin im pH-Bereich zwischen 4 – 8 nicht.

Es lassen sich jedoch nicht nur einzelne Aminosäuren in inverse Mizellen einlagern, sondern auch Proteine, wie im unteren Teil von Abb. 3.12 am Beispiel von Lysozym (14,3 kDa) und Trypsin (23,8 kDa) ersichtlich ist. Die Proben enthielten 1 mg des jeweiligen Proteins bei einem theoretischen Wassergehalt von $w_0^{th} = 50$ und einem Xenondruck von mindestens 35 MPa, da sich die inversen Mizellen bei geringeren Drücken als instabil erwiesen. In den dargestellten ^1H -NMR-Spektren lassen sich im Bereich der Amidprotonen ^1H -NMR-chemische Verschiebungen erkennen, die charakteristisch für die entsprechenden Proteine sind. Dies weist auf deren Aufnahme in die inversen Mizellen hin.

Aus Studien in flüssigen Alkanen ist bereits bekannt, dass inverse Mizellen sowohl ihren Wassergehalt als auch ihr Größe ändern, wenn sie Proteine aufnehmen [107]. Wie schon erwähnt, ergaben die Experimente für inverse Mizellen ohne Biomoleküle einen maximalen realen Wassergehalt von $w_0 = 8$ bei 60 MPa. Für inverse Mizellen mit Biomolekülen wurden dagegen wesentlich höhere reale Wassergehalte zwischen 15 bei 35 MPa und 50 bei 60 MPa Xenondruck gemessen, siehe Abb. 3.11. Dieses Verhalten erscheint plausibel, da den Wassermolekülen durch die Biomoleküle auch eine vergrößerte polare Oberfläche in den inversen Mizellen zur Verfügung steht. Die Linienbreite der zu AOT gehörigen ^1H -NMR-Signale beträgt ca. 50 Hz, was folglich auch für die zu den Proteinen gehörenden Linien zu erwarten ist. Dies erklärt die geringe Auflösung der Spektren in Abb. 3.12.

3.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit Hilfe der NMR-Spektroskopie inverse Mizellen in superkritischem Xenon bei hohen Drücken untersucht werden können. Durch ^1H -NMR-Messungen konnten die verschiedenen Signale zugeordnet werden. Die Signale von Monomeren konnten von denen der Mizellen über die Bestimmung der Relaxationszeiten und des Diffusionsvermögens unterschieden werden. Die Parameter für die Bildung von inversen Mizellen in superkritischem Xenon konnten optimiert werden. Der reale Wassergehalt in den Mizellen für reines AOT steigt linear mit dem Xenondruck und korreliert mit dem Verhalten der chemischen Verschiebung des Wassersignals. Sein Maximalwert wurde mit $w_0 = 8$ bei 60 MPa Xenondruck erreicht. Weiterhin konnte die Aufnahme von Biomolekülen in die inversen Mizellen gezeigt werden, deren realer Wassergehalt durch die aufgenommenen Biomoleküle auf bis zu $w_0 = 50$ anstieg, was sich offensichtlich auch auf die Größe der Mizellen auswirkt. Dieser Anstieg des Mizellenradius bewirkt allerdings eine größere Korrelationszeit (und damit auch transversale Relaxationszeit) der Proteine in den inversen Mizellen, welche mit der dritten Potenz des Radius wächst. Dies scheint den Vorteil durch die geringere Viskosität in superkritischem Xenon aufzuheben, so dass eine sinnvolle Anwendung inverser Mizellen zur Untersuchung von Strukturen größerer Proteine fraglich erscheint. Zukünftige Experimente werden zeigen müssen, ob der reale Wassergehalt unter anderen Bedingungen (z.B. pH, Salzkonzentration) reduziert werden kann, so dass die Korrelationszeit dann tatsächlich die des reinen Proteins in wässriger Lösung unterschreitet. Die andere offene Frage besteht darin, inwiefern die Verwendung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe als Lösungsmittel durch Spinpolarisationstransfer die Sensitivität verbessern kann.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden zum einen Pump- und Spinaustauschprozesse modelliert, wie sie in einer Pumpzelle bei der Herstellung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe auftreten. Numerische Berechnungen und ihr Vergleich mit experimentellen Ergebnissen dienten dazu, die Bedingungen des Pumpvorgangs auf eine möglichst hohe ^{129}Xe -Spinpolarisation bzw. Signalintensität hin zu optimieren. Zum anderen wurde über NMR-spektroskopische Untersuchungen die Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebung von superkritischem Xenon und das Verhalten von in superkritischem Xenon gelösten inversen Mizellen charakterisiert und schließlich der Einschluss von Biomolekülen in diese inversen Mizellen demonstriert.

In Kapitel 2 wurden die thermo- und aerodynamischen sowie die Spinaustauschprozesse in einer Pumpzelle zur Herstellung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe modelliert. Hierbei wurden ausschließlich Parameterwerte aus der Literatur benutzt, mit Ausnahme der Parameter für die Rb-He- N_2 -van-der-Waals-Moleküle, für die noch keine Literaturwerte zu existieren scheinen¹.

Die Berechnungen mit FEMLAB demonstrierten die Existenz von Konvektion in der statischen Pumpzelle und ihren Einfluss auf die ^{129}Xe -Spinpolarisation² über die Wandrelaxation in Übereinstimmung mit der Literatur. Die Berechnungen der ^{129}Xe -Spinpolarisation für verschiedene Ofentemperaturen (und damit Rubidiumdampfteilchendichten) stimmen qualitativ gut mit den von Daniela Baumer durchgeführten Experimenten überein. Zur Klärung der quantitativen Unterschiede für Temperaturen unterhalb der Optimaltemperatur von etwa 415 K sollte die tatsächliche Rubidiumdampfdichte gemessen werden. Ebenso passen die

¹Der Vergleich der durchgeführten Experimente mit den Simulationen lieferte aber plausible Vorhersagen für die entsprechenden Parameterwerte der Lebensdauer und Bildungsrate von Rb-He- N_2 -van-der-Waals-Molekülen.

²Gemeint ist sowohl der Einfluss der Konvektion auf die räumliche Verteilung als auch auf den resultierenden Mittelwert der ^{129}Xe -Spinpolarisation.

numerischen Berechnungen der ^{129}Xe -Spinpolarisation für verschiedene Xenonpartialdrücke gut zu den Messungen. Der Xenonpartialdruck für eine optimale Signalintensität liegt für die verwendete Pumpzelle bei etwa 5 kPa. Auch die Absorptionsexperimente zur Untersuchung des „radiation trapping“ bei variierenden Stickstoffpartialdrücken werden von den FEMLAB-Rechnungen korrekt beschrieben, indem die Existenz von Rb-He-N₂-van-der-Waals-Molekülen angenommen wird. Laserleistung und Pumpzellegeometrie (in Form verschiedener Radius-zu-Länge-Verhältnisse bei konstantem Pumpzylindervolumen) können aufeinander abgestimmt werden. Je nach Laserleistung sind entweder möglichst schmale oder oberflächenminimierte Pumpzellegeometrien am geeignetsten.

Analytische Überlegungen zur „continuous-flow“-Pumpzelle zeigen, dass das Gasgemisch mit Rubidium vorgesättigt werden muss. Aus der Modellierung des Verdampfungsprozesses von flüssigem Rubidium in das vorbeiströmende Gasgemisch entlang eines Glasrohres konnte eine sinnvolle Länge für ein Vorsättigungsrohr zu etwa 20 – 30 cm abgeschätzt werden. Verlaufen Gasstrom und Laserstrahl in die gleiche Richtung, wie in der konventionellen Pumpzelle üblich, so liegen die optimalen Ofentemperaturen etwa 20 K niedriger als für die statische Pumpzelle, um eine ausreichende Ausleuchtung der Pumpzelle zu gewährleisten. Die zu erwartende ^{129}Xe -Spinpolarisation sinkt unter den gegebenen Bedingungen (bei 25 W Laserleistung) von etwa 30% auf etwa 20%. Die optimale Flussrate von 3 cm³/s entspricht einer Aufenthaltsdauer eines Xenonatoms von etwa 10 Sekunden im Zylinder im Einklang mit bisherigen Erkenntnissen. Die ^{129}Xe -Spinpolarisation lässt sich um etwa ein Drittel steigern, wenn man das Gasgemisch antiparallel auf den Laser zuströmen lässt. Dann kann die Pumpzelle bei höheren Ofentemperaturen (420 K) betrieben werden. Wenn das einströmende Gasgemisch verglichen mit der Ofentemperatur eine deutlich geringere Temperatur besitzt, verstärkt sich die Konvektion. Die ^{129}Xe -Spinpolarisation wird verringert. Größere Laserleistung steigert nur bis etwa 50 – 60 W effektiv die erreichbare ^{129}Xe -Spinpolarisation, ermöglicht aber das Arbeiten bei größeren Flussraten und damit größeren Signalintensitäten. Um die ^{129}Xe -Spinpolarisation zu vergrößern, muss man zu höheren Ofentemperaturen, also größeren Rubidiumdampfteilchendichten, oder niedrigeren Xenonpartialdrücken übergehen.

Für eine Pumpzelle mit doppelt so großer Querschnittsfläche nimmt bei doppelt so großer Laserleistung, also konstanter Laserleistungsdichte, die ^{129}Xe -Spinpolarisation leicht zu. Gleichzeitig steigt die optimale Flussrate fast auf das Doppelte. Zusätzlich kann in dieser Pumpzelle (bei 50 W Laserleistung, $R' = 1,415$ cm) der Xenonpartialdruck fast verdoppelt werden. Verglichen mit dem Status Quo (25 W, $R = 1$ cm) sollte sich die Signalintensität also fast um das Vierfache steigern lassen.

Weiterhin wurde der am FZ Jülich konstruierte Jet-Polarisator in dieser Arbeit untersucht. Er unterscheidet sich von der konventionellen Pumpzelle durch

den schmalen jetförmigen Einstrom in den Pumpzylinder und den transversalen Auslass auf halber Zylinderhöhe. Der Laser strahlt dabei entgegengesetzt zur Richtung des einströmenden Gasgemisches ein. Um die in der konventionellen Pumpzelle auftretende transversale Konvektion zu vermeiden, wurde eine vertikale Lagerung des Pumpzylinders betrachtet. Bei geeigneter Proportionierung von Einlass, Pumpzylinder und Auslass sollten sich höhere ^{129}Xe -Spinpolarisationen erreichen lassen als für die konventionelle Pumpzelle.

Zukünftige Experimente an der Anlage unserer Arbeitsgruppe müssen zeigen, ob die Vorhersagen der Simulationen zutreffen. Bei einem Vergleich der Berechnungen mit vier Versuchsreihen aus der Literatur ergeben sich zahlreiche Übereinstimmungen. Das entwickelte numerische Modell dürfte außerdem in der Lage sein, für beliebige andere Geometrien oder Bedingungen, die Produktion von hyperpolarisiertem ^{129}Xe vorherzusagen und zu optimieren.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen legen folgende Kriterien für eine optimale Pumpzelle nahe:

- *Vorsättigung*: Eine zylinderförmige Pumpzelle sollte ein ausreichend langes Rohr zur Vorsättigung des Gasgemisches mit Rubidiumdampf innerhalb des Ofens besitzen oder eine äquivalente Vorsättigungsvorrichtung.
- *Gegenstromprinzip*: Der Laser sollte antiparallel zur Richtung des einströmenden Gasgemisches einstrahlen.
- *Vertikale Lagerung*: Eine Lagerung der Pumpzelle parallel zur Schwerkraft vermeidet die bei horizontaler Lagerung auftretende transversale Konvektion. Dies verringert die Relaxation aufgrund des Kontakts mit den Glaswänden.
- *Vorgelagerter Auslass*: Der Auslass sollte sich nicht erst am Lasereintrittsfenster befinden, sondern schon einige Zentimeter vorher. Ein vorgelagerter Auslass bringt zwei Vorteile mit sich. Zum einen wird die Anzahl der Rubidiumatome, die das Laserfenster erreichen und somit den Pumpvorgang behindern, etwas verringert. Zum anderen wird so im Zentrum des Pumpzylinders die Entstehung einer Region hoher ^{129}Xe -Spinpolarisation begünstigt³.
- *Trichterform*: Lässt man den Radius des Pumpzylinders in Richtung des Lasereintrittsfensters wachsen, so gleicht man die mit zunehmender Erwärmung des Gasgemisches steigende Geschwindigkeit aus. Dadurch wird die Verweildauer der Xenonate im Bereich der höchsten Rubidium-Elektronenspinpolarisation größer.

³Dies wird zum einen durch die entstehende Konvektionsrolle bedingt, zum anderen dadurch, dass die Glaswand des Lasereintrittsfensters weiter entfernt ist, an der sonst Spinpolarisation durch Wandrelaxation verloren gehen kann.

- *Optimierte Größenverhältnisse*: Die Abmessungen der Pumpzelle können an die Laserleistung und eine bezüglich des Volumens minimale Glasoberfläche angepasst werden. Die Position des Auslasses sollte bezgl. der gewünschten Flussrate so gewählt werden, dass die Xenonatome ausreichend lang in der Pumpzelle verweilen.
- *„wall coating“*: Am wirksamsten lässt sich die Wandrelaxation durch eine Beschichtung mit Materialien, die keine paramagnetischen Verunreinigungen enthalten, verringern, z.B. mit SufraSil [34]. Allerdings muss eine solche Beschichtung in regelmäßigen Abständen erneuert werden.

Die FEMLAB-Simulationen haben sich bereits als ein sehr gutes Hilfsmittel zur Beschreibung des Pumpvorgangs erwiesen. In Zukunft könnten sie folgendermaßen weiterentwickelt werden. Die größte Herausforderung stellt eine exakte Beschreibung der Rubidiumdichteverteilung in der Pumpzelle dar. Im axialsymmetrischen (und somit auf zwei Dimensionen reduzierbaren) Fall des Jet-Polarisators konnte die Rubidiumdichte bereits als ortsabhängige Variable (mittels einer weiteren partiellen Differentialgleichung) implementiert werden. Dies sollte auch auf den dreidimensionalen Fall erweitert werden können. Damit ließe sich das zeitliche Verhalten der Pumpzelle untersuchen, insbesondere der Zusammenbruch des Pumpprozesses nach etwa 10 – 15 Minuten. Wichtig für eine solche Modellierung wäre die Kenntnis der Adsorptions- und Desorptionsraten von Rubidium an den Glaswänden und deren Temperaturabhängigkeit. Eine zweite große Herausforderung besteht darin, die Laserabsorptionsrate frequenzabhängig und dreidimensional zu modellieren. So wurde am FZ Jülich beobachtet, dass die Laserleistung abhängig von ihrer Frequenz und der Position in der Pumpzelle (Mittelachse oder Wand) verschieden stark absorbiert wird. Dies hängt mit der variierenden Rubidiumteilchendichte und -spinpolarisation zusammen. Während die FEMLAB-Simulationen zwar erklären können, warum in den von Daniela Baumer im Rahmen ihrer Doktorarbeit durchgeführten Experimenten die ^{129}Xe -Spinpolarisation mit steigendem Heliumpartialdruck zunimmt, sagen sie nicht den beobachteten Abfall oberhalb eines optimalen Heliumpartialdrucks (von etwa 0,6 MPa) vorher. Die Spinrelaxationsraten für binäre und van-der-Waals-Moleküle sind im numerischen Modell berücksichtigt, so dass die Ursache unklar bleibt. Auch in der Literatur wurde keine Erklärung gefunden.

In Kapitel 3 wurde mit NMR-spektroskopischen Methoden superkritisches Xenon als Lösungsmittel für inverse Mizellen und darin eingeschlossene Biomoleküle untersucht. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^{129}Xe für Xenonteilchendichten bis zu 440 amagat (etwa 70 MPa) stimmt bis 100 amagat gut mit bisherigen Messungen überein und besitzt im weiteren Verlauf zwei Wendepunkte. Das Tensid AOT bildet in superkritischem Xenon Mizellen aus. Dies folgt einerseits aus der Bestimmung des Teilchenradius von etwa 10 nm über die longitudinale und transversale Relaxationszeit der ^1H -NMR-Spektren

für AOT. Andererseits werden in den ^1H -PFG-NMR-Spektren die Monomersignale mit zunehmender Gradientenstärke stark gedämpft, während die Signale der inversen Mizellen aufgrund ihres geringeren Diffusionsvermögens fast unverändert erhalten bleiben. Inverse Mizellen aus AOT formen sich am besten für 15 MPa Xenondruck, etwa 50 mM AOT-Konzentration, bei Zugabe von 250 mM NaCl und einem pH-Wert von 5,5 (50 mM Kaliumphosphat). Der reale Wassergehalt w_0 der inversen Mizellen steigt proportional zum Xenondruck und erreicht einen Maximalwert von $w_0 = 8$ bei 60 MPa Xenondruck. Demgegenüber sinkt die chemische Verschiebung zunächst leicht⁴ und nimmt dann wieder bis zum Wert für freies Wasser zu. Letztgenannter Anstieg ist bereits aus Messungen in flüssigem Isooktan bekannt. Für inverse Mizellen, in welche die Biomoleküle Glycin, Lysozym, Trypsin und Immunglobulin G eingeschlossen werden konnten, ergaben sich w_0 -Werte von bis zu 50. Zusammen mit der deutlich gestiegenen Linienbreite im ^1H -NMR-Spektrum für AOT deutet dies auf eine Vergrößerung des Mizellenradius und damit eine größere Korrelationszeit. Somit wird der Vorteil der geringeren Viskosität von superkritischem Xenon (verglichen mit Wasser) wieder kompensiert.

Die Herausforderung für die Zukunft besteht also darin, große Proteine so in inverse Mizellen einzuschließen, dass der Wassergehalt und damit der Radius der inversen Mizellen so klein bleibt, dass die Korrelationszeit und damit die Linienbreite die von in Wasser gelösten Proteinen unterbietet. In jedem Fall belegt das gelungene HSQC-NMR-Experiment den erfolgreichen Einschluss von Biomolekülen in die inversen Mizellen. Somit besteht die Perspektive, dass hyperpolarisiertes ^{129}Xe in superkritischem Zustand als Lösungsmittel einen Teil seiner großen Kernspinpolarisation auf die AOT-Protonen und auf die eingeschlossenen Biomoleküle übertragen kann. Dies wäre ein vielversprechender Ansatz zur Strukturaufklärung auch größerer Proteine.

⁴Die Ursache liegt vermutlich in der Wechselwirkung der Wasserprotonen mit den polaren Kopfgruppen der AOT-Moleküle.

Anhang A

Verwendete Variablen, Konstanten und Materialparameter der FEM-Simulationen

A.1 Variablen

Folgende neun Variablen werden in den acht partiellen Differentialgleichungen (Navier-Stokes-Gleichungen, Kontinuitätsgleichung, Wärmeleitungsgleichung, Pumprategleichung und die Spinratengleichungen für den mittleren Rubidium- und Xenonspin) und über die Zustandsgleichung für das ideale Gas miteinander gekoppelt. Der Geschwindigkeitsvektor \vec{v} , der die Strömung des Gasgemisches beschreibt, enthält drei Variablen: x-, y-, z-Geschwindigkeit.

Variable	Einheit	Erläuterung
ρ_{gas}	kg m^{-3}	Massendichte des Gasgemisches
\vec{v}	m s^{-1}	Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches
p	Pa	Gesamtdruck des Gasgemisches
T	K	Temperatur
γ_p	s^{-1}	Pumprate (von Rb absorbierte Photonen pro Sek.)
S_Z		mittlerer Rubidium-Elektronen-Spin
I_Z		mittlerer Xenonkernspin

Tabelle A.1: Übersicht über die in den FEM-Simulationen verwendeten Variablen, die jeweils als Funktion des Ortes \vec{r} zu verstehen sind.

A.2 Konstanten

Konstanten	Einheit	Wert	Erläuterung
c	m s^{-1}	$3 \cdot 10^8$	Lichtgeschwindigkeit
h	J s	$6,626 \cdot 10^{-34}$	Plancksches Wirkungsquantum
k_B	J K^{-1}	$1,38 \cdot 10^{-23}$	Boltzmannkonstante
g_0	m s^{-2}	9,81	Erdbeschleunigung
R_{gas}	J (K mol)^{-1}	8,314	molare Gaskonstante
M_{He}	kg mol^{-1}	$4,0026 \cdot 10^{-3}$	Molmasse von He
M_{Xe}	kg mol^{-1}	$131,293 \cdot 10^{-3}$	Molmasse von Xe
M_{N_2}	kg mol^{-1}	$2 \cdot 14,00674 \cdot 10^{-3}$	Molmasse von N_2
M_{Rb}	kg mol^{-1}	$85,4678 \cdot 10^{-3}$	Molmasse von Rb
c_p	$\text{J (K kg)}^{-1} \text{m}^{-3}$	5100	spezifische Wärmekapazität (98% He, 1% Xe, 1% N_2)
λ_l	m	$794,8 \cdot 10^{-9}$	Laserwellenlänge
ν_l	s^{-1}	$c/\lambda_l = 3,8 \cdot 10^{14}$	Laserfrequenz
$\delta\lambda_l$	m	$1,5 \cdot 10^{-9}$	Laserlinienbreite
$\delta\nu_l$	s^{-1}	$\frac{\delta\lambda_l c}{\lambda^2} = 7,124 \cdot 10^{11}$	Laserfrequenzbreite
h_{glas}	$\text{J s K}^{-1} \text{m}^{-2}$	$\frac{1,1622}{0,0017} = 684$	Wärmetransferkoeffizient*
$D_{Rb,0}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	Diffusionskoeffizient von Rb (305 K)
$\rho_{Rb,liq}$	kg m^{-3}	1420	Massendichte von flüssigem Rb
T_{in}	K	300	Zimmertemperatur (Gaseinstrom)

* Wärmetransferkoeffizient durch die 1,7 mm dicke Pumpzellenglaswand mit $\kappa_{glas} = 1,1622 \text{ J s (K m)}^{-1}$ (Borosilikatglas).

Tabelle A.2: Übersicht über die in den FEM-Simulationen verwendeten Konstanten.

A.3 Spinzerstörungs- und Spinaustauschkoeffizienten

Koeffizient	Einheit	Wert	Literatur
κ_{Rb}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-20}; 4,4 \cdot 10^{-20}$ in den Simulationen: $4 \cdot 10^{-20}$	[108],[109]
κ_{Xe}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$6 \cdot 10^{-21} \cdot 10,8$	[110]+[37]*
κ_{N_2}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$9 \cdot 10^{-24}$	[111]
κ_{He}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-24}$	[111]
$k_{se,Xe}$	s^{-1}	$5,23 \cdot 10^3$	[35], [45]
$k_{se,He}$	s^{-1}	$1,7 \cdot 10^4$	[35], [45]
$\langle \sigma_{se} v \rangle$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$0,6 \cdot 10^{-22}; 1,75 \cdot 10^{-22}; 3,7 \cdot 10^{-22}$ in den Simulationen: $3 \cdot 10^{-22}$	[112]; [59]; [45]
κ_{Xe-Xe}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$1,86 \cdot 10^{-31}$	[25]
$\gamma_{sd,Xe}$	s^{-1}	$\leq 2 \cdot 10^{-3}$	[59]

* Der von Bouchiat et al. [110] gemessene Rb-Xe-Spinzerstörungskoeffizient κ_{Xe} muss noch mit dem sog. „nuclear slowing down factor“ (Appelt et al. [37]) multipliziert werden. Dieser korrigiert die verlangsamte Relaxation der Rubidium-Elektronenspinpolarisation aufgrund der Ankopplung an die ^{129}Xe -Spinpolarisation über die Spinaustauschrates für die Messung nach abgeschaltetem Laser („relaxation in the dark“).

Tabelle A.3: Spinzerstörungs- und Spinaustauschparameter, die in den FEM-Simulationen verwendet wurden.

A.4 Materialparameter

Parameter	Einheit	Gleichung	Erläuterung
ρ_0	kg m^{-3}	A.1	Massendichte des Gasgemisches (bei T_0)
p_{He}	Pa	$p_0 - p_{Xe} - p_{N_2}$	He-Partialdruck
x_{Xe}		p_{Xe}/p_0	molarer Xe-Anteil des Gasgemisches
x_{N_2}		p_{N_2}/p_0	molarer N_2 -Anteil des Gasgemisches
x_{He}		p_{He}/p_0	molarer He-Anteil des Gasgemisches
n_{Xe}	m^{-3}	$p_{Xe}/k_B T_{in}$	Xe-Teilchenzahldichte ($\Delta_{real} < 1\%$)
n_{N_2}	m^{-3}	$p_{N_2}/k_B T_{in}$	N_2 -Teilchenzahldichte
n_{He}	m^{-3}	$p_{He}/k_B T_{in}$	He-Teilchenzahldichte
n_{Rb}	m^{-3}	A.2	Teilchenzahldichte des Rb-Dampfes
D_{Xe}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	A.3	Diffusionskoeffizient von Xe in He
D_{Rb}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	A.4	Diffusionskoeffizient von Rb in He
κ	$\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$	A.5	thermische Leitfähigkeit
η	Pa s	A.6	Viskosität ($\Delta\eta(0, 1 - 1 \text{ MPa}) = 1\%$)
$\gamma_{sd,Rb}$	s^{-1}	A.7	Rb-Spin-Depolarisationsrate
γ_{se}	s^{-1}	A.8	Rb-Xe-Spinpolarisations-Austauschrate
γ_{trap}	s^{-1}	A.9	„radiation trapping“-Rate
γ_{vdW}	s^{-1}	A.10	Rb-He- N_2 -vdW-Mol.-Depolarisationsrate
I_0	$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$	A.11	Laserphotonenflussdichte
β	m^2	A.12	Spektrale Überschneidungsfunktion
$\delta\nu_{Rb}$	s^{-1}	A.13	Absorptionslinienbreite von Rubidium
r_w		$\delta\nu_{Rb}/\delta\nu_l$	Linienbreitenverhältnis (Rb/Laser)

Tabelle A.4: Übersicht über die in den FEM-Simulationen verwendeten Parameter, die von den Variablen der partiellen Differentialgleichungen somit auch vom Ort \vec{r} abhängen. Alle in den Gleichungen auftretenden Größen müssen in SI-Einheiten eingesetzt werden, z.B. Temperatur T in K, Druck p in Pa, Teilchendichte n in m^{-3} .

$$\rho_0 = (x_{He}M_{He} + x_{Xe}M_{Xe} + x_{N_2}M_{N_2}) \frac{p_0}{R_{gas}T_0} \quad (\text{A.1})$$

$$n_{Rb} = \frac{1}{k_B T_0} 10^{9.318 - \frac{4040}{T_0}} \exp\left(M_{Rb} \frac{(p - p_0)}{\rho_{Rb,liq} R_{gas} T_0}\right) \quad (\text{A.2})$$

$$D_{Xe} = (-2,09114 \cdot 10^{-5} + 1,71727 \cdot 10^{-7} T + 2,49056 \cdot 10^{-10} T^2) \frac{10^5}{p_0} \quad (\text{A.3})$$

$$D_{Rb} = D_{Rb,0} \left(\frac{T}{305} \right)^{1,5} \frac{10^5}{p_0} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} \kappa = & 10^{-3} \cdot [x_{He} (107,42264 - 0,12782 T + 0,00131 T^2 - 1,53382 \cdot 10^{-6} T^3 \\ & + 5,95058 \cdot 10^{-10} T^4) \\ & + x_{Xe} (-0,14934 + 0,0221 T - 9,00141 \cdot 10^{-6} T^2 \\ & + 3,35873 \cdot 10^{-9} T^3) \\ & + x_{N_2} (2,62578 + 0,09017 T - 4,23801 \cdot 10^{-5} T^2 + \\ & + 1,43063 \cdot 10^{-8} T^3)] \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} \eta = & 10^{-7} \cdot [(x_{He} (66,36 + 0,46624 T - 0,8619 \cdot 10^{-4} T^2) + \\ & x_{Xe} (-6,0435 + 0,86529 T - 2,14829 \cdot 10^{-4} T^2) + \\ & x_{N_2} (41,62 + 0,50641 T - 1,49279 \cdot 10^{-4} T^2)] \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\gamma_{sd,Rb} = \kappa_{Rb} n_{Rb} + \kappa_{Xe} n_{Xe} + \kappa_{N_2} n_{N_2} + \kappa_{He} n_{He} + \gamma_{se} + \gamma_{trap} \quad (\text{A.7})$$

$$\gamma_{se} = n_{Rb} \left(\langle \sigma_{se} v \rangle + \frac{k_{se,He}}{n_{He}} + \frac{k_{se,Xe}}{n_{Xe} \left(1 + 0,275 \frac{n_{N_2}}{n_{Xe}} \right)} \right) \quad (\text{A.8})$$

$$\gamma_{trap} = 33000 \frac{3}{3 + 0,0075 p_{N_2}} \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} \gamma_{vdW} &= \frac{1}{T_F} q(F, F) \\ &= \frac{2}{3} n_{N_2} n_{He} \left(\frac{0,7215 Z_{85}}{1 + \left((2I_{85} + 1) \frac{p_{N_2}}{p_{vdW}} \right)^2} + \right. \\ &\quad \left. \frac{0,2785 Z_{87}}{1 + \left((2I_{87} + 1) \frac{p_{N_2}}{p_{vdW}} \right)^2} + O\left(\frac{1}{x^2}\right) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$I_0 = \frac{w_{laser}}{(A_{laser} h\nu_l)} \quad (\text{A.11})$$

$$\beta = 1,15 \cdot 10^{-18} (0,992499 - 0,80838 r_w + 0,29432 r_w^2) \quad (\text{A.12})$$

$$\delta\nu_{Rb} = 10^9 \cdot \left(\left(\frac{T_0}{353}\right)^{0,05} 18 \frac{273}{T_0} \frac{p_{He}}{10^5} + \right. \\ \left. \left(\frac{T_0}{353}\right)^{0,3} 17,8 \frac{273}{T_0} \frac{p_{N_2}}{10^5} + \right. \\ \left. \left(\frac{T_0}{353}\right)^{0,3} 18 \frac{273}{T_0} \frac{p_{Xe}}{10^5} \right) \quad (\text{A.13})$$

Anhang B

Berechnung der Linienbreite von Rubidium und der spektralen Überlappung mit dem Laser

B.1 Berechnung der Absorptionslinienbreite von Rubidium

Dieser Anhang nimmt Bezug auf die Differentialgleichung für die Pumprate (2.23) und die darin enthaltenen spektralen Parameter der Gleichungen (2.24) und (2.25).

Die Grundlage bildet die Berechnung der D1-Rubidiumlinienbreite $\delta\nu_{Rb}$. Diese setzt sich aus vier Komponenten zusammen, vgl. [113]:

- *Natürliche Linienbreite*: Die natürliche Linienbreite wird von der Lebensdauer des angeregten Zustands τ_a bestimmt, d.h. für die D1-Rubidiumlinie (Wert aus [114]):

$$\delta\nu_{Rb,nat} = (2\pi\tau_a)^{-1} = (2\pi \cdot 28,5 \text{ ns})^{-1} = 5,6 \text{ MHz} \quad (\text{B.1})$$

Diese Linienverbreiterung wird jedoch von den anderen Mechanismen um 3 bis 5 Größenordnungen übertroffen.

- *Dopplerverbreiterung*: Durch die thermische Bewegung der Gasatome relativ zur Lichtquelle kommt es zur Dopplerverschiebung der Absorptionsfrequenz in Abhängigkeit von der Atommasse m_{Rb} und der Temperatur T :

$$\delta\nu_{Rb,Doppler} = \frac{\nu_l}{c} \sqrt{\frac{8 k_B T \ln 2}{m_{Rb}}} \cong 1 \text{ GHz} \quad (\text{B.2})$$

für Temperaturen zwischen 300 und 500 K.

- *Druckverbreiterung*: Um beim optischen Pumpen mit Spinaustausch eine effektive Absorption der Laserleistung in der Pumpzelle zu erreichen, muss jedoch das Rubidiumabsorptionsprofil deutlich stärker verbreitert werden. Dies erreicht man durch Drücke, die ein Vielfaches des normalen Atmosphärendruckes ausmachen. Die Druckverbreiterung lässt sich aus drei Komponenten errechnen:

$$\delta\nu_{Rb-i} = \left(\frac{T}{T_{lit,i}} \right)^{x_{lit,i}} \frac{T_0}{T} \frac{p}{p_0} a_{lit,i} \quad (B.3)$$

wobei die folgenden Werte für die Gase i (=He, Xe, N₂) (für $T_{lit,i} = 353$ K und $p = 0,1$ MPa) einzusetzen sind [115]:

Koeffizient Rb-i	$a_{Lit,i}/\text{GHz}$	$x_{lit,i}$
Rb- ⁴ He	$18,0 \pm 0,2$	$0,05 \pm 0,05$
Rb-Xe	$18,9 \pm 0,5$	0,3
Rb-N ₂	$17,8 \pm 0,3$	0,3

Tabelle B.1: *Literaturwerte zur Druckverbreiterung*

Setzt man diese Werte in die Gleichung für die Druckverbreiterung der Linienbreite ein, so ergeben sich für $p_{He} = 0,1$ MPa, $p_{Xe} = 13$ kPa und $p_{N_2} = 13$ kPa folgende Linienverbreiterungen:

$$\delta\nu_{Rb,Druck} = \delta\nu_{Rb-He} + \delta\nu_{Rb-Xe} + \delta\nu_{Rb-N_2} = (118 + 2 + 2) \text{ GHz} = 122 \text{ GHz} \quad (B.4)$$

Den entscheidenden Faktor für die Linienbreite stellt also die Verbreiterung durch Helium dar, gegenüber dem alle anderen Faktoren praktisch vernachlässigbar sind (zusammen kleiner als 5%). Zum Vergleich: Die spektrale Breite eines Lasers von 795 nm und einer Linienbreite von 1,5 – 2 nm beträgt 710 – 950 GHz, also immer noch etwa das Siebenfache.

- *Sättigungseffekte*: Bei leistungsstarken Lasern können Sättigungsverbreiterungseffekte auftreten. Durch starkes optisches Pumpen nimmt der Besetzungszahlunterschied zwischen angeregtem und Grundniveau ab, wodurch der Absorptionskoeffizient sinkt, aber die Absorptionslinie sich verbreitert. Für eine homogen verbreiterte Lorentzlinie ergibt sich die Gleichung [116]:

$$\delta\nu_{Rb,sat} = \delta\nu_{Rb,Druck} \sqrt{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \quad (B.5)$$

wobei I die Intensität des Lasers und I_{sat} die Sättigungsintensität darstellt. Dieser Effekt sollte aufgrund der zirkularen Polarisierung des Laserlichtes in der Pumpzelle keine Rolle spielen.

In den Simulationen wird die Rubidiumabsorptionslinienverbreiterung nur aus den drei Druckverbreiterungstermen berechnet, die den Hauptteil der Absorptionslinienverbreiterung ausmachen. Die anderen Terme können aufgrund ihrer Kleinheit vernachlässigt werden.

Die so berechnete Linienbreite des Rubidiumabsorptionsspektrums wird nun für die Berechnung des spektralen Überlappintegrals benötigt.

B.2 Berechnung der spektralen Überlappung zwischen Rubidiumabsorptionsspektrum und Laserspektrum

In der Pumpratengleichung 2.23 kommt der Absorptionsparameter β vor. Ausführlich geschrieben lautet diese Gleichung:

$$\partial_x \gamma_p(\vec{r}) = \beta \gamma_p(\vec{r}) n_{Rb} \left(1 - \sigma \frac{\gamma_p(\vec{r})}{\gamma_{sd,Rb} + \gamma_p(\vec{r})} \right) \quad (\text{B.6})$$

Der hier zusätzlich vorhandene Koeffizient σ ist für zirkular polarisiertes Licht dem Betrage nach gleich eins (das Vorzeichen hängt von der Polarisierungsrichtung ab). Während die Terme bereits ausführlich im Text erklärt wurden, soll nun noch einmal näher auf die Berechnung dieses Parameters β eingegangen werden:

$$\beta = 2 \sqrt{\pi \ln 2} \frac{r_e f \lambda_l^2 w'(r, s)}{\delta \lambda_l} = \beta_0 w'(r, s) \quad (\text{B.7})$$

Hierbei beträgt der klassische Elektronenradius $r_e = 2,8 \cdot 10^{-15}$ m, die Oszillatorstärke der Rubidium-D1-Linie $f = 0,33$, die zentrale Laserwellenlänge $\lambda_l = 794,8$ nm, und die Linienbreite des Lasers $\delta \lambda_l = 1,5$ nm und man erhält:

$$\beta = 1,15 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 w'(r, s) \quad (\text{B.8})$$

Nun muss noch der Realteil $w'(r, s)$ des spektralen Überlappintegrals berechnet werden. Dieses hängt vom Verhältnis r der Linienbreiten von Laserphotonen und Rubidiumatomen und von der Verschiebung der Frequenzen größter Intensität s beider Spektren ab:

$$w(r, s) = w'(r, s) + i w''(r, s) = \exp \left(\ln 2 (r + is)^2 \right) \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\ln 2} (r + is) \right) \quad (\text{B.9})$$

$$s = 2 \frac{\nu_l - \nu_{Rb,D1}}{\delta \nu_l} \quad (\text{B.10})$$

$$r = \frac{\delta \nu_{Rb,D1}}{\delta \nu_l} = \frac{\lambda_{Rb}^2 \delta \nu_{Rb}}{c \delta \lambda_l} \quad (\text{B.11})$$

Die Druckverbreiterung der Rubidiumabsorptionslinienbreite $\delta\nu_{Rb,D1}$ entnimmt man aus dem vorherigen Abschnitt und kann daraus r bestimmen¹.

Die Werte für $w'(r, s)$ sind im Handbuch von Abramowitz und Stegun [50] tabelliert. Mit $s = -\frac{x}{\sqrt{\ln(2)}}$ und $r = \frac{y}{\sqrt{\ln(2)}}$ kann man die Tabellenwerte ablesen. So ergibt sich für $s = 0$, d.h. die Maxima des Laser- und Rubidiumspektrums liegen bei der gleichen Wellenlänge, und $r = 0,17$ (für eine Druckverbreiterung der Rubidiumlinie von $\delta\nu_{Rb} = 120 \text{ GHz} \hat{=} 0,253 \text{ nm}$ Linienbreite)

$$w'(r = 0,17, s = 0) = 0,86 \equiv w'_0 \quad (\text{B.12})$$

Daraus ergibt sich schließlich für β :

$$\beta = 1,15 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 w'_0 = 9,9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \equiv \beta_0 \quad (\text{B.13})$$

Für allgemeine Werte von r kann man also schreiben:

$$\beta = 1,15 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 w'(r, s) \quad (\text{B.14})$$

wobei $w'(r, s)$ für verschiedene Werte von s (welche wiederum verschiedenen Abständen zwischen den Maxima von Laser- und Rubidiumspektrum entsprechen) als Funktion von r numerisch genähert wurde:

$ \delta\lambda_l - \delta\lambda_{Rb,D1} / \text{nm}$	s	$w'(r)$
0	0	$0,99249 - 0,80838 r + 0,29432 r^2$
0,09	0,12	$0,98281 - 0,7943 r + 0,28799 r^2$
0,18	0,24	$0,95423 - 0,75228 r + 0,26853 r^2$
0,27	0,36	$0,90845 - 0,68559 r + 0,23783 r^2$
0,361	0,48	$0,84801 - 0,59883 r + 0,19824 r^2$
0,451	0,60	$0,77618 - 0,49778 r + 0,1527 r^2$
0,541	0,72	$0,6966 - 0,38877 r + 0,10438 r^2$
0,631	0,84	$0,613 - 0,27813 r + 0,05642 r^2$
0,721	0,96	$0,52892 - 0,17162 r + 0,01158 r^2$
0,812	1,08	$0,44748 - 0,074 r - 0,02792 r^2$
0,902	1,20	$0,37119 - 0,01121 r - 0,06059 r^2$

Für die FEM-Simulationen wird angenommen, dass die Maxima von Laser- und Rubidiumspektrum bei der gleichen Wellenlänge ($\lambda_l = 794,8 \text{ nm}$) liegen, d.h. $s = 0$. Über diese Tabelle können jedoch jederzeit andere Fälle für nicht optimales optisches Pumpen untersucht werden.

¹ r variiert dabei zwischen ca. 0,014 für $p_{He} = 50 \text{ kPa}$ und 0,17 für $p_{He} = 1 \text{ MPa}$.

Anhang C

Strömungsverlauf in der „continuous-flow“-Pumpzelle

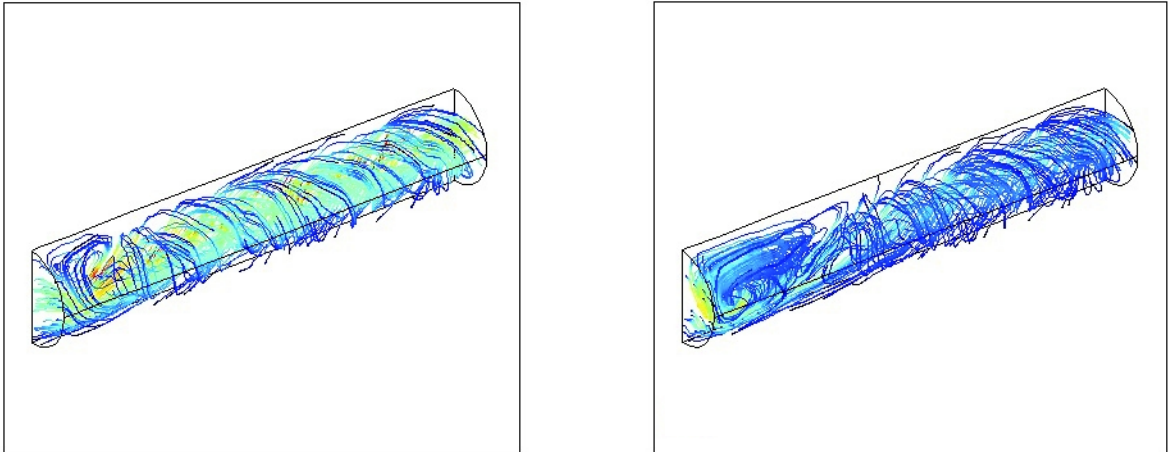


Abbildung C.1: Numerisch berechneter Strömungsverlauf in der „continuous-flow“-Pumpzelle ($w_{\text{laser}} = 25 \text{ W}$, $T_0 = 400 \text{ K}$, $p_{\text{Xe}} = 5 \text{ kPa}$, $p_0 = 1 \text{ MPa}$, Pumpzelleneinlass links, Radius $R = 1 \text{ cm}$, Länge $L = 10 \text{ cm}$) für verschiedene Einströmtemperaturen bei einer Flussrate von $3,6 \text{ cm}^3/\text{s}$. Im linken Bild ist die Einströmtemperatur des Gasgemisches identisch der Ofentemperatur von 400 K , im rechten Bild strömt das Gasgemisch nahezu bei Raumtemperatur (300 K) ein. Man sieht die Ausbildung eines Wirbels am Einlass der Pumpzelle. Dieser Wirbel führt zu vermehrtem Wandkontakt, was bei mittleren Flussraten zu einer geringeren ^{129}Xe -Spinpolarisation am Ausfluss führt. Bei kleinen Flussraten kann der Verlust durch die längere Verweilzeit in der Pumpzelle wieder ausgeglichen werden.

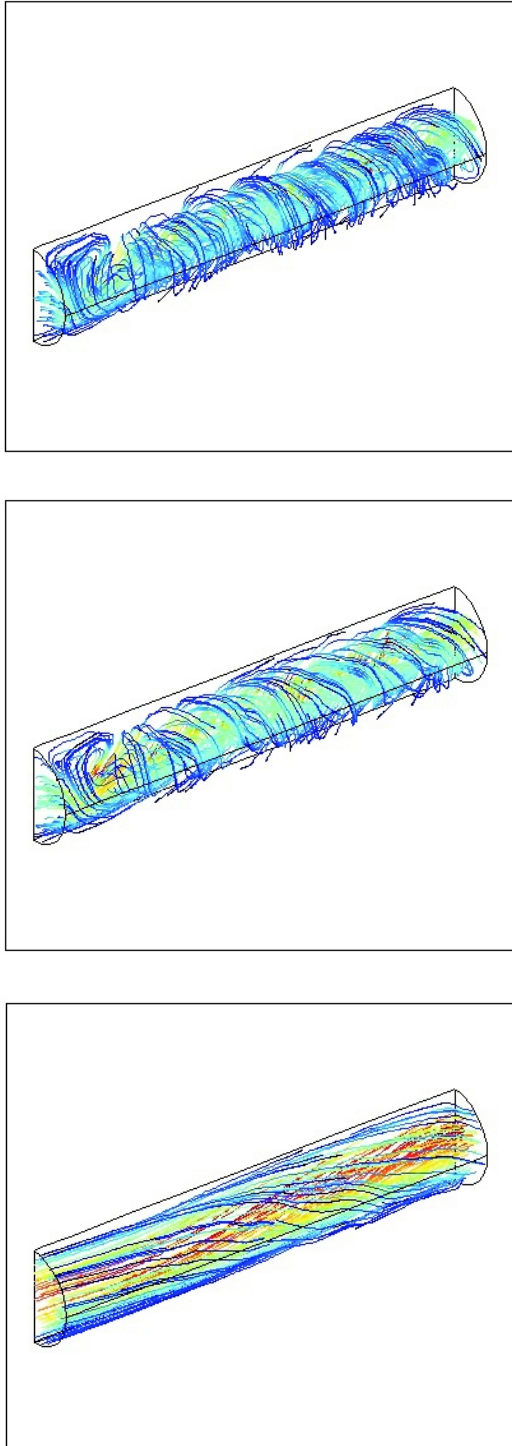


Abbildung C.2: Numerisch berechneter Strömungsverlauf in der „continuous-flow“-Pumpzelle ($w_{\text{laser}} = 25 \text{ W}$, $T_0 = 400 \text{ K}$, $p_{\text{Xe}} = 5 \text{ kPa}$, $p_0 = 1 \text{ MPa}$, Pumpzeleinlass links, $R = 1 \text{ cm}$, $L = 10 \text{ cm}$) für verschiedene Flussraten (von oben nach unten): $3,6 \text{ cm}^3/\text{s}$, $5,2 \text{ cm}^3/\text{s}$, $20,9 \text{ cm}^3/\text{s}$. Für die niedrigste Flussrate, die nahe dem Maximum ^{129}Xe -Spinpolarisation liegt, ist noch deutlich die Ähnlichkeit zu den Konvektionsrollen in der statischen Pumpzelle zu erkennen. Für höhere Flussraten wird die axiale Geschwindigkeitskomponente größer und die Rollenform entwickelt sich zu einer Spiralform. Für sehr hohe Flussraten hat dann das Gasgemisch zu wenig Zeit, um in der Pumpzelle Konvektionsrollen auszubilden, und das Strömungsprofil nähert sich wieder dem geradlinigen Poiseuille-Profil. Der Unterschied der Strömungsprofile für zur Lasereinstrahlrichtung parallelen und antiparallelen Gasfluss ist minimal.

Anhang D

Methoden zum Erzwingen der Konvergenz einer FEM-Simulation

Am meisten Zeit bei der numerischen Modellierung der jeweiligen Pumpzellengeometrien kostete es, die Konvergenz der FEMLAB-Lösungsalgorithmen (=“solver“) herbeizuführen. Nach Auskunft des FEMLAB-Support-Services liegt die Anzahl der gekoppelten Differentialgleichungen und abhängigen Parameter des Modells bereits an der Leistungsgrenze von FEMLAB 3.1. Aufgrund der räumlichen Diskretisierung der Lösung und der wechselseitigen Kopplung von Variablen und Parametern miteinander können die Lösungsalgorithmen divergieren. Allgemeine Hinweise zum Modellieren mit FEMLAB sind ausführlich im Benutzerhandbuch dargestellt. Folgende Methoden erwiesen sich in der Praxis als hilfreich, um eine Konvergenz der Lösungsalgorithmen zu erreichen:

- *Wahl der Geometrie:* Zuerst sollte die Modellgeometrie unter Ausnutzung von Symmetrien auf möglichst wenige Dimensionen reduziert werden. Weiterhin sollten Ecken und Kanten möglichst glatt sein. Im zweidimensionalen Fall besitzt FEMLAB eine Funktion zum Abrunden von Ecken. Insbesondere Ecken, die beim Vereinigen verschiedener dreidimensionaler Objekte entstehen, führen leicht zum Divergieren der Lösungsalgorithmen und sollten daher möglichst vermieden werden. Aus diesem Grund wurde die Pumpzelle geometrie in drei Dimensionen ohne Ein- und Auslass modelliert.
- *Iterative separate Lösung der Gleichungssysteme:* Um die Kopplung der partiellen Differentialgleichungen zu vermindern, kann man die Gleichungen iterativ separat lösen. Am besten beginnt man dabei mit der Pumpströmungsgleichung und der Wärmeleitungsgleichung, löst dann ausgehend vom Ergebnis das Navier-Stokes-System und iteriert diesen Vorgang. Falls alles gut geht, kann man schließlich alle Gleichungen gemeinsam lösen lassen. Die Spinpolarisationsgleichungen für Rubidium und Xenon lässt man erst

im letzten Schritt lösen.

Auch lohnt es sich hierbei, den „solver“ gleich mit einem sinnvollen Startwert der gesuchten Variablen beginnen zu lassen. Um einen solchen sinnvollen Startwert zu erhalten, kann man das Problem auch zunächst zeitabhängig lösen und dann ausgehend von einer Lösung bei ausreichend langer Zeit die stationäre Lösung errechnen lassen.

- *Dämpfung großer Gradienten:* Insbesondere die Strömungssimulation (Navier-Stokes-System) und die Wärmeleitungsgleichung können dennoch Probleme beim Konvergieren bereiten. Deswegen stehen in FEMLAB 3.1 auch verschiedene Möglichkeiten zur Einführung von „artificial diffusion“ zur Verfügung. Dabei werden im Wesentlichen die Viskositäten bzw. die Wärmeleitfähigkeiten erhöht und somit die Dynamik gedämpft. Dies glättet große Gradienten (wie sie z.B. durch starkes Heizen aufgrund von Laserlichtabsorption entstehen), die sonst zur Divergenz der Lösung führen würden. Ausgehend von einer dann erhaltenen Lösung kann man die „artificial diffusion“ dann schrittweise vermindern, um das eigentliche Problem zu lösen.

Ebenso kann man bei anderen Materialparametern vorgehen, die Probleme beim Lösen verursachen. Man vermindert ihren Wert zunächst so weit, dass der Lösungsalgorithmus konvergieren kann, und steigert dann ihren Wert langsam bis zum gewünschten Wert. Hilfreich erweist sich hierbei die Verwendung des „parametric solver“, in dem man einen „tuning“-Parameter schrittweise variieren kann.

- *Variablen skalieren:* In den „solver parameters“ kann man zum Vermeiden zu starker numerischer Unterschiede die Variablen auf die Größenordnung 1 skalieren. So sollte man z.B. die Pumprate durch 10^5 teilen. Die Multiplikation und Division großer Zahlen oder die Addition sehr großer mit sehr kleinen Zahlen kann sonst schnell zu numerischen Problemen führen. Um z.B. an Randpunkten zu vermeiden, dass eine Variable aufgrund numerischer Ungenauigkeiten einen bestimmten Bereich überschreitet, z.B. das Vorzeichen wechselt, kann man in die entsprechende Gleichung eine Art Sprungfunktion (Theta-Funktion) einbauen, die Null wird, sobald der angegebene Wert überschritten wird. So bewirkt z.B. der Faktor „ $(T > 0)$ “ (FEMLAB-Notation) in einem Term, dass dieser gleich Null gesetzt wird, sobald die Temperatur negative Werte annimmt.
- *Richtige Gittergröße wählen:* Die Wahl der Gitterpunktdichte wird durch den Speicherbedarf begrenzt. Ein zu feines Gitter überschreitet den vorhandenen Arbeitsspeicher und ein zu grobes Gitter nimmt geometrische Details nicht wahr. Ein grobes Gitter empfiehlt sich, wenn die räumlichen Variationen in den Variablen und Parametern nicht allzu groß sind. In Regionen mit großen Gradienten empfiehlt sich ein feineres Gitter, da es sonst

zu Interpolationfehlern kommen kann. Bei Verwendung von „artificial diffusion“ empfiehlt sich deswegen ein groberes Gitter.

- *Wahl des „solvers“:* Beim iterativen Lösen der Gleichungssysteme kann ein Wechsel des Lösungsalgorithmus oder eines seiner Parameter helfen. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die sog. „drop tolerance“, d.h. der Wert, ab dem eine Variable auf einem Gitterpunkt gleich Null gesetzt wird. Setzt man sie zu klein an, wird leicht der Arbeitsspeicher überlastet, setzt man sie zu groß an, werden zu viele Matrixelemente gleich Null gesetzt und es geht Information verloren. Genauere Informationen finden sich im Handbuch.
- *Verwenden von „integration variables“:* Beim Berechnen des Navier-Stokes-Systems in der statischen Pumpzelle stößt man auf das Problem, dass der Gasdruck p , der nur über seinen Gradienten in die Navier-Stokes-Gleichung eingeht, nicht über eine Randbedingung festgelegt wird. Große Temperaturgradienten nahe des Lasereintrittsfensters können daher zur Divergenz des Drucks führen. In diesem Fall empfiehlt es sich, das Integral des Drucks über das gesamte Volumen festzulegen und so ein Divergieren zu vermeiden.

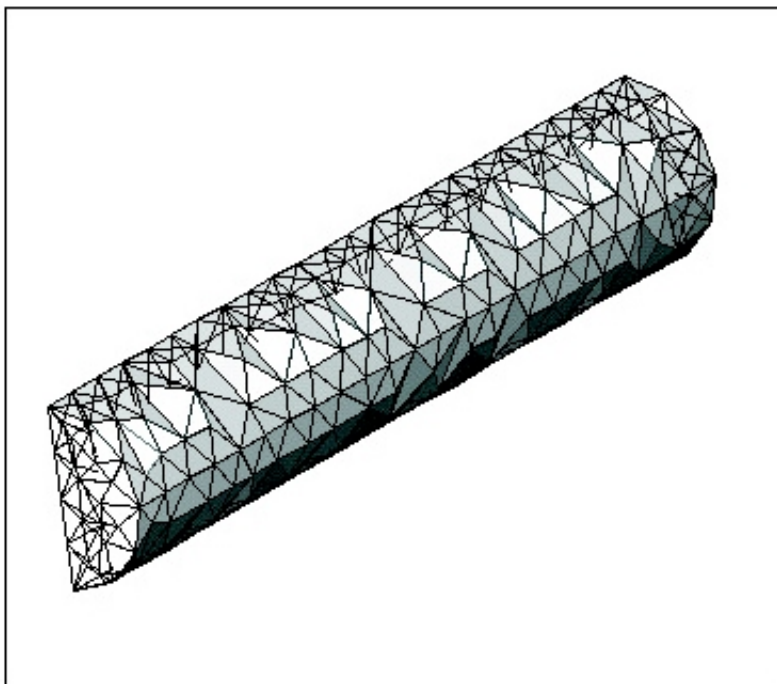


Abbildung D.1:
Von FEMLAB
3.1 entworfenes
Stützstellengit-
ter, auf dem die
Lösung für das
Differentialglei-
chungssystem
im Halbzylinder
der Pumpzelle
berechnet wird.

Anhang E

Abschätzung der Stoßhäufigkeiten von Xenon

In diesem Anhang sollen die Stoßraten von Xenonatomen mit anderen Xenonatomen und von Xenonatomen mit der Wand abgeschätzt werden. Dadurch kann man zeigen, dass die Wechselwirkung der Xenonatome mit der Wand des Saphirröhrchens nicht die Ursache für das Krümmungsverhalten der chemischen Verschiebung sein sollte.

Die Stoßrate z von Atomen in einem idealen Gas wird gegeben durch die Gleichung

$$z = \sqrt{2} \bar{v} n \sigma = \frac{\bar{v}}{\bar{l}}. \quad (\text{E.1})$$

Hierbei entspricht \bar{l} der mittleren freien Weglänge und \bar{v} der mittleren Geschwindigkeit der Gasmoleküle bei Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{12 k_B T}{\pi m_{Xe}}}, \quad (\text{E.2})$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante ist, T die Temperatur und m_{Xe} die atomare Masse von Xenon. n bezeichnet die Gasteilchendichte und σ den mittleren Stoßquerschnitt. Legt man eine Maxwellsche Verteilung der Geschwindigkeiten für die Xenonatome zugrunde, so kann man den Anteil der Stöße, die mit der Wand statt mit anderen Gasatomen geschehen, folgendermaßen berechnen:

$$z_{Xe-Wand} = \frac{\bar{v}}{\bar{l}} \left(\frac{1}{6} \frac{V_{Wand}}{V_{ges}} \right) = \frac{\bar{v}}{3RH} (R + H) \quad (\text{E.3})$$

Hierbei ist $V_{ges} = \pi R^2 H$ das Gesamtvolumen des zylinderförmigen Probenröhrchens (mit Radius R und Höhe H) und $V_{Wand} = (2\pi R^2 + 2\pi RH)\bar{l}$ das Volumen,

in dem sich Xenonatome befinden, die innerhalb einer freien Weglänge Kontakt zur Wand bekommen können. Da die Bewegungsrichtung der Gasatome als zufällig angenommen werden kann, stößt nur ein Sechstel der in diesem Volumen befindlichen Atome mit der Wand. Dieser Anteil der Stöße ist unabhängig von der mittleren freien Weglänge und damit von der Gasteilchendichte. Dies ist plausibel, da mit wachsender Teilchendichte zwar einerseits die Anzahl der Teilchen in Wandnähe steigt, aber andererseits gleichermaßen die mittlere freie Weglänge abnimmt.

Auf der anderen Seite nimmt die Anzahl der Xenon-Xenon-Stöße mit sinkender mittlerer freier Weglänge \bar{l} zu, d.h. wenn die Gasdichte bzw. der Gasdruck größer wird:

$$z_{Xe-Xe} = \frac{\bar{v}}{\bar{l}} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{V_{Wand}}{V_{ges}} \right) = \bar{v} \left(\frac{1}{\bar{l}} - \frac{R+H}{3RH} \right) \quad (E.4)$$

Das Verhältnis beider Stoßraten ergibt sich zu

$$\frac{z_{Xe-Xe}}{z_{Xe-Wand}} = \left(\frac{3RH}{\bar{l}(R+H)} \right) - 1 \quad (E.5)$$

Für eine Xenonteilchendichte von $n_{Xe} = 1$ amagat ergibt sich ein Verhältnis von ca. $10^6 : 1$, welches bei höheren Dichten - und somit kleineren mittleren freien Weglängen - noch größer wird.

Somit sollten Wechselwirkungen zwischen Wand und Xenonatomten keine relevante Auswirkung auf die chemische Verschiebung von ^{129}Xe haben.

Anhang F

Diskussion der Randbedingung für die Spinratengleichungen

Die mathematische Beschreibung der Wandrelaxation von Rubidiumelektronen- und Xenonkernspin an den Glaswänden (Randbedingung) ist noch unklar. Dennoch muss für die Simulation eine sinnvolle Randbedingung entwickelt werden. Allgemein wird angenommen, dass der mittlere Rubidiumelektronenspin direkt an der Glaswand auf Null abfällt, während er genügend weit von der Glaswand entfernt im Pumpzylindervolumen seinen durch Pump- und Relaxationsrate bestimmten Gleichgewichtswert annimmt.

Walker und Happer leiten in [32], Gleichung (8) und (9), eine Randbedingung für das Lasereintrittsfenster her. Dazu gehen sie davon aus, dass an der Glaswand Gleichgewicht zwischen Spindiffusion zur Wand und optischem Pumpen der Rubidiumatome andererseits besteht:

$$-D_{Rb} \frac{d^2}{dz^2} \langle F_z \rangle = \gamma_p \left(\frac{1}{2} - \langle S_z \rangle \right), \quad (\text{F.1})$$

wobei $\langle F_z \rangle$ der Erwartungswert für den Gesamtspin ist, also der Summe aus Rubidium-Kernspin $I_{Rb,z}$ und -Elektronenspin S_z . Aus dieser Diffusionsgleichung folgt die typische Diffusionslänge von

$$\lambda_D = \frac{2D_{Rb}}{\gamma_p} \approx 1 - 10 \mu\text{m}. \quad (\text{F.2})$$

Die typische räumliche Auflösung der FEMLAB-Simulation liegt jedoch bei etwa 1 mm, also einen Faktor 100 darüber. Deswegen lässt sich die Randbedingung $S_z = 0$ an der Glaswand nicht direkt in den Simulationen verwenden (dies

führt zur Divergenz der Solveralgorithmen), sondern muss über eine Neumann-Randbedingung implementiert werden.

Walker und Happer nähern in ihrer Gleichung (9) den Spintransport an die Wand durch numerische Integration von Gleichung (F.1) für das Lasereintrittsfenster. Dabei nehmen sie im Volumen konstant 100% Spinpolarisation an, was im Bereich des Lasereintrittsfensters auch plausibel scheint. Für die hier durchzuführende Simulation werden jedoch nicht nur das Lasereintrittsfenster, sondern alle Glaswände betrachtet. Dort liegt die Spinpolarisation im Allgemeinen unter 100% und kann in manchen Bereichen der Pumpzelle auf fast Null sinken, z.B. bei hohen Rubidiumdichten.

Deswegen sollte der Abtransport von Spinpolarisation an die Glaswand proportional zum mittleren Elektronenspin $\langle S_z \rangle$ sein. Je weniger Spinpolarisation nahe der Wand vorhanden ist, desto weniger Spinpolarisation kann an der Wand verloren gehen. Weiterhin hat die Geschwindigkeit der Spindiffusion an die Wand die typische Größenordnung $\frac{D_{Rb}}{\lambda_D}$. Somit ergibt sich:

$$\hat{n} \cdot \vec{j}_{spin} = -n_{Rb} D_{Rb} \hat{n} \cdot \vec{\nabla} \langle S_z \rangle \cong n_{Rb} \langle S_z \rangle \frac{D_{Rb}}{\lambda_D} \quad (F.3)$$

Setzt man die Diffusionslänge ein und kürzt mit n_{Rb} , so erhält man:

$$D_{Rb} \hat{n} \cdot \vec{\nabla} \langle S_z \rangle = - \langle S_z \rangle \sqrt{\frac{1}{2} D_{Rb} \gamma_p} \quad (F.4)$$

Geht man für den Xenonkernspin $\langle I_z \rangle$ von den gleichen Bedingungen aus, so muss man in dieser Randbedingung lediglich die Pumprate γ_p durch die Spinaustauschrate γ_{se} ersetzen und den Diffusionskoeffizienten D_{Rb} durch D_{Xe} . Für den Xenonkernspin ergibt sich dann als Randbedingung:

$$D_{Xe} \hat{n} \cdot \vec{\nabla} \langle I_z \rangle = - \langle I_z \rangle \sqrt{\frac{1}{2} D_{Xe} \gamma_{se}} \quad (F.5)$$

Diese Randbedingungen werden im Folgenden als „alt“ bezeichnet. Sie dienten zur Berechnung der Ergebnisse dieser Doktorarbeit.

Aus diesen Randbedingungen lässt sich auch eine Volumen-Wandrelaxationsrate γ_w bestimmen, indem man den Ausdruck über die gesamte Zylinderoberfläche integriert und anschließend durch das Pumpzellvolumen teilt.

Alternativ lassen sich auch folgende Gleichungen als Randbedingung aus der Lösung der Differentialgleichung (F.1) herleiten:

$$\langle F_z \rangle(z) = \langle F_z \rangle_0 \left(1 - \exp \left(- \sqrt{\frac{\gamma_p}{D_{Rb}}} (L - z) \right) \right) \quad (F.6)$$

wobei L die Länge der Pumpzelle an der Zellwand beschreibt und $L - z$ den Abstand zur Wand. Die entsprechende Ableitung in Wandrichtung lautet:

$$\frac{d}{dz} \langle F_z \rangle (z) = - \langle F_z \rangle_0 \sqrt{\frac{\gamma_p}{D_{Rb}}} \left(1 - \exp \left(-\sqrt{\frac{\gamma_p}{D_{Rb}}} (L - z) \right) \right) \quad (\text{F.7})$$

Wendet man diese Gleichung nun auf S_z und I_z in analoger Weise an, so erhält man für die drei Wandbereiche (Zylindermantel, -deckel, -boden) folgende Lösungen am Rand mit $a_{Rb/Xe} := \sqrt{\frac{\gamma_p}{D_{Rb/Xe}}}$:

$$S_z(r) = S_{z,0} (1 - \exp(a_{Rb}(r - R))) \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2} \leq R) \quad (\text{F.8})$$

$$S_z(x) = S_{z,0} (1 - \exp(-a_{Rb}x)) \quad (x \geq 0) \quad (\text{F.9})$$

$$S_z(x) = S_{z,0} (1 - \exp(a_{Rb}(x - L))) \quad (x \geq L) \quad (\text{F.10})$$

$$I_z(r) = I_{z,0} (1 - \exp(a_{Xe}(r - R))) \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2} \leq R) \quad (\text{F.11})$$

$$I_z(x) = I_{z,0} (1 - \exp(-a_{Xe}x)) \quad (x \geq 0) \quad (\text{F.12})$$

$$I_z(x) = I_{z,0} (1 - \exp(a_{Xe}(x - L))) \quad (x \geq L) \quad (\text{F.13})$$

mit

$$I_{z,0} \approx S_{z,0} \frac{\gamma_{se}}{\gamma_{se} + \gamma_{sd,Xe}}. \quad (\text{F.14})$$

Damit wird die Ableitung am Rand:

$$\frac{d}{dr} S_z(r) = S_{z,0} a_{Rb} (-\exp(a_{Rb}(r - R))) \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2} \leq R) \quad (\text{F.15})$$

$$\frac{d}{dx} S_z(x) = S_{z,0} a_{Rb} (\exp(-a_{Rb}x)) \quad (x \geq 0) \quad (\text{F.16})$$

$$\frac{d}{dx} S_z(x) = S_{z,0} a_{Rb} (-\exp(a_{Rb}(x - L))) \quad (x \geq L) \quad (\text{F.17})$$

$$\frac{d}{dr} I_z(r) = I_{z,0} a_{Xe} (-\exp(a_{Xe}(r - R))) \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2} \leq R) \quad (\text{F.18})$$

$$\frac{d}{dx} I_z(x) = I_{z,0} a_{Xe} (\exp(-a_{Xe}x)) \quad (x \geq 0) \quad (\text{F.19})$$

$$\frac{d}{dx} I_z(x) = I_{z,0} a_{Xe} (-\exp(a_{Xe}(x - L))) \quad (x \geq L) \quad (\text{F.20})$$

Diese Randbedingungen werden im Folgenden mit „neu“ bezeichnet.

Als dritte Möglichkeit werden „freie“ Randbedingungen betrachtet:

$$\hat{n} \cdot \nabla S_z = 0 \quad (\text{F.21})$$

$$\hat{n} \cdot \nabla I_z = 0 \quad (\text{F.22})$$

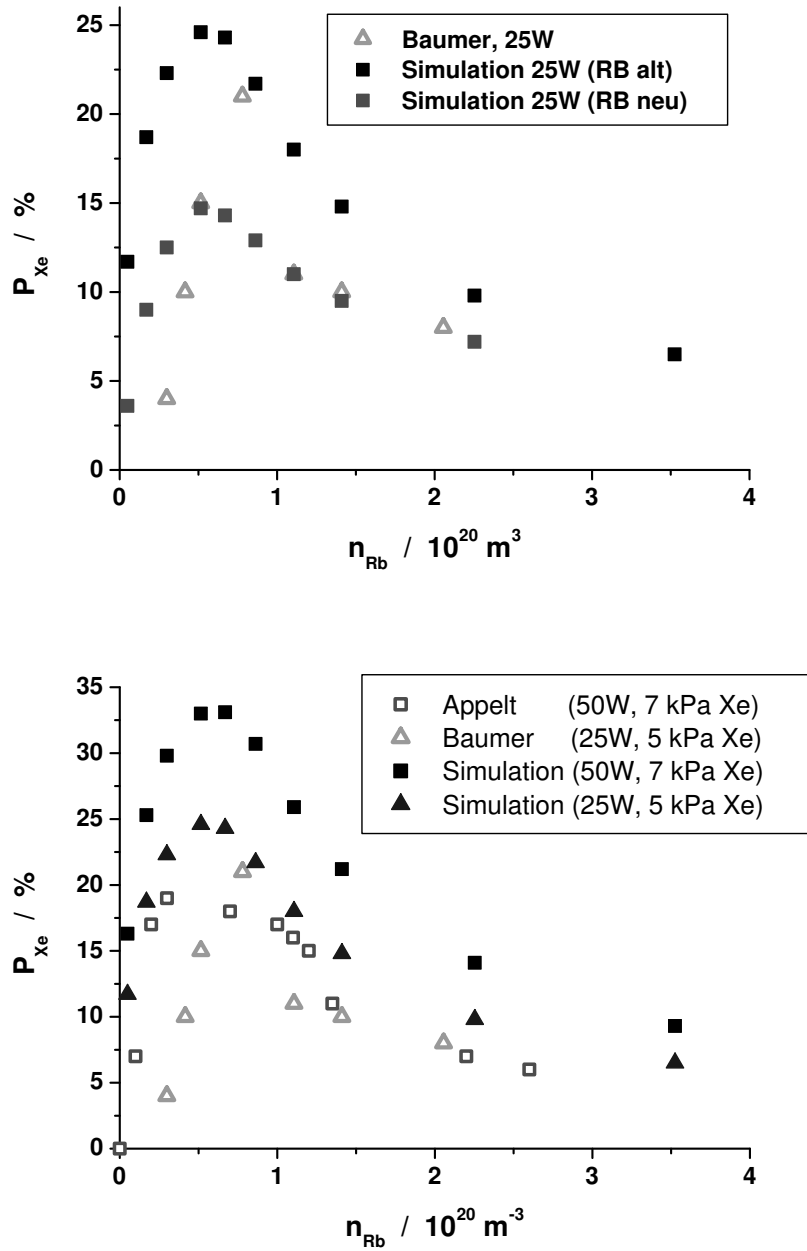


Abbildung F.1: Oben: Vergleich des Einflusses der Randbedingungen mit den Messwerten von Daniela Baumer [57]. Unten: Vergleich der Messwerte von Daniela Baumer und Stephan Appelt [20] mit den Simulationen bei den gleichen Parameterwerten und „alten“ Randbedingungen.

Für diese drei Randbedingungssysteme wird nun die Abhängigkeit der ^{129}Xe -Spinpolarisation von der Ofentemperatur in der statischen Pumpzelle berechnet und mit den Messergebnissen von Daniela Baumer [57] und Stephan Appelt [20] verglichen. Für die Messergebnisse von Daniela Baumer wird hierbei zur Umrechnung von Ofentemperatur in Rubidiumdampfteilchendichte die Smithells-Formel (2.31) zugrunde gelegt. In den Messungen von Stephan Appelt wurde die Rubidiumteilchendichte direkt mit einem Laserstrahl gemessen.

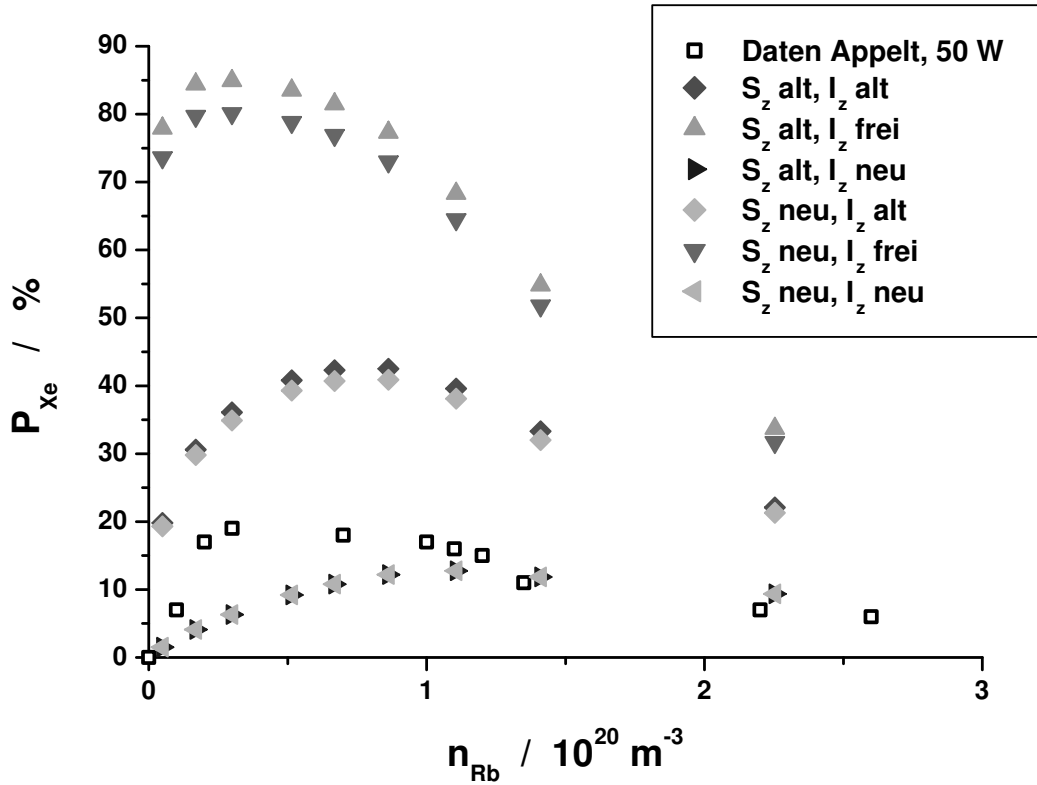


Abbildung F.2: Vergleich des Einflusses der Randbedingungen (alt, neu und frei in unterschiedlicher Kombination für S_z und I_z) mit den Messwerten von Stephan Appelt [20].

Abbildung F.1, oben, zeigt, dass die „neuen“ Randbedingungen die meisten Messwerte von Daniela Baumer zwar relativ gut beschreiben können, aber den Maximalwert nicht erreichen. Die Verschiebung der Messwerte zu höheren Rubidiumdichten im Vergleich zu den Simulationen deutet darauf hin, dass die Rubidiumdichte in der Pumpzelle niedriger war, als gemäß der Smithells-Formel erwartet worden wäre. Abbildung F.1, unten, vergleicht die experimentellen Ergebnisse

mit den numerischen Berechnungen unter Benutzung der alten Randbedingungen, wobei die Parameterwert (Xenonpartialdruck, Laserleistung) an die jeweiligen experimentellen Bedingungen von Daniela Baumer und Stephan Appelt angepasst wurden. Bemerkenswert ist insbesondere auch, dass die bei 25 W von Daniela Baumer gemessenen ^{129}Xe -Spinpolarisationen höhere Werte erreichen als die bei 50 W von Stephan Appelt gemessenen. Die Diskrepanz der Simulationen zu den Messergebnissen von Stephan Appelt ist deutlich größer als zu denen von Daniela Baumer.

In Abbildung F.2 sieht man, dass zur Approximation der Messergebnisse von Stephan Appelt wohl eine Mischung aus alter und neuer Randbedingung nötig wäre. Weiterhin zeigt sich, dass der Haupteinfluss von der Wandrelaxation des Xenon herrührt, während die Randbedingung für Rubidium einen verhältnismäßig geringen Einfluss aufweist. Insgesamt bleibt in jedem Falle festzuhalten, dass die Simulationen zum Optimieren der experimentellen Parameter geeignet sind, auch wenn quantitative Unterschiede bezüglich der erreichten ^{129}Xe -Spinpolarisationen im Vergleich zu den Messungen auftreten.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Kastler, J. Phys. Radium **11**, 255 (1950)
- [2] M.A. Bouchiat, R.R. Carver, C.M. Varnum, Phys. Rev. Lett. **5**, 373 (1960)
- [3] W. Happer, Rev. Mod. Phys. **44**, 169 (1972)
- [4] M.A. Springuelhuet, J.L. Bonardet, J. Fraissard, Appl. Magn. Reson. **8**, 427 (1995)
- [5] M. Pfeffer, O. Lutz, J. Magn. Reson. A **108**, 106 (1994)
- [6] D. Raftery, H. Long, T. Meersmann, P.J. Grandinetti, L. Reven, A. Pines, Phys. Rev. Lett. **66**, 584 (1991)
- [7] D. Raftery, E. MacNamara, G. Fisher, C.V. Rice, J. Smith, J. Am. Chem. Soc. **119**, 8746 (1997)
- [8] M. Haake, A. Pines, J.A. Reimer, R. Seydoux, J. Am. Chem. Soc. **119**, 11711 (1997)
- [9] E. Brunner, Concepts Mag. Res. **11**, 313 (1999)
- [10] A. Nossov, E. Haddad, F. Guenneau, A. Gedeon, Phys. Chem. Chem. Phys **5**, 4473 (2003)
- [11] M. Albert, G. Cates, B. Driehuys, W. Happer, B. Saam, C.S. Springer, A. Wishnia, Nature **199**, 199 (1994)
- [12] S.D. Swanson, M.S. Rosen, B.W. Agranoff, K.P. Coulter, R.C. Welsh, T.E. Chupp, Magn. Res. Med. **38**, 695 (1997)
- [13] J.C. Leawoods, D.A. Yablonskiy, B. Saam, D.S. Gierada, M.S. Conradi, Concepts Magn. Reson. **13**, 277 (2001)
- [14] A.-M. Oros, N.J. Shah, Phys. Med. Biol. **49**, R105 (2004)
- [15] S.M. Rubin, M.M. Spence, B.M. Goodson, D.E. Wemmer, A. Pines, Proc. Natl. Acad. Sci. **97**, 9472 (2000)
- [16] C. Landon, P. Berthault, F. Vovelle, H. Desvaux, Protein Sci. **10**, 762 (2001)

- [17] A. Cherubini, A. Bifone, *Progr. in Nuc. Magn. Reson.* **42**, 1 (2003)
- [18] T.J. Lowery, M. Doucleff, E.J. Ruiz, S.M. Rubin, A. Pines, D.E. Wemmer, *Protein Sci.* **14**, 848 (2005)
- [19] G. Navon, Y.-Q. Song, T. Rõõm, S. Appelt, R.E. Taylor, A. Pines, *Science* **271**, 1848 (1996)
- [20] S. Appelt, *From Photon Spin to Magnetic Resonance Imaging*, Habilitationsschrift an der RWTH Aachen (2004)
- [21] B. Blümich, *NMR Imaging of Materials*, Clarendon Press, Oxford (2000)
- [22] M. Goldman, B. Rabinovich, D. Gilad, I. Gev, M. Schirov, *J. Appl. Geophys.* **31**, 27 (1994)
- [23] P.T. Callaghan, C.D. Eccles, T.G. Haskell, P.J. Langhorne, J.D. Seymour, *J. Magn. Reson.* **133**, 148 (1998)
- [24] S. Appelt, F.W. Häsing, H. Kühn, J. Perlo, B. Blümich, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197602 (2005)
- [25] E.R. Hunt, H.Y. Carr, *Phys. Rev.* **130**, 2302 (1963)
- [26] J. Jokisaari, *Prog. NMR Spectrosc.* **26**, 1 (1994)
- [27] D. Doolette, R.N. Upton, C. Grant, *J. Physiol.* **563**, 529 (2005)
- [28] A. Bifone, Y.-Q. Song, R. Seydoux, R.E. Taylor, B.M. Goodson, T. Pietrass, T.F. Budinger, G. Navon, A. Pines, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 12932 (1996)
- [29] C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, 16. Auflage, Springer, Berlin, 207f. (1989)
- [30] E.V. Krjukov, J.D. O'Neill, J.R. Owers-Bradley, *J. Low Temp. Phys.* **140**, 397 (2005)
- [31] G. Frossati, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 521 (1998)
- [32] T.G. Walker, W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 629 (1997)
- [33] X. Zeng, Z. Wu, T. Call, E. Miron, D. Schreiber, W. Happer, *Phys. Rev. A* **31**, 260 (1985)
- [34] K.L. Sauer, R.J. Fitzgerald, W. Happer, *Phys. Rev. A* **59**, R1746 (1999)
- [35] B. Driehuys, G.D. Cates, E. Miron, K. Sauer, D.K. Walter, W. Happer, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1668 (1996)
- [36] M. Gatzke, G.D. Cates, B. Driehuys, D. Fox, W. Happer, B. Saam, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 690 (1993)

- [37] S. Appelt, A. Ben-Amar Baranga, C.J. Erickson, M.V. Romalis, A.R. Young, W. Happer, *Phys. Rev. A* **58**, 1412 (1998)
- [38] N.J. Shah, T. Ünlü, H.-P. Wegener, H. Halling, K. Zilles, S. Appelt, *NMR Biomed.* **13**, 214 (2000)
- [39] F.W. Hersman, XEMAT Mai 2003: <http://xenon.unh.edu/./reports.html> ; http://www.ccr.jussieu.fr/xemat/_private/Program.htm
- [40] R. Seydoux, A. Pines, M. Haake, J.A. Reimer, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4629 (1999)
- [41] D.K. Walter, W.M. Griffith, W. Happer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3264 (2001)
- [42] N.B. Vargaftik, *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*, Hemisphere Pub. Corp., Washington-London (1975)
- [43] D.R. Lide, *Handbook of Physics and Chemistry*, ed. 83, Boca Raton, New York, London (2002)
- [44] S. Appelt, T. Ünlü, K. Zilles, N.J. Shah, S. Baer-Lang, H. Halling, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 427 (1999)
- [45] G.D. Cates, R.J. Fitzgerald, A.S. Barton, P. Bogorad, M. Gatzke, N.R. Newbury, B. Saam, *Phys. Rev. A* **45**, 4631 (1992)
- [46] M.E. Wagshul, T.E. Chupp, *Phys. Rev. A* **40**, 4447 (1989)
- [47] E.S. Hrycyshyn, L. Krause, *Can. J. Phys.* **48**, 2761 (1970)
- [48] M.G. Mortuza, S. Anala, G.E. Pavlovskaya, T.J. Dieken, T. Meersmann, *J. Chem. Phys.* **118**, 1581 (2003)
- [49] S. Appelt, A. Ben-Amar Baranga, A.R. Young, W. Happer, *Phys. Rev. A* **59**, 2078 (1999)
- [50] M. Abramowitz, I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, New York, 325f. (1965)
- [51] T. Killian, *Phys. Rev.* **27**, 578 (1926)
- [52] H. Landolt, R. Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, 6. Auflage, Band II/2a Springer, Berlin-Göttingen (1960)
- [53] C.J. Smithells, *Metals Reference Book*, Butterworths, London, Vol. 2, 655 (1962)
- [54] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, 7th edition, 143 (2002)
- [55] F.A. Franz, C. Volk, *Phys. Rev. A* **14**, 1711 (1976)

- [56] W. Hogervorst, *Diffusion in Noble Gas Mixtures Between 300 K and 1400 K*, Dissertation an der Universität Utrecht, Drukkerij Bronder-Offset N.V., Rotterdam, Table I (1970)
- [57] A. Fink, D. Baumer, E. Brunner, Phys. Rev. A **72**, 053411 (2005)
- [58] U. Ruth, T. Hof, J. Schmidt, D. Fick, H.J. Jänsch, Appl. Phys. B **68**, 93 (1999)
- [59] Y.-Y. Jau, N.N. Kuzma, W. Happer, Phys. Rev. A **66**, 052710 (2002)
- [60] J. Fukutomi, E. Suzuki, T. Shimizo, A. Kimura, H. Fujiwara, J. Magn. Reson. **160**, 26, table 2: 10% N₂+He (2003)
- [61] W. Happer, E. Miron, S. Schaefer, D. Schreiber, W.A. van Wijngaarden, X. Zeng, Phys. Rev. A **29**, 3092 (1984)
- [62] C.H. Volk, T.M. Kwon, J.G. Mark, Phys. Rev. A **21**, 1549 (1980)
- [63] X. Zeng, E. Miron, W. A. Van Wijngaarden, D. Schreiber, W. Happer, Phys. Lett. A **96**, 191 (1983)
- [64] T. Tsuruta, H. Tanaka, T. Masuoka, Int. J. Heat Mass Transfer **42**, 4107 (1999)
- [65] G. Nagayama, T. Tsuruta, J. Chem. Phys. **118**, 1392 (2003)
- [66] R. Ishiguro, K. Sugiyama, Proceedings of the Eighth International Heat Transfer Conference **4**, 1635 (1986)
- [67] Y. Fujii-E, A. Furutani, T. Morita, S. Inoue, J. Nuc. Sci. Technol. **16**, 256 (1979)
- [68] R. Marek, J. Straub, Int. J. Heat Mass Transfer **44**, 39 (2001)
- [69] A.L. Zook, B.B. Adhyaru, C.R. Bowers, J. Mag. Res. **159**, 175 (2002)
- [70] <http://www.ceps.unh.edu/news/releases03/hersman1003.htm>
<http://xenon.unh.edu/> ; <http://xemedllc.com/about.html>
- [71] R.L. Streever and H.Y. Carr, Phys. Rev. **121**, 20 (1961)
- [72] A.K. Jameson, C.J. Jameson, and H.S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **53**, 2310 (1970)
- [73] C.J. Jameson, A.K. Jameson, and S.M. Cohen, J. Chem. Phys. **59**, 4540 (1973)
- [74] D.F. Cowgill, R.E. Norberg, Phys. Rev. B **6**, 1636 (1972)
- [75] C.I. Ratcliffe, Ann. Rep. NMR Spectrosc. **36**, 123 (1998)

- [76] C.J. Jameson, A.K. Jameson, and S.M. Cohen, J. Chem. Phys. **62**, 4224 (1975)
- [77] D.C. Roe, J. Magn. Reson. **63**, 388 (1985)
- [78] D. Baumer, A. Fink, E. Brunner, Z. Phys. Chem. **217**, 289 (2003)
- [79] D.S. Raiford, C.L. Fisk, E.D. Becker, Anal. Chem. **51**, 2050 (1979)
- [80] K. Nishikawa T. Morita, Chem. Phys. Lett. **316**, 238 (2000).
- [81] S. Appelt, *From Photon Spin to Magnetic Resonance Imaging*, Habilitationsschrift an der RWTH Aachen (2004), 155f.
- [82] P. Ekwall, J. Colloid Interface Sci. **29**, 16 (1969)
- [83] C. Grandi, E.R. Smith, P.L. Luisi, J. Biol. Chem. **256**, 837 (1981)
- [84] P.L. Luisi, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 439 (1985)
- [85] K.E. Göklen, T.A. Hatton, Biotechnol. Prog. **1**, 69 (1985)
- [86] P.L. Luisi, M. Giomini, M.P. Pileni, B.H. Robinson, Biochim. Biophys. Acta **947**, 209 (1988)
- [87] M. Goto, T. Ono, F. Nakashio, T.A. Hatton, Biotechnol. Bioeng. **54**, 26 (1997)
- [88] P.F. Flynn, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **45**, 31 (2004)
- [89] T.K. De, A. Maitra, Adv. Colloid Interface Sci. **59**, 95 (1995)
- [90] Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi, *Supercritical Fluids*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2002)
- [91] J. Cavanagh, W.J. Fairbrother, A.G. Palmer III, N.J. Skelton, *Protein NMR Spectroscopy*, Academic Press, San Diego (1996)
- [92] K. Pervushin, R. Riek, G. Wider, K. Wüthrich, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **94**, 12366 (1997)
- [93] K. Pervushin, R. Riek, G. Wider, K. Wüthrich, J. Am. Chem. Soc. **120**, 6394 (1998)
- [94] A.J. Wand, M.R. Ehrhardt, P.F. Flynn, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **95**, 15299 (1998)
- [95] C.R. Babu, P.F. Flynn, A.J. Wand, J. Biomol. NMR **25**, 313 (2003)
- [96] M. Haake, B.M. Goodson, D.D. Laws, E. Brunner, M.C. Cyrier, R.H. Havlin, and A. Pines, Chem. Phys. Lett. **292**, 686 (1998)
- [97] J.C. Leawoods, B.T. Saam, M.S. Conradi, Chem. Phys. Lett. **327**, 359 (2000)

- [98] J.L. Fulton, J.P. Blitz, J.M. Tingey, R.D. Smith, J. Phys. Chem. **93**, 4198 (1989)
- [99] R.D. Smith, J.L. Fulton, J.P. Blitz, J.M. Tingey, J. Phys. Chem. **94**, 781 (1990)
- [100] C.A. Martin, L.J. Magid, J. Phys. Chem. **85**, 3938 (1981)
- [101] A.S. Altieri, D.P. Hinton, R.A. Byrd, J. Am. Chem. Soc. **117**, 7566 (1995)
- [102] G. Bodenhausen, D.J. Ruben, Chem. Phys. Lett. **69**, 185 (1980)
- [103] M. Meier, A. Fink, E. Brunner, J. Phys. Chem. B **109**, 3494 (2005)
- [104] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1996), 292
- [105] M. Wong, J.K. Thomas, T. Nowak, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4730 (1977)
- [106] Y. Nozaki, C. Tanford, J. Biol. Chem. **246**, 2211 (1971)
- [107] P.L. Luisi, L. Magid, J. Crit. Rev. Biochem. **20**, 409 (1986)
- [108] A. Ben-Amar Baranga, S. Appelt, C.J. Erickson, A.R. Young, W. Happer, Phys. Rev. A **58**, 2282 (1998)
- [109] S. Kadlecsek, L.W. Anderson, T.G. Walker, Phys. Rev. Lett. **80**, 5512 (1998)
- [110] M.A. Bouchiat, J. Brossel, L.C. Pottier, J. Chem. Phys. **56**, 3703 (1972)
- [111] M.E. Wagshul, T.E. Chupp, Phys. Rev. A **49**, 3854 (1994)
- [112] C.V. Rice, D. Raftery, J. Chem. Phys. **117**, 5632 (2002)
- [113] W. Kilian, *Erzeugung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe -Gas und Nachweis mittels in vivo NMR-Bildgebung, NMR-Spektroskopie sowie SQUID-Messtechnik*, FU Berlin (2001), <http://www.diss.fu-berlin.de/2001/105/>
- [114] A.A. Radzig, B.M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, Springer, Berlin (1985)
- [115] M.V. Romalis, E. Miron, G.D. Cates, Phys. Rev. A **56**, 4569 (1997)
- [116] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 3. Auflage, Springer, Berlin (1993)

Danksagung

Einen sehr herzlichen Dank möchte ich an dieser Stelle allen aussprechen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Eike Brunner konnte als ein fachlich und menschlich exzellenter Betreuer immer neu motivieren und ermöglichte meine anekdotische Bekanntschaft mit Wieland, dem Schmied. Prof. Dr. Dr. Hans Robert Kalbitzer zielte in seiner Leitung des Lehrstuhls Biologie III auf wissenschaftliche Fortbildung ebenso ab wie auf ein gutes Miteinander. Ingrid Cuno stand gern mit freundschaftlichem, verständnisvollem Rat zur Seite. Die gute Zusammenarbeit mit meiner Mitdoktorandin Daniela Baumer polarisierte nur das Xenon, nicht aber das Arbeitsklima und erschloss mir neue Dimensionen in Punkto Feuerschutzausrüstung. Matthias Meier zeigte ungeahnte biochemische Verpackungskünste beim Herstellen und Messen inverser Mizellen. Die versierte Konstruktion der Hochdruck-Probenröhrchen war ein echtes Meisterstück von Gunnar Schmidt, ebenso wie seine Einführung in das Einkleben von Saphirröhrchen in Titanhülsen. Prof. Dr. Kempf und Herr Bunz von der FH Regensburg ermöglichten es unkompliziert, FEMLAB für die Pumpzellenmodellierung zu testen. Der FEMLAB support service leistete „Erste Hilfe“ bei numerischen Notfällen. Prof. Dr. Garcke von der Mathematischen Fakultät ließ bereitwillig mit sich über die Gleichungssysteme diskutieren. Unsere Kooperationspartner PD Dr. Stephan Appelt und Dr. Wolfgang F. Haesing vom Forschungszentrum Jülich trugen zahlreiche Ideen zur Anwendung der FEM-Simulationen bei. Allen Mitarbeitern des Biophysik-Instituts schreibe ich die gute Atmosphäre am Lehrstuhl zu, speziell meinen Bürokollegen: Rolf, Astrid, Konrad, Gerald, Jochen, Thorsten, Ralph, Barbara und dem im Schafkopfen gewandten Inder Kumaran, die mir auch an der Tischtennisplatte halfen, die vom langen Sitzen vor dem Bildschirm gefährdete Rückenmuskulatur gesund zu erhalten. Zur Harmonie trugen auch die engagierten Mitsänger unseres alljährlichen Weihnachtschores bei. Meinen Freunden von der freien evangelischen Gemeinde (FeG) und der SMD-Gruppe danke ich für die geschwisterliche Begleitung und die vielen schönen Erlebnisse, die die letzten drei Jahre so reich machten, nicht zuletzt das spannende Diskussionsforum „Hat die Wissenschaft Gott begraben?“ mit sechs Dozenten der Uni Regensburg. Nur ein Ziel prägte die letzten dreieinhalb Jahre mehr als der wissenschaftliche Erkenntnisgewinn: das Gewinnen des Herzens meiner Frau Bettina, das mit unserer Hochzeit am 19. Juli 2003 auch schneller zum Erfolg führte... Ihr möchte ich ganz herzlich danken für ihre liebevolle Art, ihr Leben mit mir zu teilen, und ihre Kreativität, mit mir die schönen

Zeiten zu feiern und die schweren Zeiten durchzustehen. Und erst die kontinuierliche Unterstützung und Nestwärme meiner Familie und Schwiegerfamilie ebneten mir den Weg bis hierher. In all den beschriebenen Beziehungen und Erfahrungen zeigte mein Herr Jesus Christus seine führende Hand und schenkte uns in den letzten Jahren viel Segen. Soli Deo Gloria!

Alexander Fink

Regensburg, im Februar 2006