

NMR an hyperpolarisiertem ^{129}Xe auf Einkristalloberflächen

Erste Experimente im Ultrahochvakuum an
Xenonmultilaggen auf einer Iridium(111)-Oberfläche



Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dirk Stahl

aus Neumünster

Marburg/Lahn, 2001

NMR an hyperpolarisiertem ^{129}Xe auf Einkristallobereflächen

Erste Experimente im Ultrahochvakuum an
Xenonmultilagern auf einer Iridium(111)-Oberfläche

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dirk Stahl
aus Neumünster

Marburg/Lahn, 2001

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität als Dissertation
angenommen am 13.06.2001

Erstgutachter: Priv. Doz. Dr. Heinz J. Jänsch

Zweitgutachter: Prof. Dr. Hans Ackermann

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Juli 2001

Zusammenfassung

Um Einkristalloberflächen trotz der geringen Zahl von nur $5 \cdot 10^{14}$ Adsorbatplätzen/cm² mit ¹²⁹Xe-NMR untersuchen zu können, wird mittels optischen Pumpens an einem Gemisch aus Rb, Xe und N₂ eine ¹²⁹Xe-Kernspinpolarisation von etwa 50 % präpariert. Dadurch wird das NMR-Signal um etwa 5 Größenordnungen gegenüber konventionellen Experimenten mit thermischer Gleichgewichtspolarisation gesteigert. In dieser Arbeit wird eine Apparatur vorgestellt, bei der eine Ultrahochvakuumkammer zur Oberflächenpräparation und -analyse, ein NMR-Spektrometer und ein Aufbau zum optischen Pumpen so miteinander verbunden sind, dass polarisiertes Xe über eine Kühlfalle mit Hilfe des Xenondampfdrucks durch Glasventile ohne messbaren Polarisationsverlust in die Vakuumkammer eingelassen und auf dem mit Flüssigstickstoff oder Flüssighelium gekühlten Kristall adsorbiert werden kann. An auf einer Ir(111)-Oberfläche adsorbierten Xenonmultilagen konnte demonstriert werden, dass von einer Xenonschicht auf einem Kristall im Ultrahochvakuum NMR-Spektren gemessen werden können. Bei kleinen Signalen, die nur noch wenigen Atomlagen entsprechen, zeigen sich Abweichungen von der Linienbreite des Xenonfestkörpers, die eventuell auf den Einfluss der Xenonoberfläche zurückzuführen sind. Das Spektrum einer monoatomaren Schicht konnte nicht gemessen werden, da jüngsten Berechnungen¹ zufolge die Korringa-Relaxationszeit von adsorbiertem ¹²⁹Xe auf Metalloberflächen entgegen früheren Erwartungen nur wenige ms beträgt und ein nichtmetallischer Kristall im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand. Es lässt sich allerdings zeigen, dass selbst bei Relaxationszeiten $T_1 \gg 1$ s entgegen früheren Abschätzungen² mit natürlichem Isotopengemisch und einer ¹²⁹Xe-Polarisation von 50 % das Signal zu Rausch Verhältnis von einer Monolage Xe in einem Einzelexperiment zu klein wäre, um ein Spektrum zu messen. Mit wenigen Wiederholungen und bei Verwendung von angereichertem ¹²⁹Xe sollte ein Monolagensignal trotzdem zu messen sein. Ferner wird gezeigt, dass auch von Metalloberflächen ein Monolagensignal gemessen werden kann, wenn es gelingt, mit einem deutlich höheren Xenonfluss und einer bisher nicht möglichen NMR-verträglichen Regelung der Kristalltemperatur einen kontinuierlichen Austausch der schnell relaxierenden Adsorbatschicht zu gewährleisten.

¹MANNSTADT, W., In: Sitzung O 20, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 2000.

²SCHMIDT, J., Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1997.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	III
1 Einleitung	1
2 Physikalische Grundlagen	4
2.1 Kernspinresonanzspektroskopie	4
2.1.1 Spindynamik	5
2.1.2 Resonanzmessung	7
2.2 Hyperpolarisiertes ^{129}Xe	8
2.2.1 Optisches Pumpen an Rubidium	10
2.2.2 Spintransfer	12
2.3 Signal zu Rausch Verhältnis	13
2.3.1 Die Signalamplitude	15
2.3.2 Die Rauschamplitude	17
2.3.3 Angepasste Gewichtung	20
2.3.4 Signale unterschiedlicher Linienform	21
2.3.5 Oberflächensignale	23
2.4 Spin-Gitter-Relaxation	25
2.4.1 Korringa-Relaxation	27
2.4.2 Diffusion	30
2.4.3 Spindiffusion	35
2.5 Linienbreite	37
2.6 Resonanzverschiebung	39
2.6.1 Chemische Verschiebung	40
2.6.2 Knight-Shift	43
3 Apparativer Aufbau	46
3.1 Hyperpolarisiertes ^{129}Xe	46

3.1.1	Das Lasersystem	46
3.1.2	Die Polarisationsapparatur	47
3.2	Kernspinresonanzspektrometer	49
3.2.1	Der Magnet	49
3.2.2	Der Messkopf	49
3.2.3	Die Hochfrequenzelektronik	51
3.3	Oberflächenanalysekammer	52
3.3.1	Die Vakuumkammer	52
3.3.2	Der Manipulator	54
3.3.3	Der Probenhalter	54
3.4	Kernspinresonanzmessregion	56
3.4.1	Der Glasfinger	57
3.4.2	Der Gaseinlass für polarisiertes Xenon	58
3.4.3	Die Kühlfalle	58
3.4.4	Die neue Glasapparatur	59
4	Charakterisierung der Apparatur	60
4.1	Magnetfeldhomogenität	60
4.2	Gaseinlass für polarisiertes Xenon	60
4.2.1	Xenongasfluss	61
4.2.2	Depolarisation in der Kühlfalle	64
4.2.3	Verunreinigungen	66
4.3	Hochfrequente Störsignale	67
4.3.1	Störsignalquellen im Labor	68
5	NMR-Experimente auf Iridium	71
5.1	Flüssigstickstoffkühlung	72
5.1.1	Versuche mit Xenon auf Ir(111)	72
5.1.2	Kondensiertes Xenon	75
5.2	Flüssigheliumkühlung	75
5.2.1	Xe-Multilagen auf Ir(111)	78
5.2.2	Xe-Lagenwachstum auf Ir(111) zeitaufgelöst	84
5.2.3	Linienbreite und Resonanzfrequenz	100
6	Diskussion und Ausblick	106
6.1	Linienform und Linienbreite	107

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	VII
6.2 Longitudinale Relaxationszeiten	108
6.3 Kontinuierlicher Xenongasfluss	115
Literaturverzeichnis	134
Lebenslauf	146
Danksagung	147

Kapitel 1

Einleitung

Die Kernspinresonanzspektroskopie, kurz NMR¹, ist eine in der Chemie und der Festkörperphysik weitverbreitete Methode zur Analyse von atomaren und elektronischen Strukturen und deren Dynamik. Daneben finden bildgebende NMR-Verfahren vielfach Verwendung in der Biologie und der Medizin. In der Regel werden die Messungen an den Atomkernen des zu untersuchenden Systems selbst durchgeführt, es kommen aber auch Kerne anderer Atome zum Einsatz, die dem System als Sonden beigefügt werden. Zur Untersuchung von Einschlussverbindungen (Clathrate) und Zeolithen [DBD91, BK92, SHBF95, SHBGF97, BFGSH99], die eine große innere Oberfläche besitzen, und fein verteilten Pulvern oder Clustern [BMFV88, MV93, KGS⁺94, BPK⁺95, Fra99], die wiederum eine große äußere Oberfläche aufweisen, wird beispielsweise das Edelgas Xenon und von diesem das Isotop ¹²⁹Xe verwendet. Xenon eignet sich besonders gut als Sonde, da es zum einen aufgrund seiner großen Hüllenspinpolarisierbarkeit schon im physisorbierten Zustand mit großen chemischen Verschiebungen der Resonanzfrequenz über einen Bereich von etwa 400 ppm [PG95] sehr empfindlich auf seine lokale Umgebung reagiert und zum anderen als inertes Edelgas nicht chemisch mit dem zu untersuchenden System reagiert, das System also nicht wesentlich beeinflusst. In jüngster Zeit kommt in zunehmendem Maße auch hoch kernspinpolarisiertes, sogenanntes hyperpolarisiertes ¹²⁹Xe als NMR-Sonde zum Einsatz. Mittels optischen Pumpens an einem Gemisch aus Rubidium und Xenon wird die Kernspinpolarisation und damit auch das mögliche Signal zu Rausch Verhältnis um etwa fünf Größenordnungen gegenüber der üblicherweise genutzten thermischen Gleichgewichtspolarisation erhöht. Das eröffnet die Möglichkeit zur Untersuchung

¹NMR = *Nuclear Magnetic Resonance*

von Systemen, die vorher aufgrund der geringen Zahl an Sondenkernen für die NMR nicht zugänglich waren. In der Medizin werden beispielsweise Aufnahmen des Lungenvolumens möglich und aufgrund der Eigenschaft von Xenon, ins Blut zu diffundieren, sind Durchblutungsmessungen z.B. des Gehirns durchführbar [TPN⁺97, AB98, WCC⁺98, CS00]. In den Materialwissenschaften ermöglicht hyperpolarisiertes ^{129}Xe die Untersuchung von Systemen, deren Oberfläche deutlich kleiner ist als die von Clathraten oder Zeolithen [RLM⁺91, PBP95, SGP⁺95]. Da die hohe Kernspinpolarisation vom Xenon auch auf andere Kerne in oder auf der Oberfläche übertragen werden kann, lassen sich Messungen nicht nur indirekt an der Sonde ^{129}Xe sondern auch direkt an den systemeigenen Kernen durchführen [LGS⁺93, NSR⁺96, RAS⁺97, BHP⁺98, MFS⁺99].

Wegen der sehr kleinen Zahl von nur $10^{14} - 10^{15}$ Adsorbatplätzen stellt die Untersuchung von Einkristalloberflächen eine ganz besondere Herausforderung dar. Bislang gibt es lediglich NMR-Messungen an Alkaliadsorbaten [Fic89], bei denen eine hohe Kernspinpolarisation auch durch optisches Pumpen oder mit Atomstrahltechniken hergestellt und durch die Messung von optischen Photonen [AJ97, Jä97a, Jä97b, AFU⁺98, KF01] oder β -Elektronen [DRP⁺95, WDE⁺95, EJP⁺96, EAP⁺98, JKK⁺00] eine deutlich rauschärmere Detektion als mit der üblichen Hochfrequenzmessung realisiert wird. In der Oberflächenphysik und -chemie haben Einkristalloberflächen einen besonderen Stellenwert, da hier an Systemen mit einer wohldefinierten Struktur einzelne Elementarprozesse untersucht werden können. Dazu ist es allerdings notwendig, die Oberfläche entsprechend wohldefiniert zu präparieren. Das ist nur möglich, wenn Reinigung, Charakterisierung und Messung im Ultrahochvakuum, d.h. bei einem Druck unter 10^{-9} mbar, stattfinden. Um NMR-Messungen an adsorbiertem, hyperpolarisiertem ^{129}Xe auf Einkristalloberflächen durchführen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Ultrahochvakuumkammer zur Oberflächenpräparation und -analyse, eine Polarisationsapparatur und ein NMR-Spektrometer zu einem Messsystem integriert [SJ00]. Ziel war es, mittels optischen Pumpens polarisiertes Xenon möglichst frei von Verunreinigungen und ohne Verlust an Polarisation in die Vakuumkammer einzulassen, auf dem Kristall zu adsorbieren und dann von dem Kristall im Ultrahochvakuum mit einer klassischen Hochfrequenzmessung NMR-Spektren aufzunehmen. Die in dieser Arbeit vorgestellte Apparatur erfüllt diese Anforderungen weitgehend (Kapitel 3 und 4). Es werden im Ultrahochvakuum aufgenommene NMR-Spektren von dünnen Xenonschichten auf einem Iridiumkristall gezeigt, die nur noch aus wenigen Atomlagen bestehen (Kapitel 5). Da Xenon

auf vielen Metalloberflächen bereits bei Temperaturen oberhalb von 80 K adsorbiert, die technisch sehr einfach mit Flüssigstickstoffkühlung zu realisieren sind, wurde die Apparatur für Metallkristalle konzipiert. Im Laufe dieser Arbeit hat sich dann herausgestellt, dass die ^{129}Xe -Kernspinpolarisation aufgrund der Korringa-Relaxation auf Metalloberflächen zu schnell zerfällt (Abschnitt 2.4.1), so dass noch kein NMR-Signal von einer einatomaren Schicht auf einer Oberfläche gemessen werden konnte. Eine Flüssigheliumkühlung konnte zwar noch ergänzt werden, so dass die bereits erwähnten Experimente an Xenonmultilagenn möglich wurden, darüberhinaus war aber kein Umbau auf nichtmetallische Kristalle mehr möglich. Schließlich konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass auch auf langsam relaxierenden Oberflächen entgegen früheren Erwartungen [Sch97, Hof98, JHR⁺98] das Signal zu Rausch Verhältnis einer Einzelmessung nicht ausreicht, um von einer einatomaren Xenonschicht auf einer Einkristalloberfläche ein NMR-Spektrum zu messen (Abschnitt 2.3). Der fehlende Faktor zwei bis drei sollte jedoch durch Akkumulation weniger Messungen und/oder den Einsatz von hochangereichertem ^{129}Xe überwunden werden können.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Die ersten NMR-Experimente wurden bereits 1946 unabhängig voneinander von den Gruppen um F. Bloch [BHP46a, BHP46b, Blo46] und E. M. Purcell [PPB46, PPT46, PTP46] durchgeführt. Seitdem hat sich die NMR mit der Entwicklung vieler spezieller experimenteller Techniken und theoretischer Interpretationsmodelle ein breites Anwendungsspektrum in den Naturwissenschaften und der Medizin erschlossen. Die folgende Einführung muß sich aufgrund dieser Vielfalt auf die für diese Arbeit wesentlichen Aspekte beschränken. Daher soll an dieser Stelle auf das große Angebot an Literatur zur NMR verwiesen werden, darunter auch eine Vielzahl von Büchern. Die hier dargestellten Aspekte lassen sich ausführlich nachlesen in [Abr61] oder [Sli92], die einen breiten Überblick vor allem der NMR-Theorie liefern. Der Abschnitt zum Signal zu Rausch Verhältnis orientiert sich im Wesentlichen an der Darstellung in [EBW89]. Die technischen Aspekte werden z.B. in [FR81] ausführlich dargestellt. Eine kurze Einführung zur NMR findet sich in [SW85].

2.1 Kernspinresonanzspektroskopie

In Materie (in Molekülen oder Festkörpern) besitzt die Elektronenhülle eines Atoms in der Regel in nullter Ordnung kein magnetisches Moment, so dass das Gesamtmoment des Atoms gleich dem Kernmoment ist und ein von außen angelegtes Magnetfeld eine Zeeman-Aufspaltung der Kernspinunter-niveaus (unter Umständen modifiziert durch das elektrische Kernquadrupolmoment¹) zur Folge

¹Da ¹²⁹Xe als Spin-1/2-Kern kein Quadrupolmoment besitzt, wird auf Effekte quadrupolarer Wechselwirkungen hier nicht eingegangen.

hat. Bei der NMR-Spektroskopie werden die resonanten Übergänge zwischen diesen Zeemann-Niveaus angeregt und spektroskopiert. Ziel ist es, die Einflüsse der den Kern umgebenden Materie auf die Resonanz zu messen. Diese können entweder statischer Natur sein: Sowohl die magnetischen Momente der Nachbarkerne als auch durch das äußere Magnetfeld induzierte Momente in der Elektronenhülle beeinflussen die Zeeman-Aufspaltung und geben Auskunft über die räumliche Struktur der Materie und die chemische Struktur der Hülle. Oder sie modifizieren die Dynamik des Experiments, die sich in den Relaxationszeiten und Linienbreiten widerspiegelt und so z.B. Informationen über Diffusionsprozesse und in Metallen über die lokale elektronische Zustandsdichte der Leitungselektronen liefert. Bei typischen Laborfeldern von einigen Tesla liegen die Resonanzfrequenzen im Radiofrequenzbereich, je nach Feld und Isotop zwischen einigen MHz und einem GHz. Bei dem hier verwandten Magnetfeld von knapp 2 T liegt die Resonanzfrequenz von ^{129}Xe bei etwa 23,3 MHz. Die durch die Materie verursachten Resonanzverschiebungen sind dagegen in der Regel nur von der Größenordnung einiger ppm (in paramagnetischen Systemen wie z.B. Metallen bis zu einigen %). Angeregt wird die Resonanz direkt mit dem hochfrequenten Magnetfeld einer Resonanzspule, in der sich die Probe befindet. Auch die Messung erfolgt zumeist wieder mit einer solchen (oft mit derselben) Spule. Die Energie der Photonen ist dabei mit etwa $5 \cdot 10^{-9}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ eV um mindestens zwei Größenordnungen kleiner als typische Rotationsenergien, um mindestens vier Größenordnungen kleiner als typische Schwingungsenergien und um mindestens sechs Größenordnungen kleiner als typische elektronische Anregungen in Molekülen und Festkörpern, so dass eine Beeinflussung des untersuchten Systems durch die Messung praktisch ausgeschlossen werden kann.

2.1.1 Spindynamik

Das Verhalten eines Spinensembles in einem statischen Magnetfeld B_0 und einem Hochfrequenzfeld B_1 wird üblicherweise mit einem halbklassischen, für Spin-1/2-Kerne wie ^{129}Xe aber auch quantenmechanisch exakten [Fan57], Ansatz beschrieben: Die Bewegungsgleichung der Kernmagnetisierung $\vec{M} = \vec{\mu}/V$ im statischen Feld \vec{B}_0 lautet:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \vec{M} \times \gamma \vec{B}_0. \quad (2.1)$$

Dabei ist γ das gyromagnetische Verhältnis der Kernsorte, $\vec{\mu} = \gamma \sum \vec{I}_i$ das Gesamtmoment des Ensembles und V dessen Volumen. Transformiert man Gleichung 2.1 in ein mit ω rotierendes Koordinatensystem

$$\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z = \begin{pmatrix} \cos(\omega t) \\ \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\sin(\omega t) \\ \cos(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

und nimmt man noch das mit der Kreisfrequenz ω senkrecht zu \vec{B}_0 rotierende Hochfrequenzfeld $\vec{B}_1 = B_1 \vec{e}_x$ hinzu, so erhält man

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \vec{M} \times \gamma \vec{B}_{eff}, \quad (2.2)$$

$$\vec{B}_{eff} = \vec{e}_z \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) + \vec{e}_x B_1. \quad (2.3)$$

Im rotierenden Koordinatensystem erscheint B_0 um den Betrag $-\omega/\gamma$ reduziert. Ohne \vec{B}_1 ist \vec{M} in einem mit $\omega_0 = -\gamma \vec{B}_0$ rotierenden Koordinatensystem konstant, d.h. im Laborsystem präzediert \vec{M} mit der Larmorfrequenz ω_0 um \vec{B}_0 . In Gleichung 2.3 läßt sich B_1 vernachlässigen, solange $\omega_1 = -\gamma B_1$ deutlich kleiner ist als $|\omega_0 - \omega|$ und \vec{M} präzediert im Laborsystem weiterhin im Wesentlichen unbeeindruckt von \vec{B}_1 mit ω_0 um \vec{B}_0 . In der Regel gilt $B_1 \ll B_0$, so dass B_1 erst für $\omega \approx \omega_0$ zu berücksichtigen ist. In den meisten NMR-Experimenten wird \vec{M} nicht einem rotierenden, sondern einem mit ω senkrecht zu \vec{B}_0 schwingenden Hochfrequenzfeld ausgesetzt. Dieses läßt sich zerlegen in einen mit $+\omega$ und einen mit $-\omega$ rotierenden Anteil, von denen immer nur einer die Bedingung $\pm \omega \approx \omega_0$ erfüllt, so dass der jeweils andere vernachlässigt werden kann.

Der Vergleich von Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2 zeigt, dass \vec{M} im rotierenden Koordinatensystem mit der Frequenz $\omega_{eff} = -\gamma B_{eff}$ um \vec{B}_{eff} präzediert. In der Resonanz bei $\omega = \omega_0$ gilt $\vec{B}_{eff} = \vec{B}_1$. \vec{M} präzediert dann im rotierenden Koordinatensystem mit ω_1 um \vec{B}_1 und vollführt im Laborsystem eine Schraubenbewegung, die sich aus den Präzessionen mit ω_0 um \vec{B}_0 und mit ω_1 um \vec{B}_1 zusammensetzt.

Neben dem Hochfrequenzfeld \vec{B}_1 bestimmen auch Wechselwirkungen der Kernspins untereinander und mit der elektronischen Hülle sowie Inhomogenitäten von \vec{B}_0 die Dynamik des Spinensembles. In einem phänomenologischen Ansatz werden diese Effekte durch die Hinzunahme zweier Relaxationszeiten berücksichtigt:

Die longitudinale (oder auch Spin-Gitter-) Relaxationszeit T_1 beschreibt die Relaxation der longitudinalen Komponente der Magnetisierung $M_z \vec{e}_z$ hin zum thermischen Gleichgewichtswert $M_G \vec{e}_z$ und die transversale (oder auch Spin-Spin-) Relaxationszeit T_2 beschreibt den Zerfall der transversalen Komponente der Magnetisierung $\vec{M}_{xy} = M_x \vec{e}_x + M_y \vec{e}_y$, deren Gleichgewichtswert null ist. T_2 beschreibt die Dephasierung des Spinsystems und kann höchstens so lang sein wie T_1 , aber auch deutlich kürzer. Die resultierende Bewegungsgleichung im rotierenden Koordinatensystem heißt Bloch-Gleichung [Blo46]:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \vec{M} \times \gamma \vec{B}_{eff} - \frac{M_x \vec{e}_x + M_y \vec{e}_y}{T_2} - \frac{(M_z - M_G) \vec{e}_z}{T_1}. \quad (2.4)$$

Wird in Gleichung 2.4 die Dephasierung der Spins aufgrund von B_0 -Inhomogenitäten berücksichtigt, so ersetzt man üblicherweise T_2 durch T_2^* , um deutlich zu machen, dass die Relaxation unter anderem apparativ bedingt ist.

2.1.2 Resonanzmessung

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, die Resonanz zu messen: mit kontinuierlich eingestrahelter Hochfrequenz oder mit Hochfrequenzpulsen. Im ersten Fall werden bei kleinem B_1 entweder die Frequenz ω oder das Feld B_0 so langsam variiert, dass sich ein quasistatischer Wert für \vec{M} ergibt, so dass in Gleichung 2.4 $\partial \vec{M} / \partial t = 0$ gesetzt werden kann². In der Resonanz führen die Präzession um \vec{B}_1 und die rücktreibende Relaxation dazu, dass \vec{M} nicht mehr parallel zu \vec{B}_0 steht. Messen läßt sich dieser Effekt entweder über die Änderung der Impedanz der Resonanzspule aufgrund der Absorption oder über die Spannung, die in einer zweiten Spule von der mit ω_0 um \vec{B}_0 präzedierenden transversalen Magnetisierung \vec{M}_{xy} induziert wird.

Bei der hier verwandten Apparatur wird dagegen die zweite Methode, die Puls-NMR [Tor49], benutzt. Dabei wird das Kernspinensemble mit einem Hochfrequenzpuls einer Frequenz $\omega \approx \omega_0$ mit deutlich größerem Hochfrequenzfeld B_1 angeregt. Der Puls ist um mehrere Größenordnungen kürzer als die Relaxationszeiten T_1 und $T_2^{(*)}$, so dass die Relaxationsterme in Gleichung 2.4 für die Dauer des Pulses τ_{HF} vernachlässigt werden können. Die Magnetisierung präzediert während des Pulses um einen Winkel $\varphi_{HF} = \omega_1 \tau_{HF}$ um $\vec{B}_{eff} \approx \vec{B}_1$. Wird τ_{HF} so

²Neben dieser *slow adiabatic passage* gibt es auch noch die Möglichkeit einer *fast adiabatic passage*, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen wird.

gewählt, dass $\varphi_{HF} = 90^\circ$ beträgt, so spricht man von einem 90° -Puls. Nach dem Puls ist $B_1 = 0$ und die weitere Spindynamik wird nur noch durch die Relaxationsterme in Gleichung 2.4 beschrieben. Die um \vec{B}_0 präzedierende transversale Magnetisierung \vec{M}_{xy} induziert dabei in der Resonanzspule eine mit T_2 bzw. T_2^* abfallende Spannung, den Freien Induktionszerfall oder kurz FID³. Der transversale Relaxationsterm in Gleichung 2.4 ist der einfachste mögliche Ansatz und führt zu einem exponentiell abfallenden FID der Form

$$u(t) = U_0 \Theta(t) E(t) \cos(\omega_0 t + Phase) , \quad (2.5)$$

$$E(t) = e^{-t/T_2^{(*)}} . \quad (2.6)$$

$\Theta(t)$ ist die Sprungfunktion und markiert zusammen mit der *Phase* den Start der Messung. Im allgemeinen Fall ist die für große Zeiten auf null abfallende Einhüllende $E(t)$ nicht unbedingt eine Exponentialfunktion. So führt beispielsweise die Dephasierung der Spins aufgrund statistisch verteilter lokaler Inhomogenitäten, wie sie z.B. in einem pulverisierten und somit statistisch orientierten Festkörper durch die Nachbarkerne verursacht werden können, zu einer gaußförmigen Einhüllenden. Die Resonanzlinie erhält man aus dem FID mittels Fouriertransformation. Bei der hier verwandten Quadraturdetektion wird das Messsignal allerdings vorher auf elektronischem Wege von ω_0 nach $\omega_R = \omega_0 - \omega$ transformiert [FR81] (siehe Abschnitte 3.2.3 und 2.3.1). Die niedrigere Frequenz erleichtert die Signalverarbeitung. Bei einem exponentiell abfallenden FID ist die Fouriertransformierte eine Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite $\Delta = 1/\pi T_2^{(*)}$.

2.2 Hyperpolarisiertes ^{129}Xe

Die in der Resonanzspule induzierte Spannung ist proportional zur transversalen Magnetisierung $M_{xy} = \sin(\varphi_{HF})M_0$, wobei hier $\vec{M}_0 = M_z \vec{e}_z$ die zu Beginn des Hochfrequenzpulses parallel zu \vec{B}_0 stehende Kernmagnetisierung sein soll. Diese ist wiederum proportional zur Kernspinpolarisation (Vektorpolarisation) $P_z = \langle I_z \rangle / I$. Es gilt

$$M_0 = n\gamma\hbar I P_z . \quad (2.7)$$

Dabei ist n die Teilchendichte, I der Betrag des Kernspins und I_z dessen Komponente parallel zu \vec{B}_0 . Für $I = 1/2$ ist $P_z = (m_{+1/2} - m_{-1/2}) / (m_{+1/2} + m_{-1/2})$ der

³FID = *Free Induction Decay*

relative Besetzungsunterschied der Kernspinunterneaus. Dieser wird im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt. Für Temperaturen $T \gg \gamma\hbar B_0/2k_B$ beträgt die Gleichgewichtspolarisation

$$P_{z,G} = \frac{\gamma\hbar(I+1)B_0}{3k_B T}. \quad (2.8)$$

Für ^{129}Xe erhält man mit $\gamma = -7,4 \cdot 10^7 \text{ Hz/T}$ in einem Feld von 2 T bei einer Temperatur von 100 K einen Wert von $P_{z,G} = 6 \cdot 10^{-6}$. Für Volumenmessungen an Flüssigkeiten, Gasen oder Festkörpern sowie Messungen an großen Oberflächen fein verteilter Pulver oder Cluster ist dieser Wert ausreichend [Sli86]. Für Experimente an Einkristalloberflächen wird dagegen eine Polarisation von einigen % benötigt, um ein hinreichend großes Induktionssignal zu erhalten (siehe Abschnitt 2.3). $P_{z,G}$ ist für Temperaturen oberhalb einiger mK proportional zum Kehrwert der Temperatur. Um eine Gleichgewichtspolarisation von nur 1 % zu erhalten, müsste die Probe somit auf 60 mK (bei größerem Magnetfeld entsprechend höher) abgekühlt werden. Das ist mit einem Kristall in einer Vakuumkammer zur Oberflächenanalyse nicht möglich. Da allerdings bei ^{129}Xe im Gas longitudinale Relaxationszeiten T_1 von bis zu vier Stunde [BLM⁺99] und im Festkörper bis zu einigen Tagen [GCD⁺93] zu realisieren sind, kann für Oberflächenexperimente ein Spinensemble mit einer Polarisation fern vom thermischen Gleichgewicht eingesetzt werden. Zur Präparation dieser sogenannte Hyperpolarisation könnte z.B. die hohe Gleichgewichtspolarisation bei tiefen Temperaturen genutzt werden. Das bei tiefen Temperaturen polarisierte Spinensemble kann anschließend ohne wesentlichen Polarisationsverlust für den Einsatz im NMR-Experiment wieder erwärmt werden. Dieses Kryoverfahren wurde bereits bei ^3He und Deuterium [Fro98] erfolgreich angewandt, aber bislang nicht bei ^{129}Xe . Die Schwierigkeit dieses Verfahrens liegt in der langen Relaxationszeit, die nicht nur verhindert, dass die einmal erreichte Polarisation wieder zerfällt, sondern auch, dass die hohe Gleichgewichtspolarisation bei tiefen Temperaturen überhaupt entsteht.

Ein vollkommen anderes Verfahren zur Produktion eines hyperpolarisierten Spinensembles nutzt die Methode des optischen Pumpens [Kas57]: Durch die Absorption zirkular polarisierten Lichts wird Drehimpuls auf die Elektronenhülle eines Atoms übertragen. Anschließend wird der Drehimpuls durch Stöße an den Kernspin eines zweiten Atoms weitergegeben. Da Edelgase im Grundzustand kein Hüllenmoment besitzen, müssen entweder ein z.B. mittels Hochfrequenzladung erzeugter metastabiler angeregter Zustand oder eine andere Atomsorte optisch

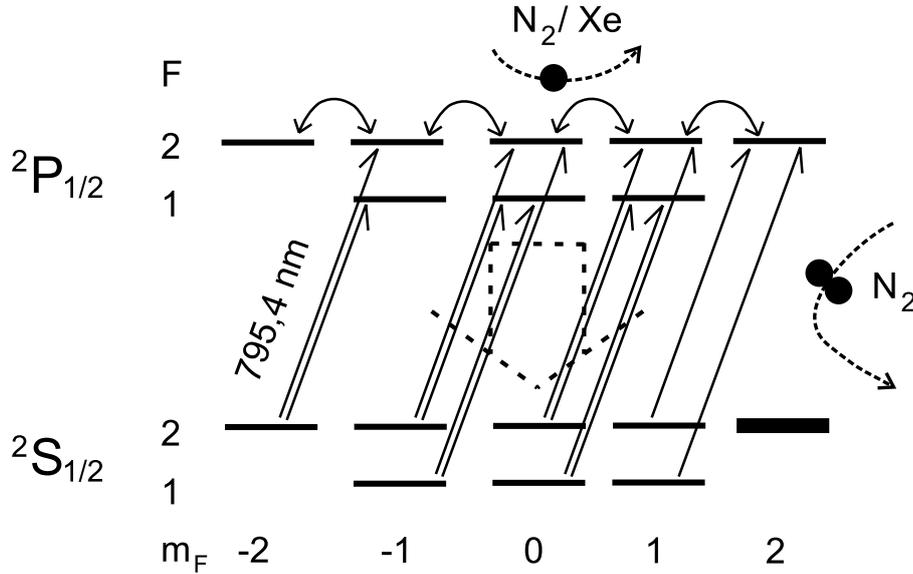


Abbildung 2.1: *Optisches Pumpen an ^{87}Rb : Rechtszirkular polarisiertes Licht mit $\lambda = 795 \text{ nm}$ (D1-Linie) regt nur Übergänge mit $\Delta m_F = +1$ an. Stöße mit dem Restgas (N_2 oder Xe) verteilen die Atome im angeregten Zustand auf die $2F + 1$ Unterniveaus. Stöße mit N_2 quenchen die Fluoreszenz. Das Unterniveau $F = m_F = 2$ des Grundzustands wird angereichert.*

gepumpt werden. Ersteres wird bei ^3He bereits erfolgreich praktiziert [CSW63, BBE⁺98]. Bei Xenon läßt sich zwar der metastabile Zustand 6^3P_2 in einer Hochfrequenzentladung erzeugen und optisch pumpen [Sch69], ein Übertrag der Polarisation auf den Kernspin konnte dort allerdings noch nicht beobachtet werden. Durch Stöße mit optisch gepumpten Alkaliatomen lassen sich dagegen sowohl ^3He als auch ^{129}Xe effektiv kernspinpolarisieren [BCV78, Gro78, DCM⁺96, WH97]. Bei ^{129}Xe konnte z.B. mit Cäsium eine Polarisation von 2,5 % [LWA⁺98, LMC⁺99] und mit dem üblicherweise verwandten Rubidium bis zu 70 % [Rut98, RHS⁺99] erzeugt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei Verwendung von Rubidium konstant 35 - 40 % erreicht. Das Verfahren soll im Folgenden kurz erläutert werden.

2.2.1 Optisches Pumpen an Rubidium

Beim optischen Pumpen wird die D1-Linie von atomarem Rubidium (der Übergang vom $5^2\text{S}_{1/2}$ -Grundzustand in den $5^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand) mit zirkular polarisiertem Licht der Wellenlänge $\lambda = 794,76 \text{ nm}$ angeregt. Rubidium besteht im natürlichen

Isotopengemisch aus zwei Isotopen: Bei ^{85}Rb mit einem Kernspin von $5/2$ sind Ausgangs- und Endzustand in zwei Hyperfeinzustände mit Gesamtdrehimpuls $F = 2$ und $F = 3$, bei ^{87}Rb mit einem Kernspin von $3/2$ in $F = 1$ und $F = 2$ aufgespalten. Die Aufspaltung des Grundzustands beträgt bei ^{85}Rb etwa 3 und bei ^{87}Rb etwa 7 GHz und die des angeregten Zustands ist um etwa eine Größenordnung kleiner, so dass mit der Linienbreite eines Titan-Saphir-Lasers (siehe Abschnitt 3.1.1) von etwa 15 GHz alle Übergänge gleichzeitig angeregt werden können. Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Prozess des optischen Pumpens am Beispiel des ^{87}Rb . Durch ein Magnetfeld von der Größenordnung 1 mT werden die Hyperfeinzustände in $2F + 1$ Zeeman-Niveaus mit $m_F = -F \dots + F$ aufgespalten. Zirkular polarisiertes Licht kann je nach Helizität nur entweder Übergänge mit $\Delta m_F = +1$ oder nur solche mit $\Delta m_F = -1$ anregen (in Abbildung 2.1 ist beispielhaft $\Delta m_F = +1$ dargestellt). Somit existiert ein Zeeman-Niveau des Grundzustands mit maximalem oder minimalem m_F , aus dem heraus das Rubidium nicht angeregt werden kann (in Abbildung 2.1 ist das der Zustand mit $m_F = F = 2$). Atome, die sich in den anderen Niveaus befinden, werden dagegen angeregt. Im angeregten Zustand kommt es durch Stöße mit dem Restgas und Mischen des $^2\text{P}_{1/2}$ - mit dem $^2\text{P}_{3/2}$ -Zustand zu einer Gleichverteilung der angeregten Atome auf die Zeeman-Niveaus des $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustands. Die Abregung erfolgt mit $\Delta m_F = 0$ oder ± 1 in alle Zeeman-Niveaus des Grundzustands, auch in den Zustand aus dem heraus nicht mehr angeregt werden kann. Das führt über die Zeit zu einer Akkumulation von Atomen in diesem Zustand, d.h. der Gesamtdrehimpuls des Rubidiums wird polarisiert. Theoretisch lässt sich eine Rubidium-Hüllenpolarisation von 100 % erreichen, praktisch wird das aber im Wesentlichen durch folgende vier Relaxationsmechanismen verhindert: Erstens relaxiert das Rubidium durch Wandstöße der Rubidiumatome. Zweitens reduziert der Spintransfer zum Xenonkern (siehe unten) die Rubidiumhüllenpolarisation. Drittens verliert das Rubidium noch etwa neun mal mehr Polarisation an den Bahndrehimpuls der für den Spintransfer nötigen temporären Van-der-Waals-Moleküle (siehe unten) und viertens führt die Reabsorption von Fluoreszenzlicht dazu, dass Atome aus dem akkumulierten Zustand heraus angeregt werden. Letzteres muss für die Produktion höchster Polarisationsgrade durch die Zugabe eines *Quenchgases* unterbunden werden. Die Moleküle des *Quenchgases* stellen den Rubidiumatomen in Stößen Kanäle für strahlungslose Übergänge vom angeregten in den Grundzustand zur Verfügung und unterdrücken (*quenchen*) so die Fluoreszenz. Als besonders geeignet hat sich Stickstoff erwiesen, es *quencht* effektiv, ohne chemisch mit

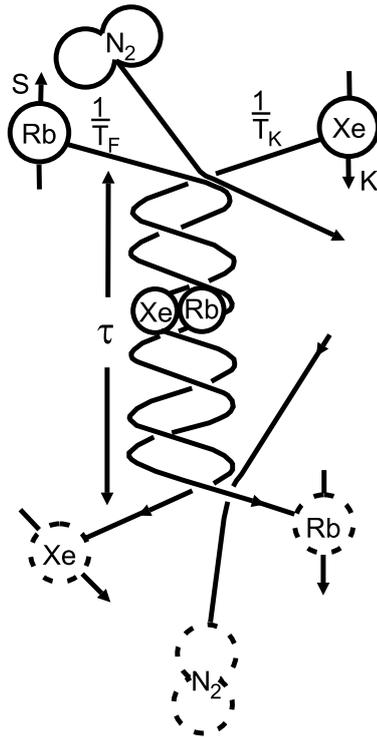


Abbildung 2.2: Der Spintransfer zwischen der Rubidiumhülle und dem Xenonkern erfolgt im Druckbereich unterhalb 500 mbar im Wesentlichen über Dreikörperstöße, in denen kurzlebige Xenon/Rubidium-Van-der-Waals-Moleküle entstehen (Bild aus [HMS⁺ 84]).

Rubidium zu reagieren. So lassen sich Rubidium-Hüllenpolarisationen von 70 - 90 % erzeugen.

2.2.2 Spintransfer

Üblicherweise befindet sich das Xenon zusammen mit dem verdünnten Rubidiumgas (Partialdruck $p_{Rb} \approx 10^{-5}$ mbar), dem *Quenchgas* und eventuell noch weiteren Komponenten⁴ in einer optischen Zelle. Der Drehimpulstransfer von der Rubidiumhülle zum Xenonkern kann in diesem Gemisch in Zwei- und in Dreikörperstößen stattfinden. Hier wurde ausschließlich im Druckbereich unter 500 mbar gearbeitet, in dem der Spintransfer von den Dreikörperstößen dominiert wird. Unter Beteiligung eines dritten Stoßpartners für die Impulserhaltung bilden dabei ein Xenon- und ein Rubidiumatom ein Van-der-Waals-Molekül, welches nach einer mittleren Lebensdauer $\bar{\tau}_L$ durch einen weiteren Stoß wieder zerstört wird (siehe Abbildung 2.2). Während dieser Lebensdauer, die bei 100 mbar Ge-

⁴Vielfach wird dem Gasmisch noch Helium beigemischt, um die Absorptionslinie des Rubidiums mittels Druckverbreiterung für eine bessere Lichtausbeute an die Linienbreite der Lichtquelle anzupassen. Bei dem hier verwandten System (Abschnitt 3.1) hat sich das als unnötig erwiesen.

samtdruck $\overline{\tau_L} \approx 1$ ns beträgt, kommt es durch die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Rubidiumvalenzelektrons am Ort des Xenonkerns zur Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zwischen beiden. Die magnetischen Wechselwirkungen können mit folgendem Hamiltonoperator beschrieben werden [HMS⁺84]:

$$H = A\vec{K}\vec{S} + \Gamma\vec{N}\vec{S} + \alpha\vec{I}\vec{S} + g_S\mu_B\vec{B}\vec{S} + g_K\mu_B\vec{B}\vec{K} + g_I\mu_B\vec{B}\vec{I}. \quad (2.9)$$

Dabei ist \vec{S} der Rubidiumhüllenspin, \vec{K} der Rubidiumkernspin, \vec{I} der Xenonkernspin, g_S , g_K und g_I deren g-Faktoren, μ_B das Bohrsche Magneton und \vec{N} der Bahndrehimpuls des Moleküls. A , Γ und α beschreiben die Stärke der jeweiligen Wechselwirkung. Wegen $A \gg \Gamma \gg \alpha$ können die Wechselwirkungen einzeln störungstheoretisch behandelt werden [HMS⁺84]. Die Wechselwirkung zwischen \vec{K} und \vec{I} ist vernachlässigbar klein. Die Kopplung $\Gamma\vec{N}\vec{S}$ verursacht den bereits erwähnten Polarisationsverlust der Rubidiumhülle an den Bahndrehimpuls. Sind Rubidiumhüllenspin und Xenonkernspin bei der Bildung des Van-der-Waals-Moleküls verschieden orientiert, so kommt es in einem einfachen Modell⁵ unter dem Einfluss des Störoperators $\alpha\vec{I}\vec{S}$ in der Zeitentwicklung zu einer Schwebung mit der Frequenz $\omega_S = \alpha/2\hbar$ zwischen dem Anfangszustand $|m_S, m_I\rangle = |\pm 1/2, \mp 1/2\rangle$ und dem Zustand $|\mp 1/2, \pm 1/2\rangle$. Für Rb/¹²⁹Xe gilt $\omega_S = 2\pi \cdot 18,5$ MHz [HMS⁺84]. Wird das Molekül nach einer Zeit τ_L wieder zerstört, so befindet sich der Kernspin, der vorher im Zustand $|m_I\rangle = |\mp 1/2\rangle$ war, nun mit der Wahrscheinlichkeit $\sin^2(\omega_S\tau_L)$ im Zustand $|\pm 1/2\rangle$. Auf diesem Weg wird Drehimpuls von der Rubidiumhülle zum Xenonkern übertragen. Die Xenonkernspinpolarisation kann so bei vernachlässigbarer Verlustrate durch z.B. Wandrelaxation maximal den Wert der Rubidiumhüllenpolarisation annehmen.

2.3 Signal zu Rausch Verhältnis

Durch die Verwendung höchst kernspinpolarisierter Atome kann das nach einem Hochfrequenzpuls aufgenommene Induktionssignal gegenüber einem ausschließlich (durch die Boltzmann-Verteilung) thermisch polarisierten Ensemble um bis zu fünf Größenordnungen gesteigert werden. Es bleibt zu klären, ob diese Steigerung ausreicht, um mit der vorliegenden Apparatur, die in Kapitel 3 beschrieben und

⁵Dieses einfache Schwebungsmodell basiert auf der Annahme, dass die Zustände $|m_S, m_I\rangle = |\pm 1/2, \mp 1/2\rangle$ im ungestörten System entartet sind. Dabei werden alle anderen die Entartung aufhebenden Terme in Gleichung 2.9 vernachlässigt. Umfassende theoretische Betrachtungen zum optischen Pumpen und zum Spintransfer finden sich in [HMS⁺84, ABE⁺98].

in Kapitel 4 näher charakterisiert wird, von höchstens einer Monolage Xenon auf einer Einkristalloberfläche (etwa 1 cm^2), d.h. von weniger als 10^{15} Xenonatomen, ein hinreichendes Signal zu Rausch Verhältnis zu bekommen. Diese Fragestellung wurde bereits in [Sch97] ausführlich behandelt. Das zu erwartende Signal zu Rausch Verhältnis einer Monolage wurde aus dem gemessenen Signal zu Rausch Verhältnis einer kleinen Menge höchst kernspinpolarisierten Xenongases skaliert. Diese Ergebnisse stehen allerdings im Widerspruch zu aktuellen Messungen an Xenongas. Aus diesem Grund wurden die Messungen aus [Sch97] erneut analysiert und es stellte sich heraus, dass bei der Präparation der kleinen Gasmenge ein Fehler unterlaufen ist.

Die kleine Gasmenge in [Sch97] wurde präpariert, indem ein kleines Gasvolumen mehrfach in ein größeres Volumen expandiert wurde. Auf diesem Weg sollte ein Xenongasdruck von 0,122 mbar erreicht werden. Dieser konnte allerdings nicht gemessen, sondern lediglich aus dem Volumenverhältnis bei der Expansion bestimmt werden. Das gemessene Induktionssignal ist proportional zu der Dichte der Xenonkerne und damit auch zum Druck in der Messzelle. Vergleicht man das Induktionssignal der angeblichen 0,122 mbar Xenon mit den Signalen größerer Xenonmengen, die am selben Messtag unter denselben Bedingungen aufgenommen wurden, so zeigt sich, dass die Zelle etwa sieben bis acht mal mehr als 0,122 mbar Xenon enthalten haben muss. Auch die in [Hof98] vorgestellten Messungen an Kleinstmengen (angeblich bis hinunter zu Monolagen) kondensierten Xenons, bei denen die Xenonmenge auf dem gleichen Weg präpariert wurde, zeigen keine Proportionalität zwischen Signal und Menge. Die überproportional großen Signale bei kleinen Mengen werden dort mit einem möglichen Materialverlust bei den größeren Mengen erklärt. Der Vergleich mit derselben Problematik bei den Gasexperimenten, bei denen ein entsprechender Materialverlust bei großen Mengen ausgeschlossen ist, zeigt nun aber, dass genau das Gegenteil der Fall ist: Die kleinen Gas Mengen sind deutlich größer als angenommen. Wahrscheinlich ist die Ursache hierfür, dass bei den kleinen Drücken das Xenongas bei der Expansion (z.B. wegen der häufigen Wandkontakte in den engen Glasröhren) so langsam aus der Messzelle herausfließt, dass ein kurzes Öffnen und wieder Schließen der Verbindung zwischen den beiden Volumina nicht ausreicht, um einen Druckausgleich des Xenons zu erreichen. Möglicherweise spielt dabei der leichtere Stickstoff (der deutlich schlechter an den Glaswänden haftet), der bei diesen Experimenten dem Xenon im Verhältnis eins zu eins beigemischt war, eine wesentliche Rolle. Er strömt eventuell schneller aus und bewirkt somit bereits einen Druckausgleich, so

dass das Ausströmen des Xenons dann nicht mehr durch eine Druckdifferenz getrieben wird, sondern nur noch rein diffusiv stattfindet. Diese Problematik macht es notwendig, das von einer Monolage Xenon zu erwartende Signal zu Rausch Verhältnis erneut zu bestimmen, diesmal aus Messungen mit deutlich höheren Gasdrücken bei denen die Gasmenge sicher angegeben werden kann.

2.3.1 Die Signalamplitude

Das Induktionssignal einer Kernresonanzlinie ist eine entsprechend der Dephasierung der Spins mit der Zeit abfallende harmonische Schwingung und lässt sich ganz allgemein beschreiben als das Produkt einer Sinus- oder Kosinusfunktion und einer Einhüllenden $E(t)$ mit $E(0) = 1$ und $E \rightarrow 0$ für $t \rightarrow \infty$. Wird wie bei der hier verwandten Apparatur mit Quadraturdetektion gearbeitet, so erhält man zwei ansonsten identische Signale, bei denen lediglich die Phase der harmonischen Schwingung um einen Faktor $\pi/2$ gegeneinander verschoben ist. Die beiden Signale lassen sich als Real- und Imaginärteil eines komplexen Signals interpretieren:

$$s(t) = S_0 \Theta(t) E(t) (\cos(\omega_R t) + i \sin(\omega_R t)) . \quad (2.10)$$

Die Funktion $\Theta(t)$ ist die Sprungfunktion. Das Signal beginnt bei $t = 0$ mit der Anfangsamplitude S_0 . Diese ist abhängig von der Geometrie der Induktionsspule bzw. der Verteilung der Probenkerne in dieser sowie vom Gesamtverstärkungsfaktor des Messsystems. Darüberhinaus ist S_0 proportional zum magnetischen Gesamtmoment des Kernensembles, dem Produkt aus Magnetisierung und Teilchenzahl. Da die Magnetisierung wiederum proportional zur Polarisation ist, gilt

$$S_0 \propto P \cdot N_{Xe} . \quad (2.11)$$

Das Induktionssignal wird mit Hilfe der diskreten Fouriertransformation von der Zeit- in die Frequenzdomäne transformiert, um es hinsichtlich seiner spektralen Anteile zu analysieren und weil das Signal zu Rausch Verhältnis in der Frequenzdomäne (bei ausreichend schnell gewählter Abtastrate, siehe Abschnitt 2.3.2) unabhängig ist von der Bandbreite des Rauschens, während sich in der Zeitdomäne alle spektralen Anteile des Rauschens überlagern, so dass dort das Signal zu Rausch Verhältnis umso schlechter ist, je größer die Bandbreite gewählt wird.

Die Transformationsformel lautet

$$S(f_l) = \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} s(t_k) e^{-ikl}, \quad (2.12)$$

$$f_l = \begin{cases} \frac{l}{M} \nu_S & l = 0 \dots \frac{M-1}{2} \\ \frac{l-M}{M} \nu_S & l = \frac{M}{2} \dots M-1. \end{cases} \quad (2.13)$$

ν_S ist die Abtastfrequenz (*Samplingrate*) der zeitdiskreten Messung. Die Signalamplitude in der Frequenzdomäne S_f , der Realteil von $S(f_R)$ (wobei $f_R = \omega_R/2\pi$), ist gerade das Produkt aus Mittelwert der Einhüllenden $E(t)$ und S_0 :

$$S_f = \Re(S(f_R)) = \frac{S_0}{M} \sum_{k=0}^{M-1} E(t_k) \approx \frac{S_0}{T_B} \int_0^{T_B} E(t) dt. \quad (2.14)$$

Die Beobachtungsdauer T_B ist die Länge des Zeitintervalls, über das das Induktionssignal aufgezeichnet wird.

Für den einfachen Fall eines exponentiell abfallenden freien Induktionszerfalls, $E(t) = \exp(-t/T_2^*)$, hat die Resonanzlinie die Form einer Lorentzkurve:

$$\Re(S(f)) = \Re\left(\int_{-\infty}^{\infty} s(t) e^{-i\omega t} dt\right) \quad (2.15)$$

$$= \frac{S_0/T_2^*}{(1/T_2^*)^2 + 4\pi^2 (f - f_R)^2}. \quad (2.16)$$

Die Signalamplitude bei diskreter Fouriertransformation beträgt dann

$$S_f = \Re(S(f_R)) = \frac{S_0}{T_B} T_2^* \left(1 - e^{-T_B/T_2^*}\right) \quad (2.17)$$

$$\propto \frac{PN_{Xe}}{T_B \Delta} \left(1 - e^{-T_B \pi \Delta}\right). \quad (2.18)$$

Dabei ist $\Delta = 1/\pi T_2^*$, die Halbwertsbreite der Lorentzkurve, ein Maß für die Linienbreite der Resonanzlinie. Aus den oben bereits erwähnten Messungen⁶ an

⁶Die Zahlenwerte in den Gleichungen 2.19, 2.29, 2.34, 2.41 und 2.42 beziehen sich auf Gasmessungen, die mit dem LeCroy-Oszilloskop mit 1 M Ω -Kopplung durchgeführt wurden. Bei 50 Ω -Kopplung halbieren sich sowohl die Signal- als auch die Rauschamplitude, da der Empfänger bereits am Ausgang mit 50 Ω abgeschlossen ist. Beim Vergleich mit Messungen mit der FAST-Messkarte muss der Verstärkungsfaktor des zusätzlichen Vorverstärkers berücksichtigt werden.

2,35 mbar Xenongas⁷ mit einer Kernspinpolarisation von 0,39 konnte die Proportionalitätskonstante für die hier verwandte Apparatur ermittelt werden. Wählt man die Beobachtungsdauer groß genug, $T_B > 4T_2^*$, dann kann man den Exponentialterm in Gleichung 2.18 vernachlässigen. Damit gilt für diese Apparatur

$$S_f = 1,2 \text{ mV} \frac{\text{kHz}}{\Delta} \frac{\text{ms}}{T_B} \frac{N_{Xe}}{10^{15}} P. \quad (2.19)$$

Dabei ist N_{Xe} die Gesamtzahl der Xenonatome im natürlichen Isotopengemisch⁷.

2.3.2 Die Rauschamplitude

Als Maß für die Rauschamplitude gilt sowohl in der Zeit- als auch in der Frequenzdomäne die Wurzel aus der mittleren quadratischen Rauschamplitude, das sogenannte RMS-Rauschen⁸. Ein wesentlicher Bestandteil ist das thermische Rauschen der ohmschen Widerstände des Messsystems, wobei die Resonanzspule hierbei den größten Anteil liefern sollte. Die spektrale Dichte dieses weißen Rauschens beträgt konstant $n_R = \sqrt{4k_B T R}$, wobei R der Widerstand, T die Temperatur und k_B die Boltzmannkonstante ist. Das Rauschen im Zeitbereich ergibt sich hieraus zu

$$N_R = \sqrt{\int_0^\infty n_r^2 \ddot{U}(f) df} \approx \sqrt{4k_B T R \delta f}, \quad (2.20)$$

wobei $\ddot{U}(f)$ die Übertragungsfunktion und δf die diese annähernde Bandbreite⁹ des Übertragungssystems ist. Das letztendlich gemessene Rauschen ergibt sich dann über die Gesamtverstärkung des Messsystems. Zu diesem thermischen Rauschen kommt noch das Verstärkerrauschen vor allem des ersten Vorverstärkers, der im vorliegenden Fall allerdings mit einer Rauschzahl von $F < 1,4$ rauscharm ist. Daneben kann der Untergrund des NMR-Signals durch in der Resonanzspule und im Messsystem eingefangene Störsignale erhöht werden. Auch wenn diese nicht immer vom echten Rauschen unterschieden werden können, verhalten sie

⁷2,35 mbar Xenon in der Nachweiszelle entsprechen $7 \cdot 10^{16}$ Xenonatomen in der Resonanzspule. Die Zahl der Xenonatome bezieht sich immer auf Xenon im natürlichen Isotopengemisch, d.h. bei $5 \cdot 10^{14}$ Xenonatomen (etwa eine Monolage auf 1 cm^2) hat man $1,3 \cdot 10^{14}$ Atome ^{129}Xe .

⁸RMS = *root mean square*

⁹Bei der Quadraturdetektion wird die hochfrequente Bandbreite des Übertragungssystems $[f_{HF} - \delta f/2, f_{HF} + \delta f/2]$ in eine niederfrequente Bandbreite $[-\delta f/2, +\delta f/2]$ transformiert.

sich doch nicht vollkommen statistisch. Die folgenden Überlegungen gelten allerdings exakt nur für wirklich statistisches Rauschen. Der Untergrund durch Störsignale sollte jedoch sowieso so weit minimiert werden, dass das thermische Rauschen des auf 50Ω abgeglichenen Messkopfs den Untergrund dominiert¹⁰. Dieses ist bei der vorliegenden Apparatur der Fall, wenn die bekannten Störsignalquellen im Labor für die NMR-Messung abgeschaltet werden (siehe Abschnitt 4.3). Berücksichtigt man neben dem thermischen Rauschen der ohmschen Widerstände den Verstärkungsfaktor des Messsystems v und das Verstärkerrauschen des ersten Vorverstärkers, so wird aus Gleichung 2.20 das RMS-Rauschen in der Zeitdomäne¹¹

$$N_t = v\sqrt{4Fk_BTR\delta f} \quad (2.21)$$

$$= c\sqrt{\delta f} . \quad (2.22)$$

Die Rauschamplitude ist proportional zur Wurzel der Bandbreite mit einem Proportionalitätsfaktor $c = v\sqrt{4Fk_BTR}$.

Um das RMS-Rauschen in der Frequenzdomäne zu ermitteln, wird zuerst der Spezialfall betrachtet, bei dem die Bandbreite δf gleich der Abtastfrequenz ν_S ist, mit der das Zeitsignal aufgenommen wurde. In diesem Fall sind alle Zeitkanäle statistisch voneinander unabhängig und zu einem Punkt in der Frequenzdomäne tragen auch nur die Rauschanteile bei, die tatsächlich diese Frequenz haben. Dann ist die Rauschamplitude bei diskreter Fouriertransformation gleich dem Mittelwert des Rauschsignals in der Zeitdomäne. Mit $M = \nu_S T_B$ und $\delta f = \nu_S$

¹⁰Der ohmsche Widerstand der Resonanzspule ist zwar deutlich kleiner als 50Ω , durch die Anpassung des Messkopfs an den Wellenwiderstand der Kabel wird dieser jedoch auf 50Ω transformiert. Das Signal zu Rausch Verhältnis am Ausgang des Messkopfs wird dadurch nicht beeinflusst, da das Messsignal gleichermaßen transformiert wird. Gegenüber nachfolgenden Rauschquellen wird das Signal sogar erhöht, so dass die Resonanzanpassung das Signal zu Rausch Verhältnis effektiv verbessert.

¹¹Da der Messkopf auf 50Ω abgeglichen wird und alle folgenden Widerstände im Übertragungssystem deutlich kleiner sein sollten, sollte hier $R = 50 \Omega$ betragen.

erhält man¹²

$$N_f = \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} N(t) \quad (2.23)$$

$$= \frac{1}{M} \sqrt{M} c \sqrt{\delta f} \quad (2.24)$$

$$= c \frac{1}{\sqrt{T_B}} . \quad (2.25)$$

Wählt man die Abtastrate $\nu_s > \delta f$, dann sind die Zeitkanäle des Rauschens nicht mehr alle statistisch voneinander unabhängig, die zusätzlichen Zeitkanäle enthalten keine neuen Rauschanteile, sondern tasten lediglich das bereits bei $\nu_s = \delta f$ vollständig vorhandene Rauschen feiner ab. Damit wird die Summe in Gleichung 2.23 proportional zu ν_s und der Mittelwert bleibt der gleiche wie für $\nu_s = \delta f$. Gleichung 2.25 gilt also allgemein für $\nu_s \geq \delta f$.

Für $\nu_s < \delta f$ können nicht mehr alle Rauschanteile mit der korrekten Frequenz gemessen werden: Anteile mit $f > \nu_s/2$ erscheinen aufgrund der zu langsamen Abtastung bei der Frequenz $\nu_s/2 - f$ und überlagern die „echten“ Anteile der Frequenz $\nu_s/2 - f$. Das Rauschen bei dieser Frequenz steigt mit der Wurzel der überlagerten Anteile. Aus diesem Grund ist es nicht sinnvoll, mit einer Abtastrate zu arbeiten, die kleiner ist als die Bandbreite des Messsystems. Dieser Fall wird deshalb nicht weiter diskutiert.

Für das Signal zu Rausch Verhältnis gilt, wenn man Gleichung 2.18 und Gleichung 2.25 zusammenfasst,

$$S_f/N_f \propto \frac{PN_{Xe}}{\Delta\sqrt{T_B}} (1 - e^{-T_B\pi\Delta}) . \quad (2.26)$$

Das Signal zu Rausch Verhältnis ist demnach eine Funktion der Beobachtungsdauer. Es steigt von $S_f/N_f(T_B = 0) = 0$ bis auf einen Maximalwert bei $T_B \approx 1,26 T_2^*$, um dann mit $S_f/N_f \rightarrow 0$ für $T_B \rightarrow \infty$ monoton wieder abzufallen.

¹²Es ist zu beachten, dass Gleichung 2.24 für einen mittels Quadraturdetektion gewonnenen FID berechnet ist, der also aus Real- und Imaginärteil besteht. Für einen rein reellen FID erhält man einen zusätzlichen, frequenzabhängigen Faktor, mit dem die Standardabweichung der Kosinusfunktion des Fourierintegrals berücksichtigt wird und der für Frequenzen größer $1/T_B$, d.h. ab dem dritten Frequenzpunkt, sehr schnell gegen $1/\sqrt{2}$ konvergiert.

2.3.3 Angepasste Gewichtung

Um zum einen ein von der Beobachtungsdauer unabhängiges und zum anderen ein optimales, d.h. maximales Signal zu Rausch Verhältnis zu erhalten, wird das gemessene Zeitsignal vor der Fouriertransformation mit einer Gewichtsfunktion multipliziert, die für große Zeiten gegen null geht. Damit wird erreicht, dass ab einer Mindestbeobachtungsdauer das immer schlechter werdende Signal zu Rausch Verhältnis bei großen Zeiten nicht mehr zum Signal zu Rausch Verhältnis in der Frequenzdomäne beiträgt. Dieses wird gerade dann optimal, wenn die Gewichtsfunktion mit der Einhüllenden des FIDs übereinstimmt, d.h. wenn jeder Punkt im Zeitsignal entsprechend seinem Signal zu Rausch Verhältnis zum Frequenzsignal beiträgt [EBW89]. Man bezeichnet dieses als *angepasste Gewichtung*.

Handelt es sich bei dem FID um den oben bereits diskutierten exponentiellen Zerfall, so bleibt die Einhüllende auch nach der Gewichtung ein exponentieller Zerfall, allerdings mit der halben Zeitkonstante, $T_2^* \rightarrow T_2^*/2$. Dann wird aus Gleichung 2.17 und 2.18

$$S_{f,a} = \Re(S(f_R)) = \frac{S_0 T_2^*}{T_B} \frac{1}{2} \left(1 - e^{-2T_B/T_2^*}\right) \quad (2.27)$$

$$\propto \frac{PN_{Xe}}{T_B \Delta} \left(1 - e^{-2T_B \pi \Delta}\right) . \quad (2.28)$$

In diesem Fall reicht schon $T_B > 2T_2^*$, um den Exponentialterm vernachlässigen zu können und man erhält aus den Xenongasmessungen (siehe oben) für die hier verwandte Apparatur

$$\boxed{S_{f,a} = 6,5 \text{ mV} \frac{\text{kHz}}{\Delta} \frac{\text{ms}}{T_B} \frac{N_{Xe}}{10^{16}} P} . \quad (2.29)$$

Aus Gleichung 2.29 oder 2.19 lässt sich nicht nur ein erwartetes Signal vorher-sagen, sondern auch aus einem gemessenen Signal das Produkt aus Polarisation und Teilchenzahl $P \cdot N_{Xe}$ und somit bei bekannter Polarisation die Zahl der Xenon-atome im Bereich der Hochfrequenzspule ermitteln.

Durch die Gewichtsfunktion $g(t)$ wird aus Gleichung 2.23 und 2.25 [EBW89]

$$N_{f,a} = \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} N(t)g(t) \quad (2.30)$$

$$= \frac{c}{\sqrt{T_B}} \sqrt{\frac{1}{T_B} \int_0^{T_B} g^2(t) dt} . \quad (2.31)$$

Für $g(t) = \exp(-t/T_2^*)$ erhält man

$$N_{f,a} = \frac{c}{T_B} \sqrt{\frac{T_2^*}{2}} \sqrt{1 - e^{-2T_B/T_2^*}} \quad (2.32)$$

$$= \frac{c}{T_B \sqrt{2\pi\Delta}} \sqrt{1 - e^{-2T_B\pi\Delta}}. \quad (2.33)$$

Aus den in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten Experimenten konnte c für das Messsystem mit dem Messkopf an der Vakuumkammer, so wie es in Abschnitt 3.2 beschrieben ist, ermittelt werden. Für $T_B > 2T_2^*$ wird damit aus Gleichung 2.33

$$\boxed{N_{f,a} = 0,15 \text{ mV} \frac{\sqrt{\text{kHz}} \text{ ms}}{\sqrt{\Delta}} \frac{1}{T_B}}. \quad (2.34)$$

Aus Gleichung 2.27 und 2.32 folgt das Signal zu Rausch Verhältnis in der Frequenzdomäne bei angepasster Gewichtung eines exponentiell abfallenden FIDs:

$$S_{f,a}/N_{f,a} = \frac{S_0}{c} \sqrt{\frac{T_2^*}{2}} \sqrt{1 - e^{-2T_B/T_2^*}} \quad (2.35)$$

$$\propto \frac{PN_{Xe}}{\sqrt{\Delta}} \sqrt{1 - e^{-2T_B\pi\Delta}}. \quad (2.36)$$

Das Signal zu Rausch Verhältnis ist damit tatsächlich unabhängig von der Beobachtungsdauer, wenn $T_B > 2T_2^*$ gewählt wird. In diesem Fall erhält man aus den Gleichungen 2.29 und 2.34 für die hier verwandte Apparatur

$$\boxed{S_{f,a}/N_{f,a} = 4,3 \frac{\sqrt{\text{kHz}}}{\sqrt{\Delta}} \frac{N_{Xe}}{10^{15}} P}. \quad (2.37)$$

Ein weiterer Vorteil der angepassten Gewichtung liegt darin, dass das Signal zu Rausch Verhältnis nur noch mit der Wurzel der Linienbreite kleiner wird. Ohne Gewichtung ist $S_f/N_f \propto 1/\Delta$.

2.3.4 Signale unterschiedlicher Linienform

Bei beliebiger Form der Resonanzlinie, d.h. bei einer beliebigen Einhüllenden des FIDs $E(t)$, lässt sich das Produkt aus Polarisation und Teilchenzahl $P \cdot N_{Xe}$ durch den Vergleich der Anfangsamplitude des FIDs S_0 mit der Anfangsamplitude der Referenzmessung ermitteln. S_0 lässt sich dabei zum einen direkt aus dem

Zeitsignal gewinnen oder aber auch aus dem Integral der Resonanzlinie in der Frequenzdomäne. Es gilt nämlich ganz allgemein

$$S_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \Re(S(f)) df . \quad (2.38)$$

Letzteres hat den Vorteil, dass in der Regel das Signal zu Rausch Verhältnis in der Frequenzdomäne größer und deshalb S_0 auch noch bei entsprechend kleinen Signalen zu ermitteln ist. Ist die Linienform bekannt, so kann S_0 auch aus Signalthöhe und -breite gewonnen werden, wenn das Integral in Gleichung 2.38 analytisch zu lösen ist. Für eine Lorentzlinie, d.h. für eine Einhüllende der Form $E(t) = \exp(-t/T_2^*)$, gilt z.B.

$$S_0 = \frac{S_f T_B}{T_2^*} = \pi S_f T_B \Delta . \quad (2.39)$$

Ist die Resonanzlinie dagegen gaußförmig, dann hat der FID die Form $E(t) = \exp(-t^2/2T_2^{*2})$ und man erhält den Zusammenhang

$$S_0 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{S_f T_B}{T_2^*} = \sqrt{2\pi} S_f T_B \Delta . \quad (2.40)$$

Bei der Gaußlinie gilt weiterhin $\Delta = 1/\pi T_2^*$, wobei allerdings Δ nicht mehr wie bei der Lorentzlinie gleich der Halbwertsbreite (der vollen Linienbreite bei $S_f/2$), sondern gleich der vollen Linienbreite bei S_f/\sqrt{e} ist. Für die Signalamplitude einer Gaußlinie in der Frequenzdomäne gilt, wenn man Gleichung 2.39 und Gleichung 2.40 unter Berücksichtigung von Gleichung 2.29 gleichsetzt, für die hier verwandte Apparatur

$$S_{f,a} = 6,5 \text{ mV} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\text{kHz}}{\Delta} \frac{\text{ms}}{T_B} \frac{N_{Xe}}{10^{16}} P . \quad (2.41)$$

Gewichtet man die Spektren der Messungen aus 5.2.2 statt mit einem exponentiellen mit einem gaußförmigen Zerfall, so erhält man für die hier verwandte Apparatur

$$N_{f,a} = 0,19 \text{ mV} \frac{\sqrt{\text{kHz}}}{\sqrt{\Delta}} \frac{\text{ms}}{T_B} . \quad (2.42)$$

Für das Signal zu Rausch Verhältnis ergibt sich dann wieder exakt Gleichung 2.37.

2.3.5 Oberflächensignale

Bei einer realistischen Polarisation von $P = 0,5$ ist nach Gleichung 2.37 für die Menge von $5 \cdot 10^{14}$ Xenonatonen im natürlichen Isotopengemisch, also etwa einer Monolage Xenon auf einer 1 cm^2 großen Einkristalloberfläche [Sch90], mit der für den Xenonfestkörper typischen Linienbreite¹³ von etwa $0,3 \text{ kHz}$ ein Signal zu Rausch Verhältnis von $2,0$ zu erwarten. Für eine Oberflächenschicht Xenon ist nach Abschnitt 2.5 mit einer Linienbreite $\Delta \leq 270 \text{ Hz}$ und daraus folgend einem Signal zu Rausch Verhältnis $\geq 2,1$ zu rechnen¹³. Es bleibt zu klären, ob sich ein solches Signal überhaupt vom Rauschen abhebt und ob es eindeutig als NMR-Signal identifiziert werden kann.

In Abbildung 2.3 ist das aus einer Simulation gewonnene Signal zu Rausch Verhältnis in der Frequenzdomäne für verschiedene in der Zeitdomäne eingesetzte Signal zu Rausch Verhältnisse dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die angepasste Gewichtung das Signal zu Rausch Verhältnis auch subjektiv erheblich verbessert. Allerdings zeigen das linke obere und das rechte untere Spektrum, dass das rechnerisch identisch ermittelte Signal zu Rausch Verhältnis eines gewichteten und eines ungewichteten Spektrums nicht miteinander vergleichbar sind. Während in diesem Beispiel ohne Gewichtung ein rechnerisches Signal zu Rausch Verhältnis von zwei noch ausreicht, um das Signal deutlich zu erkennen, ist bei demselben Signal zu Rausch Verhältnis bei angepasster Gewichtung kein Signal mehr zu sehen. Tatsächlich hängt der subjektive Eindruck ohne (oder bei nicht angepasster) Gewichtung von dem Verhältnis zwischen T_2^* und T_B (oder T_2^* und der Länge der Gewichtsfunktion) bzw. von der Zahl der **unabhängigen** Rauschkanäle unter der Resonanzlinie ab. Bei angepasster Gewichtung ist diese (genauso wie das Verhältnis zwischen T_2^* und der Länge der Gewichtsfunktion) **immer** eins, so dass das Signal zu Rausch Verhältnis bei angepasster Gewichtung ganz allgemein als Maß für die Erkennbarkeit eines Signals dienen kann. Ohne Gewichtung ist dagegen in Abbildung 2.3 die Zahl der unabhängigen Rauschkanäle unter der Resonanzlinie (wegen $T_B = 100 \text{ ms} \gg T_2^* = 0,5 \text{ ms}$) viel größer als

¹³Nach [YN63] hat der polykristalline Xenonfestkörper, bei dem alle Kristallorientierungen zum Magnetfeld gleichermaßen vorhanden sind, aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Xenonkernspins eine gaußförmige Resonanzlinie. Die Resonanz einer Oberflächenschicht Xenon sollte dagegen nach [Sch97] weder eine Lorentz- noch eine Gaußkurve sein, sondern eine von der Orientierung zum Magnetfeld abhängige deutlich komplexere Linienform aufweisen. Zur Vereinfachung soll hier trotzdem weiterhin die Gültigkeit von Gleichung 2.37 angenommen werden.

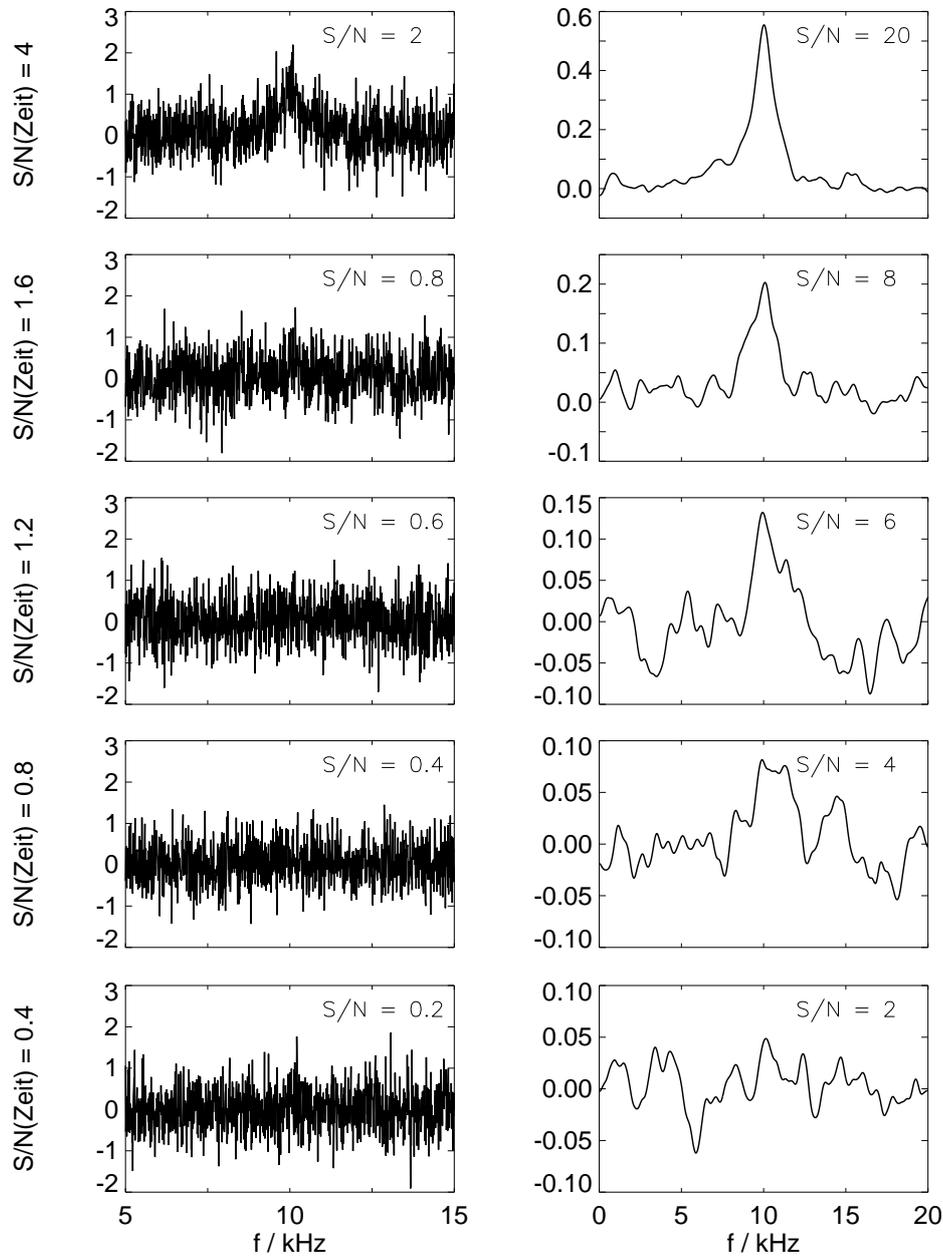


Abbildung 2.3: *Signal zu Rausch Verhältnis am Beispiel simulierter FIDs mit exponentiellem Zerfall der Länge $T_2^* = 0,5 \text{ ms}$ bei einer Beobachtungsdauer von $T_B = 100 \text{ ms}$, entsprechend der Definition $S/N = \text{Signalamplitude} / \sqrt{\text{Rauschamplitude}^2}$, links ohne Gewichtung und rechts mit angepasster Gewichtung. Die jeweils nebeneinander stehenden Spektren gehören zum selben Zeitsignal, dessen Signal zu Rausch Verhältnis links angegeben ist.*

eins, so dass sich trotz deutlich erkennbarem Signal im linken oberen Spektrum rein rechnerisch nur ein Signal zu Rausch Verhältnis von zwei ergibt.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das Signal zu Rausch Verhältnis hier definiert ist als

$$S/N = S/N_{RMS} = \frac{\text{Signalamplitude}}{\sqrt{\text{Rauschamplitude}^2}} .$$

In der Literatur findet sich daneben häufig die Definition

$$S/N_{PP} = 2,5 \frac{\text{Signalamplitude}}{\text{Rauschamplitude}_{\text{Spitze} \leftrightarrow \text{Spitze}}} .$$

Dabei gilt

$$S/N_{RMS} \approx 2 S/N_{PP} .$$

Der Vergleich der angepasst gewichteten Spektren in Abbildung 2.3 (rechte Spalte) zeigt nun, dass ein Signal zu Rausch Verhältnis von vier zwar ausreicht, um ein bekanntes Signal zu erkennen, dass zum Auffinden eines Signals mit unbekannter Resonanzfrequenz allerdings mindestens ein Signal zu Rausch Verhältnis von sechs notwendig ist. Das von einer Monolage Xenon zu erwartende Signal zu Rausch Verhältnis von zwei liegt somit klar unter der Nachweisgrenze. Der Nachweis von 10 % einer Monolage ist in einem Einzelerperiment im Gegensatz zu den in [Sch97] geäußerten Erwartungen nicht einmal dann möglich, wenn man das natürliche Xenongemisch durch hochangereichertes ^{129}Xe ersetzt. Mit dem zur Verfügung stehenden auf etwa 70 % angereicherten ^{129}Xe ist ein fast dreimal größeres Signal zu Rausch Verhältnis zu erwarten. Eine komplette Monolage sollte damit auch im Einzelerperiment zu messen sein. Die für eine sparsame Verwendung des angereicherten Xenons benötigten Anschlüsse an der Polarisationsapparatur (Abschnitt 3.1.2) standen im Rahmen dieser Arbeit allerdings noch nicht zur Verfügung, sind aber inzwischen fertiggestellt, so dass an dieser Stelle auf nachfolgende Arbeiten verwiesen werden kann [Ger02]. Darüberhinaus bietet die Summation gleich gemessener Spektren eine weitere Möglichkeit, das Signal zu Rausch Verhältnis zu verbessern. Addiert man n Spektren bzw. deren FIDs, so erhöht sich das Signal zu Rausch Verhältnis um den Faktor \sqrt{n} .

2.4 Spin-Gitter-Relaxation

Die Spin-Gitter-Relaxation T_1 ist nicht nur eine Messgröße der NMR, die Informationen über das untersuchte System liefern kann, sie beeinflusst darüberhinaus

ganz wesentlich die Durchführbarkeit der Experimente. Bei der üblichen Verwendung eines thermisch polarisierten Kernspinensembles führt ein großes T_1 dazu, dass sich die Magnetisierung nach einem Hochfrequenzpuls nur langsam wieder aufbaut, so dass eine lange Wartezeit benötigt wird, bevor eine Messung wiederholt werden kann. Um zur Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses viele Spektren in kurzer Zeit messen und aufaddieren zu können, wird T_1 deshalb häufig durch die Zugabe paramagnetischer Substanzen auf wenige Sekunden oder sogar Millisekunden reduziert. Bei einem höchst kernspinpolarisierten Ensemble dagegen führt ein kurzes T_1 zu einem schnellen Zerfall der Hyperpolarisation. T_1 begrenzt somit den für eine Messung zur Verfügung stehenden Zeitraum nach Präparation der Hyperpolarisation und sollte deshalb möglichst lang sein. Für Oberflächenexperimente sind dabei drei Phasen des Experiments zu unterscheiden:

Die Aufbewahrung des polarisierten Xenongases oder -festkörpers, die dabei auftretenden Polarisationsverluste und die Möglichkeiten, diese zu minimieren wurden bereits vielfach untersucht [DCH95, BLM⁺99, BLM⁺00, MBS⁺01]. Dabei wurden im Gas Relaxationszeiten bis zu vier Stunden [BLM⁺99] und im Festkörper bei 4 K sogar von einigen Tagen [GCD⁺93], bei 77 K zumindest noch von 3 Std. [CBG⁺90], erreicht. In der hier verwandten Apparatur ist die longitudinale Relaxation mit $T_{1,Kühl\,falle} \approx 20$ min bei 77 K (siehe Abschnitt 4.2.2) zwar deutlich schneller, aber immer noch langsam genug.

Die Oberflächenexperimente finden im Ultrahochvakuum statt. Um einen polarisationsverlustfreien Einlass des Xenons in die Vakuumkammer zu ermöglichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine spezielle Glasapparatur entwickelt (siehe Abschnitt 3.4).

Schließlich begrenzt die Relaxation des adsorbierten Xenons auf der Oberfläche den zur Belegung bis zum Hochfrequenzpuls verfügbaren Zeitrahmen. Geht man davon aus, dass unter üblichen Bedingungen für die Belegung einige Sekunden benötigt werden, so ist ein NMR-Experiment mit hyperpolarisiertem Xenon bei $T_1 \leq 1$ s beispielsweise nur noch mit speziellen Verfahren (siehe Abschnitt 6.3) möglich.

T_1 wird durch verschiedenste Einflüsse bestimmt, von denen die für diese Arbeit relevanten hier kurz vorgestellt werden sollen.

2.4.1 Korrिंगa-Relaxation

Die magnetische Wechselwirkung eines Kernspins $\hbar\vec{I}$ mit einem Elektron mit Bahndrehimpuls $\hbar\vec{L}$ und Spin $\hbar\vec{S}$ wird beschrieben durch den Operator [Abr61]

$$H_1 = -\gamma_I \hbar \vec{I} \vec{B}_e, \quad (2.43)$$

$$\vec{B}_e = -\frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \left(\frac{\vec{L}}{r^3} - \frac{\vec{S}}{r^3} + \frac{3\vec{r}(\vec{S}\vec{r})}{r^5} + \frac{8}{3}\pi \vec{S} \delta(\vec{r}) \right). \quad (2.44)$$

Dabei ist γ_I das gyromagnetische Verhältnis des Kerns, $\mu_B = \gamma_e \hbar / 2$ das bohrsche Magneton und $\vec{r} = \vec{r}_I - \vec{r}_e$ die Relativkoordinate zwischen Kern und Elektron. \vec{B}_e ist das vom Elektron erzeugte Magnetfeld am Kernort. Elektronen mit $l \neq 0$ besitzen keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort, so dass der letzte Term keinen Beitrag liefert. Für s-Elektronen mit $l = 0$ ist dagegen der Erwartungswert der ersten drei Terme gleich null, so dass nur der letzte Term zu berücksichtigen ist. In Metallen wird die Wechselwirkung in der Regel durch diesen als Fermi-Kontakt-Wechselwirkung bezeichneten Term dominiert. Geht man davon aus, dass im Metall im Bereich der Fermi-Kante E_F für ein s-Elektron im Zustand $|k, \uparrow\rangle$ ein freier Zustand fast gleicher Energie $|k', \downarrow\rangle$ zur Verfügung steht, dann lässt sich die Wahrscheinlichkeit für einen Spinflip zwischen Elektron und Kern über Fermis Goldene Regel berechnen:

$$w(\uparrow\downarrow \rightarrow \downarrow\uparrow) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k, \uparrow\downarrow | H_1 | k', \downarrow\uparrow \rangle|^2 \delta(E_k - E_{k'}). \quad (2.45)$$

Durch Multiplikation mit den Zustandsdichten der Anfangs- und Endzustände $\rho(E)$ und $\rho(E')$ und den Wahrscheinlichkeiten, dass diese besetzt bzw. frei sind ($f(E)$ und $1 - f(E')$, wobei $f(E)$ die Fermi-Verteilung ist) und Integration über alle Zustände erhält man die Gesamtwahrscheinlichkeit $W(\uparrow\downarrow \rightarrow \downarrow\uparrow)$ eines Spinflips. Dabei wird benutzt, dass für übliche Temperaturen $T \ll E_F/k_B$ die Fermikante sehr scharf ist, so dass $E \approx E'$ und $f(E)(1 - f(E)) \approx k_B T \delta(E - E_F)$ gesetzt werden kann. Da ein Spinflip sowohl einen Kern im Zustand $|\uparrow\rangle$ vernichtet als auch einen im Zustand $|\downarrow\rangle$ erzeugt, gilt für die resultierende Korrिंगa-Relaxation

$$\frac{1}{T_1} = 2W(\uparrow\downarrow \rightarrow \downarrow\uparrow) = \frac{4\pi}{9} \mu_0^2 \gamma_e^2 \gamma_I^2 \hbar^3 LDOS^2(E_F) k_B T, \quad (2.46)$$

wobei $LDOS(E_F) = |\phi(\vec{r} = 0)|^2 \rho(E_F)$ die lokale Zustandsdichte der Elektronen am Kernort an der Fermikante ist.

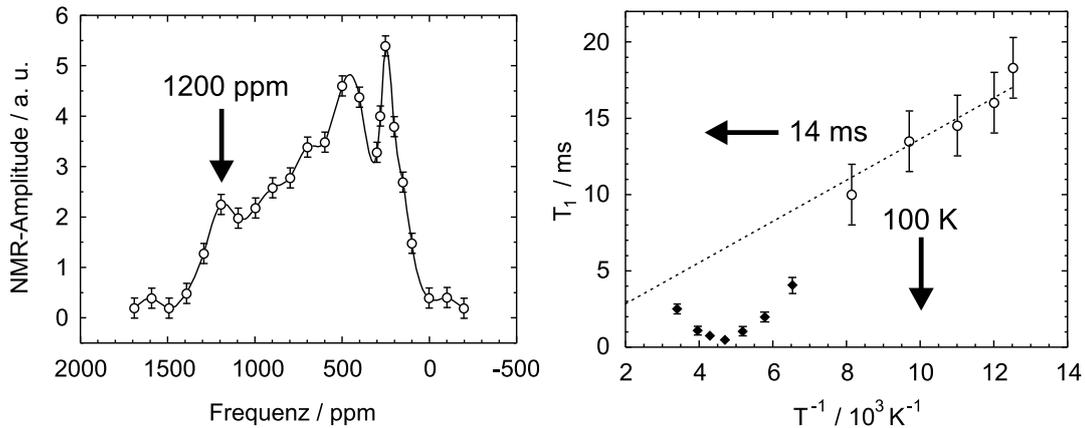


Abbildung 2.4: Rechts: Longitudinale Relaxationszeiten von ^{129}Xe , das zusammen mit Platinclustern in den Hohlräumen eines NaY-Zeolithen gefangen ist, gemessen in der Gruppe von A. Pines [BPK⁺95] (an konventionell thermisch polarisiertem ^{129}Xe) am 1200 ppm gegenüber der Gasresonanz verschobenen Peak der Resonanzlinie (links).

Zu Beginn dieser Arbeit standen für die lokale Zustandsdichte am Ort eines auf einer Metalloberfläche adsorbierten Xenonkerns keine Werte zur Verfügung. Lediglich ein Experiment war bekannt, bei dem die Spin-Gitter-Relaxation von ^{129}Xe gemessen worden war, das zusammen mit Platinclustern in den Höhlen eines Zeolithen eingesperrt war [BPK⁺95]. Dabei zeigte $1/T_1$ für den mit 1200 ppm am weitesten gegenüber der Gasresonanz verschobenen Peak der insgesamt etwa 1300 ppm breiten Resonanzlinie im Bereich unterhalb 125 K eine Proportionalität zur Temperatur, die auf Korringa-Relaxation hinweist (siehe Abbildung 2.4). Diese wurde mit der Adsorption der Xenonatome auf den Platinclustern interpretiert. Bei $T = 100 \text{ K}$ wurde eine Relaxationszeit von 14 ms gemessen. Da sich die Situation in einem Zeolithen (in dem es in der Regel paramagnetische Zentren gibt, die unter Umständen auch eine Relaxation proportional zur Temperatur erzeugen können [Hof98]) auf einem Cluster (welcher Facetten verschiedenster Orientierung aufweist) allerdings grundlegend von der Adsorption auf einer Einkristalloberfläche unterscheidet, war nicht unbedingt davon auszugehen, dass sich diese Ergebnisse auf Einkristalloberflächen übertragen lassen. Zur Abschätzung der erwarteten Relaxationszeit wurden daher auch die Erfahrungen mit dem weitaus reaktiveren Element Lithium herangezogen, welches auf metallischen Einkristalloberflächen bei Temperaturen um die 80 K Relaxations-

zeiten von $T_1 = 4 - 10$ s aufweist [Ebi94, Kaa94, Arn96], so dass für das inerte Edelgas Xenon im gleichen Temperaturbereich von $T_1 > 4$ s ausgegangen wurde. Dabei wurde allerdings nicht berücksichtigt, dass die größere Kernladungszahl des Xenons die geringere Reaktivität mehr als kompensieren kann. Seit kurzem gibt es *ab-initio*-Berechnungen der lokalen Zustandsdichte von auf Platin, Silber und mit einer Atomlage Cäsium beschichtetem Platin adsorbiertem Xenon mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie [Man00]. Abbildung 2.5 zeigt, dass die lokale Zustandsdichte an der Fermikante zwar klein ist gegen die sonstige lokale Zustandsdichte, die in Tabelle 2.1 zusammengestellten Werte für $LDOS(E_F)$ und die daraus mit Gleichung 2.45 berechneten Relaxationszeiten zeigen jedoch, dass selbst dieser kleine Bruchteil der Zustandsdichte ausreicht, um Relaxationszeiten im Bereich von ms zu bewirken. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die in [BPK⁺95] gemessenen 10 - 20 ms durchaus die Korringa-Relaxation aufgrund der Adsorption auf einem Metall wiedergeben und dass auf metallischen Einkristalloberflächen mit ähnlich kurzen Relaxationszeiten zu rechnen ist.

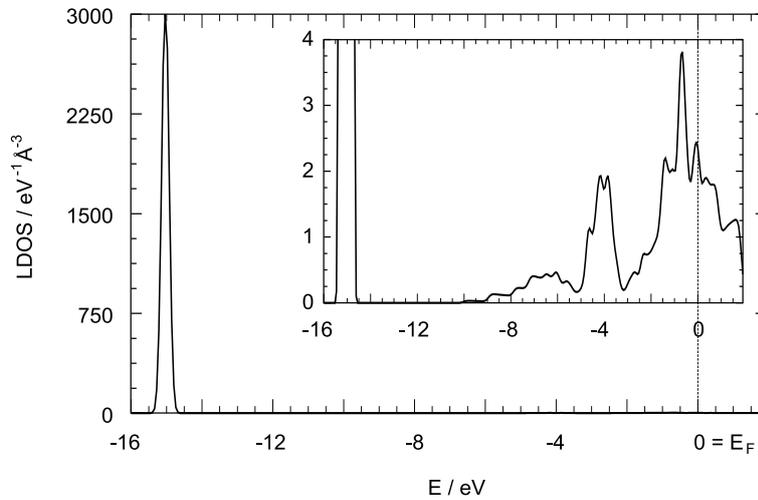


Abbildung 2.5: Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen von W. Mannstadt [Man00] für die lokale Zustandsdichte am Kernort eines Xenonatoms auf einer Platin(111)-Oberfläche. Nur ein sehr kleiner Bruchteil befindet sich an der Fermikante.

	Xe/Pt	Xe/Ag	Xe/Cs/Pt	Xe/Xe/Pt
$LDOS(E_F) / \text{eV}^{-1}\text{\AA}^{-3}$	2,65	2,75	3,6	$8,27 \cdot 10^{-2}$
T_1 / ms	5,9	5,6	3,3	$6,2 \cdot 10^3$
$K / 10^3 \text{ ppm}$	2,4	2,5	3,2	$7,5 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 2.1: *Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen von W. Mannstadt [Man00] für die lokale Zustandsdicht an der Fermikante am Kernort eines auf unterschiedlichen Metallen adsorbierten Xenonatoms, die daraus folgenden longitudinalen Relaxationszeiten für $T = 100 \text{ K}$ und die Knight-Shifts nach Gleichung 2.83 (letzte Spalte: $LDOS(E_F)$, T_1 und K für die 2. Lage Xenon auf Platin, noch unveröffentlichte Daten [Man01]).*

2.4.2 Diffusion

Die spontane Emission führt in einem Spinensemble zu Übergangswahrscheinlichkeiten W_{mn} zwischen den Zuständen $|m\rangle$ und $|n\rangle$ in der Größenordnung von 10^{-25} s^{-1} [Abr61] und ist damit vernachlässigbar klein. Die Spin-Gitter-Relaxation ist demnach immer auf induzierte Emission und Absorption zurückzuführen. Deren Voraussetzung ist die Existenz senkrecht zum äußeren Feld \vec{B}_0 mit der Übergangsfrequenz ω_{mn} oszillierender Felder. Diese können durch thermische Fluktuationen aus ansonsten statischen Wechselwirkungen entstehen, wenn das Frequenzspektrum der Fluktuationen die Frequenz ω_{mn} beinhaltet. Aus dem Hamiltonoperator der stationär fluktuierenden Wechselwirkung $H_1(t)$ ergibt sich die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit [Abr61, Sli92]:

$$\overline{W_{mn}} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\langle m|H_1(t)|n\rangle \langle n|H_1(t+\tau)|m\rangle} e^{-i\omega_{mn}\tau} d\tau. \quad (2.47)$$

Die Funktion $G_{mn}(t, t') = \overline{\langle m|H_1(t)|n\rangle \langle n|H_1(t')|m\rangle}$ bezeichnet man als Korrelationsfunktion. Dass die Fluktuationen stationär sind, bedeutet, dass $G_{mn}(t, t') = G_{mn}(\tau)$ nur noch von der Zeitdifferenz $\tau = t - t'$ abhängt. Häufig lässt sich der Hamiltonoperator aufteilen in einen stationären Operator A und eine zeitabhängige Funktion F , die die Fluktuationen beschreibt: $H_1 = A F(t)$. Dann gilt

$$\overline{W_{mn}} = \frac{1}{\hbar^2} |\langle m|A|n\rangle|^2 J(\omega_{mn}). \quad (2.48)$$

Die spektrale Dichte der Fluktuationen $J(\omega)$ ist die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion $g(\tau) = \overline{F(t)F(t+\tau)}$:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau . \quad (2.49)$$

Als Wechselwirkung kommt beispielsweise die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen benachbarten ^{129}Xe -Kernspins \vec{I} und \vec{I}' in Frage. Deren Wechselwirkungsoperator lässt sich folgendermaßen aufteilen:

$$H_1 = \sum_q F^{(q)} A^{(q)} , \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} F^{(0)} &= \frac{1 - 3 \cos^2(\theta)}{r^3} & A^{(0)} &= \beta \left(-\frac{2}{3} I_z I'_z + \frac{1}{6} (I_+ I'_- + I_- I'_+) \right) , \\ F^{(\pm 1)} &= \frac{\sin(\theta) \cos(\theta) e^{\mp i\phi}}{r^3} & A^{(\pm 1)} &= \beta (I_z I'_\pm + I_\pm I'_z) , \\ F^{(\pm 2)} &= \frac{\sin^2(\theta) e^{\mp 2i\phi}}{r^3} & A^{(\pm 2)} &= \frac{\beta}{2} I_\pm I'_\pm . \end{aligned} \quad (2.51)$$

Dabei ist $\beta = -\frac{3\mu_0}{8\pi} \gamma^2 \hbar^2$. Diffundieren die Atome, so sind die Relativkoordinaten (r, θ, ϕ) zeitabhängig, woraus dann wiederum die Fluktuationen der $F^{(q)}$ folgen. Die Matrixelemente $\langle m | A^{(q)} | n \rangle$ mit $m \neq n$ sind ungleich null für $q = 1$, $m = |i, \uparrow\rangle$ und $n = |i, \downarrow\rangle$ oder $m = |\uparrow, i\rangle$ und $n = |\downarrow, i\rangle$ (für $q = -1$ entsprechend wenn man \uparrow und \downarrow vertauscht) sowie für $q = 2$, $m = |\uparrow, \uparrow\rangle$ und $n = |\downarrow, \downarrow\rangle$ (für $q = -2$ entsprechend, wenn man m und n vertauscht). Der Term mit $q = 0$ trägt bei Dipol-Dipol-Kopplung zwischen identischen Kernen nicht zur Spin-Gitter-Relaxation bei, da ein Spinflip des einen Kerns von \downarrow nach \uparrow immer gekoppelt ist mit einem Spinflip des anderen Kerns von \uparrow nach \downarrow (und umgekehrt), so dass sich die Besetzungszahlen der Zustände nicht ändern. Für $q = \pm 1$ ist $\omega_{mn} = \omega_0$ die Lamorfrequenz und für $q = \pm 2$ gilt $\omega_{mn} = 2\omega_0$. Mit $1/T_1 = 2W_{mn}$ folgt dann

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9\mu_0^2 \gamma^4 \hbar^2}{128\pi^2} (J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)) . \quad (2.52)$$

Ein häufig verwandter Ansatz für die Korrelationsfunktion ist das BPP-Modell¹⁴:

$$g(\tau) = g(0) e^{-|\tau|/\tau_c} . \quad (2.53)$$

¹⁴BPP = Blombergen, Purcell, Pound, benannt nach den Autoren, die dieses Modell erstmals veröffentlicht haben [BPP48].

Daraus folgt

$$J(\omega) = g(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} . \quad (2.54)$$

Die Korrelationszeit τ_c beschreibt den Diffusionsprozess und lässt sich mit der Diffusionskonstanten D und dem mittleren Schrittweitenquadrat l^2 in einem *random walk* verknüpfen:

$$\begin{aligned} \text{3-dimensionaler random walk} \quad l^2 &= 6D\tau_c \quad [\text{Abr61}] , \\ \text{2-dimensionaler random walk} \quad l^2 &= 4D\tau_c \quad [\text{Gom90}] . \end{aligned} \quad (2.55)$$

Sowohl die Diffusionskonstante als auch die Korrelationszeit zeigen ein thermisch aktiviertes Verhalten:

$$D = D_0 e^{-E_D/k_B T} \quad \text{und} \quad \tau_c = \tau_0 e^{E_D/k_B T} . \quad (2.56)$$

Typische Werte für τ_0 liegen im Bereich zwischen 10^{-14} und 10^{-12} s.

Hier soll nun die Spin-Gitter-Relaxation aufgrund der Dipol-Dipol-Kopplung der ^{129}Xe -Kernspins auf der Oberfläche abgeschätzt werden. Dazu dient folgender Ansatz für die Stärke der fluktuierenden Wechselwirkung:

$$g^{(1)}(0) = \overline{F^{(1)}(t)F^{(1)}(t)} \approx 6[^{129}\text{Xe}]\Theta(1-\Theta) \frac{1}{c^6} \overline{\sin^2(\theta) \cos^2(\theta)} , \quad (2.57)$$

$$g^{(2)}(0) = \overline{F^{(2)}(t)F^{(2)}(t)} \approx 6[^{129}\text{Xe}]\Theta(1-\Theta) \frac{1}{c^6} \overline{\sin^4(\theta)} . \quad (2.58)$$

Dabei ist c der Abstand zwischen nächsten Nachbarn auf der Oberfläche, Θ die Bedeckung und $[^{129}\text{Xe}]$ der Isotopenanteil von ^{129}Xe . Der Faktor 6 berücksichtigt die 6 nächsten Nachbarplätze und der Faktor $\Theta(1-\Theta)$, dass bei kleiner Bedeckung kaum Nachbarn und bei großer Bedeckung kaum Lücken vorhanden sind, deren Diffusion zu Fluktuationen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung führen könnte. Für die Relaxationsrate ergibt sich

$$\frac{1}{T_1} \approx 0,1 \frac{\mu_0^2 \gamma^4 \hbar^2}{\pi^2 c^6} [^{129}\text{Xe}] \Theta(1-\Theta) \left(\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^2} + 3 \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0\tau_c)^2} \right) . \quad (2.59)$$

In Abbildung 2.6 ist $f_0/T_1 = \omega_0/2\pi T_1$ für einen natürlichen ^{129}Xe -Isotopenanteil von 26,4 % und eine Bedeckung von $\Theta = 0,5$ entsprechend Gleichung 2.59 als Funktion von $\omega_0\tau_c$ dargestellt. T_1 wird minimal für $\tau_{c,min} \approx 0,65 \omega_0^{-1}$. Bei einer Resonanzfrequenz von $f_0 = 23,3$ MHz ist $\tau_{c,min} \approx 4 \cdot 10^{-9}$ s. Mit der Diffusionsenergie $E_D/k_B \approx 625$ K und dem Vorfaktor $D_0 \approx 2,3 \cdot 10^{-4}$ cm²/s, wie sie von [MG93] für die Diffusion von Xenon auf einer Platin(111)-Oberfläche gemessen

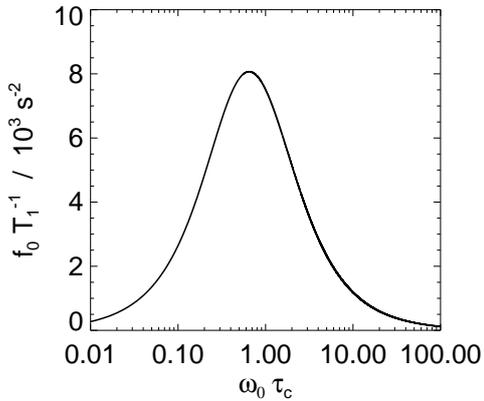


Abbildung 2.6: Auf die Resonanzfrequenz normierte Spin-Gitter-Relaxationsrate durch Fluktuationen der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den ^{129}Xe -Kernen aufgrund von Diffusion nach Gleichung 2.59.

wurden, und einer angenommenen Schrittweite von $l = 4,8 \text{ \AA}$, entsprechend dem Atomabstand in einer dichtgepackten Xenonschicht auf der Platin(111)-Oberfläche [Sch90], lässt sich τ_c in eine Temperatur umrechnen. Das Minimum liegt dann bei $T_{min} \approx 85 \text{ K}$. Der minimale Wert der Relaxationszeit bei $f_0 = 23,3 \text{ MHz}$ beträgt $T_{1,min} \approx 50 \text{ min}$. Die Relaxation aufgrund der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den ^{129}Xe -Kernspins ist somit viel langsamer als die Korringa-Relaxation auf metallischen Oberflächen (siehe Abschnitt 2.4.1) und wird daher nur bei nichtmetallischen Oberflächen zu berücksichtigen sein.

Neben der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den ^{129}Xe -Kernspins kommen noch weitere Wechselwirkungen in Betracht, deren Fluktuation aufgrund der Diffusion zu Spin-Gitter-Relaxation führen kann. Im natürlichen Isotopengemisch ist zu 21 % das Isotop ^{131}Xe mit einem Kernspin $I_{131} = 3/2$ vorhanden, dessen Dipol-Dipol-Kopplung an die ^{129}Xe -Kernspins auch zur ^{129}Xe -Relaxation beiträgt. Allerdings ist diese Relaxation etwa um den Faktor $(\gamma_{131}/\gamma_{129})^2 (I_{131}(I_{131} + 1))/(I_{129}(I_{129} + 1)) [^{131}\text{Xe}]/[^{129}\text{Xe}] \approx 1/3$ langsamer als die Relaxation durch die Kopplung der ^{129}Xe -Kernen untereinander. Unterscheidet sich die ^{131}Xe -Polarisation von der ^{129}Xe -Polarisation, weil z.B. ^{131}Xe aufgrund quadrupolarer Wechselwirkungen schneller relaxiert als ^{129}Xe , dann trägt auch der $q=0$ -Term in Gleichung 2.51 mit der Frequenz $\omega_{mn} = \omega_{0,\text{Xe}129} - \omega_{0,\text{Xe}131}$ zur ^{129}Xe -Relaxation bei. Im Xenonfestkörper wird die ^{129}Xe -Relaxation bei Temperaturen unter 20 K tatsächlich von einer Kreuzrelaxation zum ^{131}Xe dominiert [GCD⁺93]. Die gemessenen Raten sind jedoch nicht mit dem $q=0$ -Term aus Gleichung 2.51 zu erklären, sondern werden auf schnelle Spin-Flips zwischen ^{129}Xe und ^{131}Xe zurückgeführt, die aufgrund einer Entartung der Zeeman-Niveaus möglich sind. Diese Entartung wird wiederum auf eine Verteilung statischer Feldgradienten und dar-

aus folgend auf eine inhomogene Quadrupolaufspaltung der ^{131}Xe -Kerne zurückgeführt. Die gemessenen Relaxationszeiten bei 4 K liegen zwischen 5 min im Nullfeld und 500 Std bei $B_0 = 0,1$ T. Im Temperaturbereich zwischen 20 und 120 K wird die Relaxation im Festkörper auf eine Spin-Phonon-Kopplung zurückgeführt, die wiederum durch die Kopplung der ^{129}Xe -Kernspins an die relativen Bahndrehimpulse zwischen den Xenonatomen erklärt wird [CBG⁺90, GCD⁺93]. T_1 liegt für $B_0 \geq 0,1$ T magnetfeldunabhängig zwischen 30 min bei 120 K und 25 Std bei 20 K. Oberhalb von 120 K dominiert dann bei 0,1 T die Relaxation aufgrund der Leerstellendiffusion und der daraus folgenden fluktuierenden Dipol-Dipol-Kopplung [CBG⁺90]. Es wurden Relaxationsraten von bis zu $0,33 \text{ min}^{-1}$ bei 140 K gemessen. Beim Vergleich mit dem oben abgeschätzten $T_{1,min} \approx 50$ min muss berücksichtigt werden, dass nach Gleichung 2.59 $T_{1,min}$ proportional zu B_0 ist. Umgerechnet auf 0,1 T ergibt sich $T_{1,min} \approx 2,5$ min.

Eine weitere Wechselwirkung, deren Fluktuation zu Spin-Gitter-Relaxation führen kann, ist die anisotrope chemische Verschiebung (siehe Abschnitt 2.6.1). Die isotrope chemische Verschiebung hat dagegen keinen Einfluss auf T_1 , da sie einem parallel zu \vec{B}_0 stehenden Feld entspricht, dessen Fluktuationen keine Übergänge induzieren können. Da die chemische Verschiebung im Xenonfestkörper keinen messbaren anisotropen Anteil besitzt, wird dieser Relaxationskanal hier auch nicht beobachtet. Auf der Oberfläche kann dagegen durchaus ein anisotroper Anteil vorhanden sein. Für eine Abschätzung kann man analog zu Gleichung 2.82 folgende Formel¹⁵ verwenden:

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{12(\omega_0\sigma_a)^2}{45} \Theta(1 - \Theta) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^2}. \quad (2.60)$$

Dabei ist σ_a die Differenz zwischen der maximalen und der minimalen anisotropen chemischen Verschiebung, die abhängig von der Anzahl der Nachbaratome auftreten kann. Um bei einer Resonanzfrequenz von $f_0 = 23,3$ MHz Relaxationsraten von der gleichen Größenordnung wie die Dipol-Dipol-Kopplung hervorzurufen, müsste $\sigma_a \approx 3$ ppm betragen. Dieser Wert ist nicht besonders groß, es ist daher durchaus möglich, dass die Spin-Gitter-Relaxation auf Nichtmetalloberflächen durch die anisotrope chemische Verschiebung dominiert wird. Um $T_1 = 10$ ms

¹⁵In [Abr61] wird Gleichung 2.60 für die Relaxation aufgrund einer anisotropen chemischen Verschiebung abgeleitet, deren Fluktuation auf die Reorientierung eines Moleküls zurückzuführen ist. Für Fluktuationen aufgrund der Diffusion auf der Oberfläche ist ein etwas anderer Faktor $g(0)$ zu erwarten, der noch dazu von der Orientierung der Oberfläche zum Magnetfeld abhängt. Für eine Abschätzung sollte Gleichung 2.60 jedoch ausreichen.

zu bewirken, müsste dagegen $\sigma_a \approx 1600$ ppm betragen. Dieser Wert erscheint im Vergleich zur isotropen chemischen Verschiebung des Xenonfestkörpers von etwa 300 ppm (siehe Abschnitt 2.6.1) zu groß. Somit ist davon auszugehen, dass auf Metalloberflächen die Korringa-Relaxation der wesentliche Prozess ist.

2.4.3 Spindiffusion

In einem Spinensemble in einem äußeren Magnetfeld B_0 sind die Zweiteilchenzustände aus je zwei entgegengesetzt orientierten, benachbarten Spins $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ entartet. Durch den Störoperator der Dipol-Dipol-Kopplung (Gleichung 2.51) wird diese Entartung aufgehoben und obige Zustände sind keine Eigenzustände mehr, so dass das System Schwebungen zwischen den beiden Zuständen ausführt. Es kommt zu Spin-Flips mit einer Übergangsrate, die sich nach [Abr61] aus der dipolaren Linienbreite Δ_D (siehe Abschnitt 2.5) abschätzen lässt. Sie liegt in einem einfach kubischen Kristall je nach Orientierung der Kristallachse zum Magnetfeld zwischen

$$W \approx \frac{\pi}{50} \Delta_D \quad \text{und} \quad W \approx \frac{4\pi}{50} \Delta_D . \quad (2.61)$$

In einem homogen polarisierten Ensemble haben diese Spin-Flips keinen Einfluss auf die Polarisation P_z . In einem inhomogen polarisierten Ensemble dagegen führen sie mit der Zeit zu einem Polarisationsausgleich. Dieser Prozess entspricht einer Diffusion der Kernspinpolarisation (Spindiffusion) und kann mit folgender Diffusionsgleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} P_z(\vec{r}, t) = D \Delta P_z(\vec{r}, t) . \quad (2.62)$$

Die Diffusionskonstante ist $D = W a^2$. Dabei ist a der Abstand zwischen den Kernen. Im polykristallinen Xenonfestkörper lässt sich die Diffusionskonstante mit $W \approx \pi \Delta_D / 30$, $\Delta_D = 300$ Hz und $a = 4,4$ Å abschätzen zu $D \approx 600$ Å²/s.

Für die Spin-Gitter-Relaxation spielt die Spindiffusion dann eine Rolle, wenn lokale Zentren schneller relaxieren als der übrige Festkörper. Die Spindiffusion transportiert dann Polarisation vom langsam relaxierenden in den schnell relaxierenden Bereich, so dass der schnelle Mechanismus trotz seiner lokalen Begrenzung auf den gesamten Festkörper relaxierend wirkt. Voraussetzung ist allerdings, dass die Resonanzfrequenz der schnell relaxierenden Kerne nicht um mehr als die dipolare Linienbreite Δ_D gegenüber der Resonanzfrequenz benachbarter Kerne

verschoben ist, d.h. dass die Entartung der Niveaus $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ nicht bereits durch äußere Effekte wie z.B. die chemische Verschiebung aufgehoben ist. Eine solche Resonanzverschiebung zwischen benachbarten Kernen bedeutet für die Spindiffusion eine praktisch unüberwindbare Barriere.

Ein Relaxationsprozess bei dem die Spindiffusion eine wesentliche Rolle spielt, ist beispielsweise die Relaxation aufgrund stark verdünnter paramagnetischer Zentren. Fluktuationen der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den Kernspins und isolierten Elektronenspins führen analog zu der in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Relaxation durch die Kopplung der Kernspins untereinander zu Spin-Gitter-Relaxation der Kerne. Die schnelle Relaxation der Elektronenspins mit einer Relaxationszeit von $T_{1,e} \approx 5 \cdot 10^{-6}$ s [CBG⁺90] führt hier allerdings auch bei tiefen Temperaturen, bei denen keine Diffusion der Atome mehr stattfindet, zu Fluktuationen der Wechselwirkung. Für die Korrelationszeit in Gleichung 2.56 gilt dann $\tau_c = T_{1,e}$. Die Resonanzfrequenz von Kernen deren Abstand r vom paramagnetischen Zentrum kleiner ist als $b \approx (\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar / 8\pi^2 \Delta_D)^{1/3}$ ist um mehr als Δ_D gegenüber der übrigen Festkörperresonanz verschoben. Die Relaxation des gesamten Festkörpers wird daher bestimmt von der Relaxation der Kerne, für die $r > b$ gilt, und von der Spindiffusion zwischen diesen. Ist die Spindiffusion schnell genug, so dass alle Kerne mit $r > b$ immer gleich polarisiert sind, dann ergibt sich nach [AG82] für die räumlich gemittelte Spin-Gitter-Relaxationszeit

$$\frac{1}{T_1} = \frac{32\pi^3 \Delta_D^2}{15} S(S+1) \frac{N_S}{N_I} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{T_{1,e}}{1 + (\omega_0 T_{1,e})^2}. \quad (2.63)$$

Dabei ist S der Elektronenspin (eventuell plus Bahndrehimpuls), γ_I und γ_S die gyromagnetischen Verhältnisse von Kern und Elektron, N_I die Konzentration der Kerne, deren Relaxation betrachtet wird, und N_S die Konzentration der paramagnetischen Zentren. Für ^{129}Xe im natürlichen Isotopengemisch sind $N_I = 0,26$, $\gamma_I = 7,4 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $\Delta_D = 300 \text{ Hz}$. Eine Sauerstoffverunreinigung der Konzentration N_S führt dann mit $S = 1$ und $\gamma_S = 1,76 \cdot 10^{11} \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ zu $1/T_1 \approx N_S \cdot 1 \text{ s}^{-1}$. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Gleichung 2.63 nur für $N_S \ll N_I$ gültig ist. Eine Sauerstoffkonzentration von 1 % führt demnach zu einer Relaxationszeit von $T_1 \approx 100 \text{ s}$.

2.5 Linienbreite

Wie T_1 wird auch T_2 und damit auch die Linienbreite $\Delta = 1/\pi T_2$ durch viele verschiedene Mechanismen verursacht. Dabei spielen neben Inhomogenitäten des äußeren Magnetfelds, die bei der hier verwandten Apparatur einen Beitrag von maximal 30 Hz zur Linienbreite liefern (siehe Abschnitt 4.1) und deshalb zu vernachlässigen sind, lokale Magnetfeldinhomogenitäten eine wesentliche Rolle. Ein weiterer möglicher Beitrag zur Linienbreite ist die Inhomogenität der chemischen Verschiebung aufgrund unterschiedlicher chemischer Umgebungen der Kerne. Da die auftretenden Verschiebungen bei ^{129}Xe in der Regel sehr groß sind, ist allerdings eher davon auszugehen, dass Inhomogenitäten der chemischen Verschiebung zu getrennten Resonanzlinien und nicht zu einer verbreiterten Linie führen (siehe Abschnitt 2.6.1).

Des weiteren erzeugen die magnetischen Momente $\vec{\mu}_2$ benachbarter Kerne ein zusätzliches Feld am Kernort (1), welches von der Orientierung der Verbindungsachse der Kerne zum äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 und von den Spinorientierungen der Nachbarkerne relativ zu \vec{B}_0 abhängt. Das von einem Nachbarkern (2) erzeugte Dipolfeld beträgt

$$\vec{B}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3\vec{r}(\vec{r}\vec{\mu}_2)}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_2}{r^3} \right). \quad (2.64)$$

Dabei ist $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ der Verbindungsvektor zwischen den Kernen. Den wesentlichen Beitrag zur Linienbreite liefert die Komponente des Dipolfelds parallel zum äußeren Magnetfeld. Für die Verschiebung der Larmorfrequenz des Korns 1 aufgrund eines Nachbarkorns 2 gilt dann

$$\delta\omega = \frac{\gamma_1\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_{2,z}(3\cos^2(\theta) - 1)}{r^3}, \quad (2.65)$$

wobei θ der Winkel zwischen \vec{r} und \vec{B}_0 ist. Als Nachbarkerne mit magnetischem Moment kommen im Xenon sowohl andere ^{129}Xe -Kerne mit $\mu_{2,z} = \pm\frac{1}{2}\hbar\gamma_{Xe129}$ als auch ^{131}Xe -Kerne mit $\mu_{2,z} = -\frac{3}{2}\hbar\gamma_{Xe131} \dots +\frac{3}{2}\hbar\gamma_{Xe131}$ in Frage. Die gesamte Verschiebung eines Korns 1 ergibt sich aus der Summe der Beiträge aller Nachbarkerne 2. Aufgrund der statistisch verteilten Spinstellungen und z.B. im Fall von Xenon auch aufgrund der unterschiedlichen Verteilung verschiedener Xenonisotope auf den Nachbarplätzen, ergibt sich eine Verteilung der Resonanzfrequenzen und somit eine Linienbreite bzw. ein Dephasieren der Kernspins. In pulverisierten oder polykristallinen Festkörpern sind außerdem die Winkel θ statistisch verteilt. Nach [YN63] ist die Resonanzlinie im polykristallinen Xenonfestkörper mit natürlichem

Isotopengemisch aufgrund dieser Kern-Dipol-Dipol-Wechselwirkung gaußförmig und hat bei 103 K eine Breite von 300 Hz, die mit abnehmender Temperatur wegen der größeren Dichte bis auf 318 Hz bei 4 K zunimmt. In [Sch97] wurde für unterschiedliche Isotopenzusammensetzungen und unterschiedliche Orientierungen zum äußeren Magnetfeld die sich aus Gleichung 2.65 ergebende Linienform einer Oberflächenschicht Xenon berechnet. Je nach Orientierung zum Magnetfeld ergibt sich im natürlichen Isotopengemisch eine Linienbreite zwischen 20 und 131 Hz¹⁶. Eine Erhöhung des ¹²⁹Xe-Anteils im Isotopengemisch führt wegen $\gamma_{Xe129} \approx 3 \gamma_{Xe131}$ zu einem Anstieg der Linienbreite bis auf 270 Hz bei 100 % ¹²⁹Xe.

Bei genügend schneller Diffusion werden lokale Inhomogenitäten herausgemittelt. Dieser als *Motional Narrowing* bezeichnete Effekt beginnt im Xenonfestkörper bei etwa 117 K und führt zu einer Abnahme der Linienbreite mit zunehmender Temperatur auf nur noch 0,15 mHz¹⁷ am Schmelzpunkt (160 K). In einer Oberflächenschicht setzt die Diffusion in der Regel schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen ein als im Inneren des Festkörpers. Das *Motional Narrowing* könnte hier also bereits bei Temperaturen deutlich unter 100 K den Einfluss der Kern-Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf die Linienbreite unterdrücken.

Makroskopische Inhomogenitäten des Magnetfelds werden dagegen nicht von der Diffusion herausgemittelt. Diese können auch bei ansonsten apparativ homogenem Magnetfeld durch die magnetische Suszeptibilität der Probe erzeugt werden. Die aus der Magnetisierung der Probe resultierende Linienbreite ist proportional zum äußeren Feld. In [RLR⁺92] wurde der Einfluß der Magnetisierung einer etwa 2000 Lagen dicken Xenonschicht auf ihre Linienform in Abhängigkeit von der Geometrie der Schicht und ihrer Orientierung zum Magnetfeld untersucht. Befindet sich die Schicht z.B. auf der Wand eines Zylinders, dessen Achse senkrecht zum Magnetfeld steht, so spaltet sich die Linie in zwei Teillinien im Abstand von 15 ppm auf, die von den Anteilen der Schicht parallel und denen senkrecht zum äußeren Feld herrühren. Eine rechteckige, ebene Schicht, deren Oberflächennormale senkrecht zum Magnetfeld steht, ist gegenüber der üblichen

¹⁶Angegeben ist die Halbwertsbreite der zentralen und höchsten von 5 Teillinien, die bei der angenommenen hexagonalen Struktur im Abstand von 41 Hz je nach Orientierung der Schicht zum Magnetfeld mehr oder weniger gut voneinander getrennt sind.

¹⁷Gemessen wurde das lange T_2 von 2150 ms mit der Spin-Echo-Methode nach Carr und Purcell [CP54, MG58], bei der die Dephasierung aufgrund makroskopischer Inhomogenitäten eliminiert wird.

zylindrischen Volumenprobe um etwa 12 ppm verschoben und besitzt aufgrund der Magnetisierung eine Breite von etwa 2 ppm. Bei Oberflächenexperimenten ist zu berücksichtigen, dass auch die Magnetisierung des Substrats Magnetfeldinhomogenitäten erzeugen kann. In [Sch97] wurde gezeigt, dass bei einem 1 mm dicken rechteckigen Kristall mit 1 cm Kantenlänge die so erzeugte relative Linienbreite Δ_{Susz}/f_0 für alle möglichen Orientierungen des Kristalls zum äußeren Magnetfeld kleiner als $0,15\chi$ ist, wobei $\chi = \mu_0 M_{Kristall}/B_0$ die Suszeptibilität des Kristalls ist. Da diese Suszeptibilitätseffekte eine sehr asymmetrische Linienform zur Folge haben, wurde als Maß für die Linienbreite der Frequenzbereich um das Linienmaximum gewählt, in dem die Hälfte der Linienfläche konzentriert ist. Für Iridium ist $\chi = 3,8 \cdot 10^{-5}$ [Wea76] und mit $f_0 = 23,3$ MHz ergibt sich $\Delta_{Susz} \leq 133$ Hz. Dieser Effekt ist demnach von derselben Größenordnung wie die oben erwähnte Dipol-Dipol-Breite. Da für ein natürliches Isotopengemisch beide Effekte einen Beitrag ≤ 135 Hz zur Linienbreite liefern und da sich diese Beiträge maximal addieren, kann davon ausgegangen werden, dass für eine Oberflächenschicht Xenon $\Delta < 270$ Hz gilt.

2.6 Resonanzverschiebung

Die Resonanzfrequenz eines Spinensembles ist gegeben durch das gyromagnetische Verhältnis der Kerne γ und das Magnetfeld am Kernort: $\omega_0 = -\gamma B$. Letzteres ist in diamagnetischen Molekülen und Festkörpern und auch in paramagnetischen Metallen im Wesentlichen gleich dem von außen angelegten Feld B_0 . Durch das äußere Feld in der Elektronenhülle induzierte Ströme sowie die Magnetisierung der Leitungselektronen in Metallen führen allerdings zu kleinen Zusatzfeldern und verschieben so die Resonanzfrequenz. Ersteres bezeichnet man als chemische Verschiebung, letzteres als Knight-Shift. Die Zusatzfelder sind jeweils proportional zu B_0 , bewirken also eine relative Verschiebung der Form

$$\omega_0 = -\gamma B_0(1 - \sigma) . \quad (2.66)$$

Daneben gibt es noch weitere Effekte, die zu einer Resonanzverschiebung oder einer Aufspaltung der Resonanzlinie führen können. Als Beispiele seien die Dipol-Dipol-Kopplung und die indirekt über die Elektronenhülle vermittelte Kopplung benachbarter Kernspins genannt. Auf diese Effekte soll hier aber nicht weiter eingegangen werden.

2.6.1 Chemische Verschiebung

Der Gesamthamiltonoperator eines Systems aus N Kernspins und n Elektronen in einem äußeren Magnetfeld B_0 lautet [Ram52, Abr61]

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^n \left(\vec{p}_k + \frac{e}{2} (\vec{B}_0 \times \vec{r}_k) + \frac{e\mu_0}{4\pi} \sum_{q=1}^N \frac{\vec{\mu}_q \times \vec{r}_{qk}}{r_{qk}^3} \right)^2 \\
 & + 2\mu_B \vec{S} \vec{B}_0 + \frac{2\mu_B \mu_0}{4\pi} \sum_{k,q} \vec{s}_k \operatorname{rot} \frac{\vec{\mu}_q \times \vec{r}_{qk}}{r_{qk}^3} + V .
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

\vec{r}_k sind die Koordinaten, \vec{p}_k die Impulse, \vec{s}_k die einzelnen Spins und \vec{S} der Gesamtspin der Elektronen, \vec{r}_{qk} die Relativkoordinaten zwischen Kernen und Elektronen und V das elektrische Potential. Für die chemische Verschiebung sind in einer störungstheoretischen Betrachtung jene Terme verantwortlich, in denen sowohl die magnetischen Kernmomente μ_q als auch das äußere Feld B_0 linear vorkommen. In erster Ordnung Störungstheorie erhält man so den diamagnetischen Anteil der Verschiebung (für den Kern $q = 0$):

$$\hbar \delta\omega_\delta = \vec{\mu}_0 \Sigma_\delta \vec{B}_0 . \tag{2.68}$$

Der Tensor Σ_δ lässt sich aufteilen in einen anisotropen Anteil Σ_δ^a und einen skalaren, isotropen Anteil $\Sigma_\delta^i = \sigma_\delta \delta_{q\tilde{q}}$:

$$\Sigma_{\delta,q\tilde{q}}^a = -\frac{\mu_0 e^2}{8\pi m} \left\langle 0, \lambda \left| \sum_k \left(\frac{q_k \tilde{q}_k}{r_k^3} - \frac{\delta_{q\tilde{q}}}{3r_k} \right) \right| 0, \lambda \right\rangle , \tag{2.69}$$

$$\sigma_\delta = \frac{\mu_0 e^2}{12\pi m} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{1}{r_k} \right| 0 \right\rangle . \tag{2.70}$$

Dabei sind $q_k, \tilde{q}_k \in (x_k, y_k, z_k)$ mit $r_k = \sqrt{x_k^2 + y_k^2 + z_k^2}$ die Koordinaten des k -ten Elektrons. $|0, \lambda\rangle$ ist die Grundzustandswellenfunktion des Systems, wobei λ die Orientierung zum äußeren Magnetfeld wiedergibt, die wiederum für den isotropen Anteil irrelevant ist. In zweiter Ordnung Störungstheorie erhält man Produkte der Einzelterme in Gleichung 2.67, von denen mehrere bilinear in μ_q und B_0 sind. Davon liefert jedoch nur einer einen von null verschiedenen Beitrag, aus dem der paramagnetische Anteil der chemischen Verschiebung folgt:

$$\hbar \delta\omega_\pi = \vec{\mu}_0 \Sigma_\pi \vec{B}_0 . \tag{2.71}$$

Auch Σ_π besteht aus einem anisotropen Σ_π^a und einem skalaren, isotropen Anteil $\Sigma_\pi^i = \sigma_\pi \delta_{q\bar{q}}$:

$$\Sigma_{\pi, q\bar{q}}^a = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{2\pi} \sum_k \left\langle 0, \lambda \left| L_p C \frac{l_{k,q}}{r_k^3} - \frac{\vec{L} C \vec{l}_k}{3r_k^3} \right| 0, \lambda \right\rangle + \text{c. c.}, \quad (2.72)$$

$$\sigma_\pi = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{6\pi} \sum_k \left\langle 0 \left| \frac{\vec{L} C \vec{l}_k + \vec{l}_k C \vec{L}}{r_k^3} \right| 0 \right\rangle, \quad (2.73)$$

$$C := \sum_{n \neq 0} \frac{|n\rangle \langle n|}{E_0 - E_n}.$$

\vec{L} ist der Gesamtbahndrehimpuls der Elektronen. In Flüssigkeiten und Gasen wird der anisotrope Anteil herausgemittelt, so dass die chemische Verschiebung nur noch den isotropen Anteil enthält. Dann gilt

$$\omega_0 = -\gamma B_0 (1 - \sigma_\delta - \sigma_\pi). \quad (2.74)$$

Im polykristallinen Festkörper sollte sich der anisotrope Anteil als zusätzliche Linienbreite bemerkbar machen. Da die Linienbreite des Xenonfestkörpers von etwa 300 Hz vollständig auf die Dipol-Dipol-Kopplung der Kernspins zurückzuführen ist [YN63], kann davon ausgegangen werden, dass der anisotrope Anteil der chemischen Verschiebung hier wesentlich kleiner ist als der isotrope. In einer Oberflächenschicht ist die dreidimensionale Symmetrie des Kristalls gebrochen, so dass hier durchaus mit einem deutlichen anisotropen Anteil an der Verschiebung zu rechnen ist. In [RLM⁺91] wird die etwa 40 ppm breite Linie von auf 1,2-Benzanthracen adsorbiertem ^{129}Xe auf die Anisotropie der chemischen Verschiebung zurückgeführt. In den anisotropen Höhlen von Clathraten „adsorbiertes“ Xenon zeigt sogar anisotrope Verschiebungen bis zu 170 ppm [DBD91]. Eine eventuelle Anisotropie der chemischen Verschiebung auf der Einkristalloberfläche kann in Abhängigkeit von der Orientierung der Oberfläche zum äußeren Feld beobachtet werden. Es ist jedoch zu beachten, dass auch die Suszeptibilität des Kristalls zu einer orientierungsabhängigen Resonanzverschiebung von der Größenordnung der Suszeptibilitäts-Linienbreite (siehe Abschnitt 2.5) führt [Sch97].

Σ_δ und Σ_π sind in der Regel von der gleichen Größenordnung und kompensieren sich dadurch teilweise. Deshalb ist es nicht ausreichend, nur einen der beiden Terme zu ermitteln. Zur Berechnung von Σ_δ benötigt man nur die Grundzu-

standswellenfunktion, die für ^{129}Xe auf einer Oberfläche im Prinzip aus den bereits erwähnten Dichtefunktionalrechnungen (siehe Abschnitt 2.4.1) zugänglich wäre. Für Σ_π benötigt man dagegen auch die angeregten Zustände (zumindest jene mit $E_n \approx E_0$), wodurch eine Berechnung wesentlich aufwendiger würde. Deshalb soll hier nur eine Abschätzung für die auf einer Oberfläche zu erwartende chemische Verschiebung wiedergegeben werden [Hof98]:

Σ_δ und Σ_π beschreiben die Resonanzverschiebung gegenüber dem nackten Kern. Experimentell zugänglich ist aber immer nur die relative Verschiebung zwischen Kernen mit unterschiedlicher elektronischer Umgebung. Bei ^{129}Xe wird die chemische Verschiebung üblicherweise relativ zur Resonanzfrequenz des stark verdünnten Xenongases angegeben. Die chemische Verschiebung im Xenongas und im Xenonfestkörper ist proportional zur Dichte [BC66, LFH66, CN72, JJC73]. Das stark verdünnte Gas entspricht somit in etwa dem freien Atom. Im Festkörper nimmt die Verschiebung mit sinkender Temperatur aufgrund der steigenden Dichte zu. Umgerechnet auf den Atomabstand c im dichtgepackten kubisch flächenzentrierten Xenonkristall beträgt die chemische Verschiebung

$$\sigma \approx 3,33 \cdot 10^4 \text{ ppm} \frac{\text{\AA}^3}{c^3} - 70 \text{ ppm} . \quad (2.75)$$

Bei 80 K beträgt der Atomabstand $c = 4,4 \text{ \AA}$ und die Verschiebung $\sigma \approx 320 \text{ ppm}$. Geht man davon aus, dass von den zwölf nächsten Nachbarn im Festkörper jeder mit $1/12$ zu dieser Verschiebung beiträgt¹⁸, so ergibt sich aus Gleichung 2.75 pro Nachbaratom

$$\sigma_{\text{Nachbar}} \approx 2,77 \cdot 10^3 \text{ ppm} \frac{\text{\AA}^3}{c^3} - 6 \text{ ppm} . \quad (2.76)$$

An der Oberfläche des Festkörpers ist die Koordinationszahl auf neun reduziert, so dass hier mit $c = 4,4 \text{ \AA}$ nur noch eine Verschiebung von 240 ppm zu erwarten ist. In einer einatomaren dichtgepackten Schicht besitzt ein Xenonatom sechs Nachbarn. Eine solche hexagonale Überstruktur wurde beispielsweise auf der Platin(111)-Oberfläche beobachtet, der Atomabstand beträgt dort $c = 4,8 \text{ \AA}$ [Sch90]. Daraus ergibt sich $\sigma \approx 115 \text{ ppm}$, wobei allerdings noch nicht berücksichtigt ist, dass auch die Wechselwirkung mit dem Substrat zur chemischen Verschiebung beiträgt. Bei physisorbiertem ^{129}Xe wurden chemische Verschiebungen in einem Bereich von -40 bis +350 ppm beobachtet [PG95]. Darüberhinaus ist

¹⁸Bei Experimenten mit Xenon in den Höhlen eines Zeolithen zeigt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der Xenonotope in der Höhle und der chemischen Verschiebung [CRM⁺91].

auf Metalloberflächen (also auch auf Platin) mit einer noch deutlich größeren Knight-Shift zu rechnen (siehe Abschnitt 2.6.2).

Pro Atom hat man bei $c = 4,8 \text{ \AA}$ eine Verschiebung von etwa 20 ppm. Eine Lücke in der dichtgepackten Struktur würde demnach die Resonanzfrequenz der benachbarten Kerne bei einer Lamorfrequenz von 23,3 MHz um etwa 470 Hz zur Gasresonanz hin verschieben. Bei der nach Abschnitt 2.5 zu erwartenden Linienbreite von bis zu 270 Hz müsste demnach die Resonanzlinie mit Lücke von der Linie ohne Lücke zu trennen sein. Das gleiche gilt für Atome mit zwei, drei oder mehr Lücken in ihrer direkten Nachbarschaft. Sollte sich allerdings herausstellen, dass die 270 Hz zu niedrig und/oder die 20 ppm zu hoch angesetzt ist, so kann die chemische Verschiebung über eine Verteilung von Lücken in der hexagonalen Schicht zu einer Linienbreite von über 1 kHz führen, und auch wenn die einzelnen Linien aufgelöst werden können, ist trotzdem das Gesamtsignal auf diese verteilt, so dass jede einzelne Linie ein entsprechend kleineres Signal liefert. Bei genügend schneller Diffusion der Lücken ist aber auch hier mit *Motional Narrowing* zu rechnen, so dass die einzelnen Linien wieder zu einer verschmelzen, deren chemische Verschiebung der mittleren Anzahl an Lücken in der Nachbarschaft eines Xenonatoms entspricht.

Bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage bilden die adsorbierten Xenon- atome Inseln, die oberhalb einer Schmelztemperatur von etwa 100 K in eine zweidimensionale Flüssigkeit und oberhalb einer kritischen Temperatur von etwa 120 K in ein zweidimensionales Gas übergehen [Sch90]. Aufgrund der Abstandsabhängigkeit ist in diesem Oberflächengas mit einer Bedeckungsabhängigkeit der chemischen Verschiebung zu rechnen. In der flüssigen und in der festen Phase ist dagegen keine Abhängigkeit des Atomabstands und damit auch keine Abhängigkeit der Verschiebung von der Bedeckung zu erwarten.

2.6.2 Knight-Shift

In Metallen führt die Wechselwirkung des Kernmoments mit den Momenten der Leitungselektronen nicht nur zu der bereits in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Korringa-Relaxation, sondern auch zu einer Resonanzverschiebung, der sogenannten Knight-Shift. In erster Ordnung Störungstheorie ist der Beitrag dieser Kopplung

$$\hbar \delta\omega = \left\langle \phi_k \left| \sum_k -\gamma_I \hbar \vec{I} \vec{B}_k \right| \phi_k \right\rangle . \quad (2.77)$$

Dabei ist $\hbar\vec{I}$ das Kernmoment und \vec{B}_k das Feld des k -ten Elektrons am Ort des Kerns entsprechend der Gleichung 2.44. Die Summe geht über alle ungepaarten Elektronen im Bereich der Fermikante. Berücksichtigt man wie bei der Korringa-Relaxation nur den letzten Term in Gleichung 2.44, der in der Regel den wesentliche Beitrag liefert und nimmt man an, dass alle Elektronen an der Fermikante die gleiche Wellenfunktion $\phi_k = \phi$ besitzen, so erhält man

$$\hbar\delta\omega = \frac{-\gamma_I\hbar\vec{I}\vec{B}_0}{\hbar\omega_0} \frac{2}{3}V\chi|\phi(r=0)|^2. \quad (2.78)$$

Dabei wurde benutzt, dass das Gesamtmoment der Leitungselektronen $2\mu_B\sum_k\vec{s}_k = -V\chi\vec{B}_0/\mu_0$ beträgt. χ ist die Pauli-Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen und V das Volumen der Probe. Die Knight-Shift der Resonanzfrequenz beträgt somit

$$K = \frac{\delta\omega}{\omega_0} = \frac{2}{3}V\chi|\phi(r=0)|^2. \quad (2.79)$$

Die scheinbare Abhängigkeit vom Probenvolumen lässt sich eliminieren, wenn man statt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einzelnen Elektrons $|\phi(r=0)|^2$ die Leitungselektronendichte am Kernort $|\psi(r=0)|^2 = N|\phi(r=0)|^2$ verwendet. N ist die Zahl der Leitungselektronen. Es folgt

$$K = \frac{2}{3}\chi\frac{|\psi(r=0)|^2}{n}. \quad (2.80)$$

$n = N/V$ ist die mittlere Dichte der Leitungselektronen. Zwischen der Korringa-Relaxation aus Abschnitt 2.4.1 und der Knight-Shift besteht ein einfacher Zusammenhang, der als Korringa-Relation bezeichnet wird:

$$T_1 K^2 = \frac{\chi^2 V^2}{\pi\mu_0^2\gamma_e^2\gamma_I^2\hbar^3\rho(E_F)k_B T}. \quad (2.81)$$

In der Näherung voneinander unabhängiger Elektronen ist die Pauli-Spinsuszeptibilität gegeben durch [Abr61]

$$\chi = \frac{\mu_0\gamma_e^2\hbar^2\rho(E_F)}{2V}. \quad (2.82)$$

Damit wird aus der Korringa-Relation

$$T_1 K^2 = \frac{\hbar}{4\pi k_B T} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_I}\right)^2. \quad (2.83)$$

In Tabelle 2.1 sind die mit Gleichung 2.83 ermittelten Werte für K zusammengefasst, die sich aus den Dichtefunktionalrechnungen von W. Mannstadt [Man00] für Xenon, adsorbiert auf unterschiedlichen Metallen, ergeben. Sie sind um etwa eine Größenordnung größer als typische chemische Verschiebungen von adsorbiertem ^{129}Xe (siehe Abschnitt 2.6.1). Nach Gleichung 2.83 sollte bei den Experimenten von [BPK⁺95], bei denen ^{129}Xe auf Platinclustern in den Höhlen eines Zeolithen gemessen wurde (siehe Abschnitt 2.4.1), bei einer Relaxationszeit von 14 ms bei 100 K die Knight-Shift $K = 1600$ ppm betragen. Gemessen wurde dagegen eine Verschiebung von 1200 ppm (siehe Abbildung 2.4). Verglichen mit dem einfachen Modell, das Gleichung 2.83 zugrunde liegt, stimmen Theorie und Experiment allerdings gut überein. Neben den s-Elektronen an der Fermikante können nämlich auch Elektronen tiefer liegender Schalen aufgrund einer Mischung von s- und d-Wellenfunktionen sowohl zur Knight-Shift¹⁹ als auch zur Korringa-Relaxation beitragen und auch der Beitrag der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen Kern- und Elektronenspins (die ersten drei Terme in Gleichung 2.44) ist nicht immer zu vernachlässigen [YJ64, Kli96]. Daneben ist die Näherung voneinander unabhängiger Elektronen in Gleichung 2.82 eine weitere mögliche Ursache für Abweichungen zwischen Experiment und Theorie. Der Beitrag der chemischen Verschiebung wird dagegen zu vernachlässigen sein. Eine ausführliche Darstellung der NMR in Metallen findet sich z.B. in [KB00].

¹⁹Der Beitrag tiefer liegender Schalen zur Knight-Shift und zur Korringa-Relaxation wird auch als *Core-Polarization* bezeichnet. Er ist im Volumen von Übergangsmetallen von der gleichen Größenordnung oder größer als der Beitrag der s-Elektronen an der Fermikante. Dadurch werden in einigen Metallen (z.B. bei ^{195}Pt - und ^{105}Pd -NMR [KB00]) sogar negative Knight-Shifts gemessen.

Kapitel 3

Apparativer Aufbau

Die Apparatur zur Untersuchung von Einkristalloberflächen mittels NMR-Spektroskopie besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: einem Aufbau zur Produktion von höchst kernspinpolarisiertem ^{129}Xe , einem NMR-Spektrometer und einer Analysekammer, in welcher die Oberfläche unter UHV-Bedingungen präpariert, charakterisiert und mittels NMR untersucht werden soll. In den Abschnitten 3.1 bis 3.3 werden diese Komponenten jeweils einzeln beschrieben. Abschnitt 3.4 befasst sich dann mit der NMR-Messregion der Analysekammer, über welche die drei Teile zu einer Apparatur verbunden sind.

3.1 Hyperpolarisiertes ^{129}Xe

In Abbildung 3.1 ist der Aufbau zur Produktion von hyperpolarisiertem (höchst kernspinpolarisiertem) ^{129}Xe schematisch dargestellt.

3.1.1 Das Lasersystem

Die für die Oberflächen-NMR notwendige hohe Kernspinpolarisation des ^{129}Xe erhält man mittels optischen Pumpens an einem Gemisch aus Rb, Xe und N_2 (siehe Abschnitt 2.2). Das hierfür benötigte zirkular polarisierte Licht der Wellenlänge 795 nm wird von einem Titan-Saphir-Laser Model-3900S der Firma Spectra Physics erzeugt, welcher wiederum selbst von einem Argon-Ionen-Laser BeamLok-2080-15S (ebenfalls von Spectra Physics) optisch gepumpt wird. Ein $\lambda/4$ -Plättchen wandelt das linear polarisierte Licht des Lasers in zirkular polarisiertes um, und ein Linsensystem aus Zerstreungs- und Sammellinse weitet den

Strahl so weit auf, dass (mit Ausnahme der Gaszuleitung) die gesamte Glasküvette der Polarisationsapparatur (siehe Abschnitt 3.1.2) ausgeleuchtet wird. Es hat sich gezeigt, dass erst diese vollständige Ausleuchtung der Glasküvette höchste Polarisationsgrade ergibt. Mit einem älteren, ähnlichen Aufbau konnten so Polarisationsgrade bis 70 % erreicht werden [Rut98, RHS⁺99]. Mit dem aktuellen Aufbau sind es stabil 35 bis 40 %.

3.1.2 Die Polarisationsapparatur

Polarisiert wird das Xenon in einer zylindrischen Glasküvette mit 18 mm Innenlänge und 23 mm Innendurchmesser. Diese ist mit einem System aus drei Viton-O-Ring-gedichteten Glasventilen fest verschmolzen, welches die Küvette auf der einen Seite mit dem Gaseinlass und auf der anderen zur Entnahme des polarisierten Xenons wahlweise mit einer gläsernen Transferzelle oder einem 6 m langen Transferschlauch aus Per-Flour-Alcoxy (PFA), einem Teflonderivat, verbindet (Abbildung 3.2). Das gläserne Ventilsystem ist sowohl mit der Transferseite als auch mit dem Gaseinlass über eigens konstruierte O-Ring-gedichtete kupferne

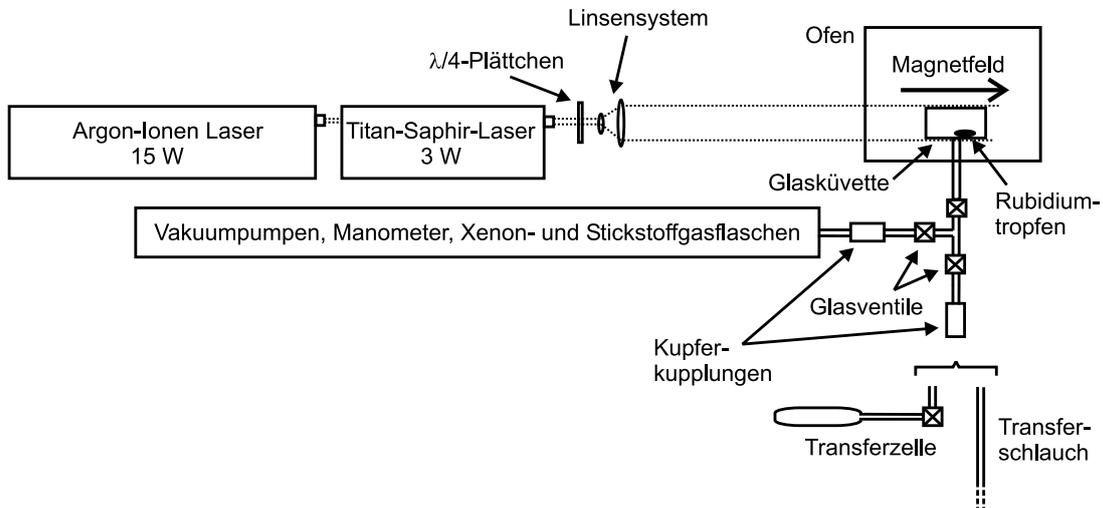


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus zur optischen Pumpung von Rubidium/ ^{129}Xe . Das linear polarisierte Licht des Titan-Saphir-Lasers wird von einem $\lambda/4$ -Plättchen zirkular polarisiert und mit einem Linsensystem an den Durchmesser der Glasküvette angepasst. Diese ist eingebunden in eine Apparatur zur Handhabung der Gase und befindet sich in einem Ofen in einem Magnetfeld von etwa 1 mT.

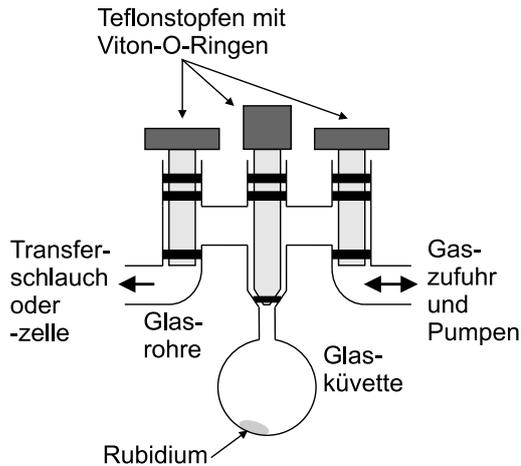


Abbildung 3.2: Die Glasküvette für das optische Pumpen ist mit dem System aus drei Glasventilen fest verschmolzen. Um den Tropfen Rubidium unter Schutzgasatmosphäre einzufüllen, wird zuvor der mittlere Teflonstopfen entfernt und anschließend noch unter Schutzgas wieder hineingeschraubt.

Quetschkupplungen verbunden. Um die Küvette unter Schutzgasatmosphäre mit einem Tropfen Rubidium zu befüllen, muss das Ventilsystem als Ganzes von der Apparatur getrennt werden. Dieses kompakte System verhindert im Gegensatz zum vorherigen Aufbau [Sch97, Rut98] aus einzelnen über Glasrohre verbundenen PFA-Ventilen, bei dem das Rubidium wegen Oxidation in der Regel nach wenigen Wochen ausgetauscht werden musste, weitgehend das Eindringen von Luftsauerstoff in die Küvette. Die Oxidation des Rubidiums ist damit soweit unterbunden, dass auch nach einem halben Jahr noch keine Veränderung beim optischen Pumpen festzustellen ist.

Die Küvette befindet sich in einem Ofen, im Mittelpunkt eines Helmholtz-Spulenpaares. Mit dem Ofen wird bei Temperaturen zwischen 90 und 130°C ein Rubidiumdampfdruck in der Größenordnung von 10^{-5} mbar erzeugt. Die Spulen erzeugen bei einer Stromstärke von 1,6 A ein Haltefeld von etwa 1 mT.

Als Gaseinlass dient eine Vakuumapparatur aus VA-Stahlrohren, die mit einer Öldiffusions- und bei größeren Gasmengen mit einer Drehschieberpumpe evakuiert werden kann. Zur Messung von Drücken bis 100 mbar bei einer Genauigkeit von etwa 0,1 mbar dient ein Kapazitätsmanometer vom Typ Barocel 600AB Trans 100MB der Firma Edwards. Mit einem weiteren einfachen Manometer lassen sich Drücke bis 1 bar auf etwa 10 mbar genau messen. An die Vakuumapparatur sind eine Hochdruckflasche mit 99,999 % reinem Stickstoff und eine mit 99,998 % reinem Xenon jeweils über einen Druckminderer, ein Dosierventil und eine ca. 0,5 m lange Zuleitung angeschlossen. Bei den hier beschriebenen Experimenten wurden jeweils 5 bis 10 mbar Xenon mit Stickstoff zu einem Gesamtdruck von 100 mbar aufgefüllt. Da in den dünnen Zuleitungen die Vermischung der Gase

mehrere Stunden dauern kann, erfolgt die Befüllung der Küvette so, dass zuerst das Xenon eingefüllt, dann die Küvette verschlossen, der Gaseinlass evakuiert und mit 100 mbar Stickstoff befüllt und schliesslich die Küvette kurz wieder geöffnet wird.

3.2 Kernspinresonanzspektrometer

Das für die NMR-Experimente verwandte Spektrometer ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Seine wesentlichen Bestandteile werden im Folgenden genauer beschrieben.

3.2.1 Der Magnet

Herzstück des Spektrometers ist ein Elektromagnet der Firma Varian vom Typ V-7405-15-INCH, ehemals Teil eines NMR-Spektrometers vom Typ XL 100, welcher bei einem Spulendurchmesser von 90 cm, einem Polschuhdurchmesser von 40 cm und einem Polschuhabstand von 3,88 cm (abzüglich Shimspulen und Verkleidung: 3,3 cm) ein Feld von bis zu 2,4 T liefert. Die in dieser Arbeit beschriebenen Xenon-NMR-Experimente wurden alle bei einem Feld von ca. 1,98 T durchgeführt, da hier die Resonanzfrequenz von ^{129}Xe mit ca. 23,275 MHz gerade in einen Bereich fällt, in dem der Messrechner (siehe Abschnitt 3.2.3) keine störenden Signale abstrahlt. Mit Hilfe der Shimspulen lässt sich eine derartige Homogenität des Felds erreichen, dass die Resonanzlinie von ^{23}Na (23,275 MHz bei ca. 2,07 T) in einer wässrigen NaCl-Lösung in einem Probenröhrchen mit 8 mm Innendurchmesser schmaler als 25 Hz wird.

3.2.2 Der Messkopf

Der Messkopf ist eine Eigenkonstruktion: Die NMR-Spule mit 10 Windungen und einer Länge von ca. 2 cm umschließt den Glasfinger der Ultrahochvakuumkammer (siehe Abschnitte 3.3 und 3.4). Sie ist Teil eines Schwingkreises, der bei 23,275 MHz auf eine Impedanz von 50 Ω abgeglichen und somit dem Wellenwiderstand der Signalleitungen angepasst ist. Um einen Abgleich im Magneten zu ermöglichen, ist der Schwingkreis bei diesem Messkopf durch ein zusätzliches Kabel in zwei Teile getrennt, von denen einer außerhalb des Magneten liegt und somit zugänglich bleibt (vergleiche [Sta97]).

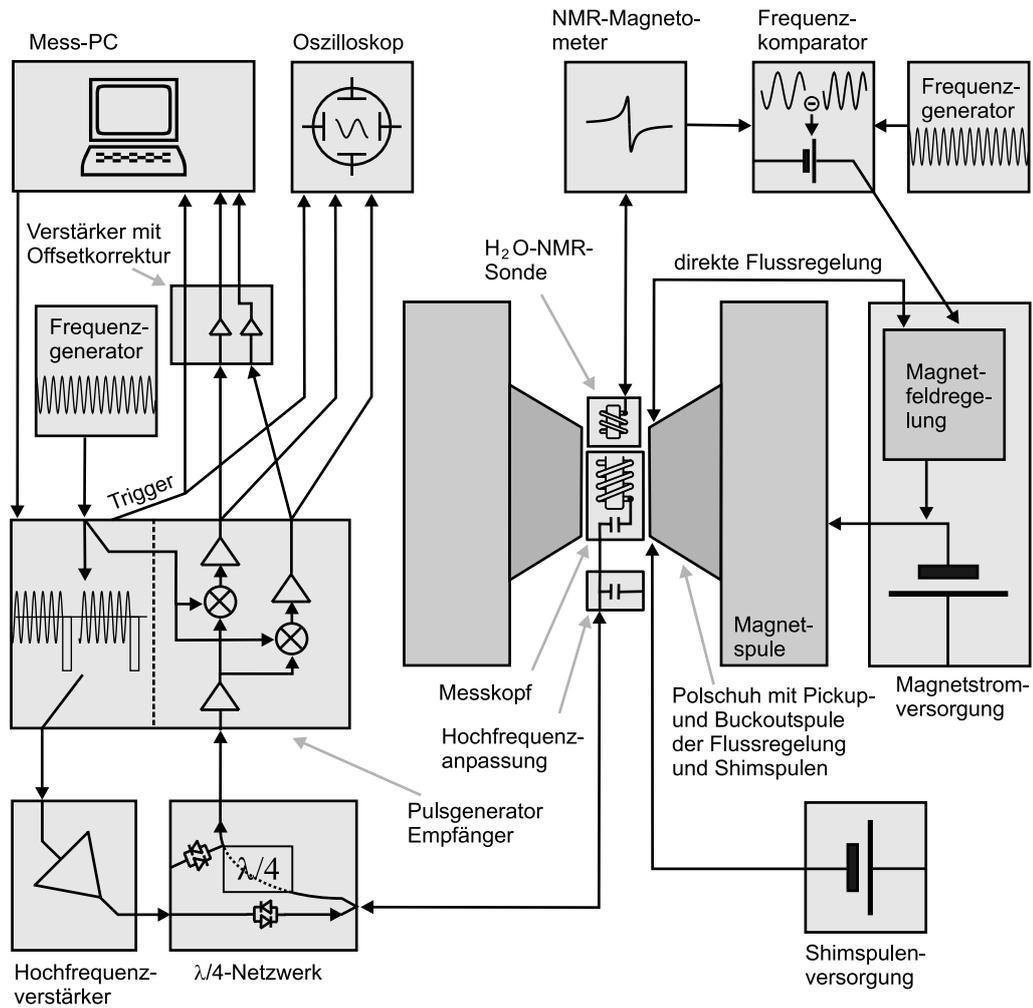


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Kernspinresonanzspektrometers. Im Magneten befindet sich der Messkopf mit der Hochfrequenzspule. Dieser ist über ein $\lambda/4$ -Netzwerk sowohl mit dem Sende- als auch mit dem Empfangskanal verbunden.

Ein zweiter, einteiliger Messkopf [Mei96], der unabhängig von der Vakuumkammer im Magneten platziert und in dessen Spule die Transferzelle (siehe Abschnitt 3.1.2) gesteckt werden kann, dient zur Messung von Xenongas und damit auch zur Bestimmung des Polarisationsgrads von ^{129}Xe durch Vergleich mit unpolarisiertem, d.h. ausschließlich durch das Magnetfeld thermisch polarisiertem, ^{129}Xe .

3.2.3 Die Hochfrequenzelektronik

In dem Gerät NMR 8-32 der Firma U-Soft ist der Pulsgenerator zusammen mit dem Empfänger für das NMR-Signal untergebracht. Die Pulse werden von einem extern zugeführten Hochfrequenzsignal im Bereich zwischen 23 und 27 MHz abgeleitet. Die in dieser Arbeit verwandten 23,275 MHz entstammen einem Frequenzgenerator der Firma Hewlett-Packard vom Typ 8648A. Das Programm, das den Pulsgenerator steuert, wird von einem PC generiert und dann über eine serielle Schnittstelle übertragen.

An den Pulsgenerator schließt sich ein C-Klasse-Hochfrequenz-Röhrenverstärker der Firma Bruker vom Typ SXP an, der die Pulse auf etwa 70 W verstärkt¹. Über ein $\lambda/4$ -Netzwerk, das den Empfangs- vom Sendekanal trennt [Mei96], wird der Puls zum Messkopf übertragen.

Das Messsignal wird anschließend über den zweiten Pfad des Netzwerks zum Empfänger des NMR 8-32 übertragen. Dieser arbeitet nach dem Prinzip der Quadraturdetektion [FR81]: Das vorverstärkte Signal wird aufgeteilt, einmal mit der Referenzfrequenz, eben jenem Hochfrequenzsignal, von dem auch die Pulse abgeleitet werden, und einmal mit der um 90° phasenverschobenen Referenzfrequenz gemischt und von einem anschließenden Tiefpass gefiltert. Die so entstandenen zwei niederfrequenten Signale werden entweder direkt von einem Speicheroszilloskop der Firma Lecroy vom Typ 9310M oder von dem Messrechner, mit dem auch der Pulsgenerator programmiert wird, aufgenommen. Hierzu dient eine Messkarte vom Typ tr 1202 der Firma FAST. Da diese nicht wie das Oszilloskop selbst in der Lage ist einen Offset abzuziehen, ist der Messkarte ein Verstärker vorgeschaltet, der neben der Offset-Korrektur die Signale auch nochmal um einen Faktor zwei verstärkt. Der Vorteil des Messrechners gegenüber dem Oszilloskop besteht darin, dass auch bei einer schnellen Folge von Messungen (z.B. 1 Messung/10 ms) jede einzeln gespeichert werden kann (Die maximale Anzahl hängt hierbei von der gewählten Samplingrate ab, insgesamt stehen bei einem Bedarf von 16 bit pro Messwert maximal 2 MByte zur Verfügung). Demgegenüber ist das Oszilloskop komfortabler in der Handhabung.

Aus den zwei niederfrequenten Signalen lässt sich das Originalsignal vollständig und ohne Verlust im Signal zu Rausch Verhältnis rekonstruieren, während bei der Verwendung nur eines der beiden Signale die Information darüber verloren ginge,

¹Nominell besitzt der Verstärker eine maximale Ausgangsleistung von 1 kW, zur Zeit liefert er jedoch (wahrscheinlich aufgrund gealterter Röhren) nicht mehr als 100 W.

ob die Signalfrequenz größer oder kleiner als die Referenzfrequenz ist. Das Signal zu Rausch Verhältnis würde um einen Faktor $\sqrt{2}$ schlechter, da das Rauschen oberhalb und unterhalb der Referenzfrequenz überlagert würde.

3.3 Ultrahochvakuum-Oberflächenanalysekammer

Präparation und Charakterisierung der Oberfläche müssen genauso wie die NMR-Experimente im Ultrahochvakuum stattfinden [HG91]. Da in der laufenden Phase des Projekts erstmalig die Oberflächen-NMR-Methode entwickelt und die Machbarkeit von ^{129}Xe -NMR-Experimenten auf Einkristalloberflächen überhaupt demonstriert werden soll, beschränkt sich die in Abbildung 3.4 schematisch dargestellte Vakuumkammer auf die für diesen Zweck wesentlichen Bestandteile. Auf zusätzliche Oberflächenanalysemethoden wie die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED²), die Auger-Elektronenspektroskopie oder die Photoelektronenspektroskopie (UPS/XPS³), die standardmäßig in den meisten Analyse-kammern zur Verfügung stehen, wurde vorerst verzichtet, da sie erst benötigt werden, wenn die NMR-Methode soweit entwickelt ist, dass mit ihr konkrete oberflächenphysikalische Fragestellungen bearbeitet werden können.

3.3.1 Die Vakuumkammer

Der Rezipient aus VA-Stahl ist fahrbar auf den Schienen eines Haltegestells montiert. In Messposition befindet er sich zwischen den Spulen des Magneten direkt oberhalb der Polschuhe. Da der Magnet Temperaturen zwischen 150 und 200°C, wie sie zum Ausheizen der Vakuumkammer notwendig sind, nicht unbeschadet überstehen würde, wird die Kammer zum Ausheizen aus dem Magneten herausgefahren, so dass die Ausheizhaube um die Kammer herum neben dem Magneten montiert werden kann [Ger99]. Zusätzlich kann die Kammer in dieser Position abgesenkt werden, um den 1,60 m langen Manipulator herauszunehmen. Das wäre wegen der zu geringen Deckenhöhe des Raums sonst nicht möglich.

In der Kammer stehen eine Bayard-Alpert-Messröhre vom Typ GP 274 023 der Firma Granville-Phillips zur Druckmessung, ein Quadrupolmassenspektrometer

²*Low Energy Electron Diffraction*

³*Ultraviolet/X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

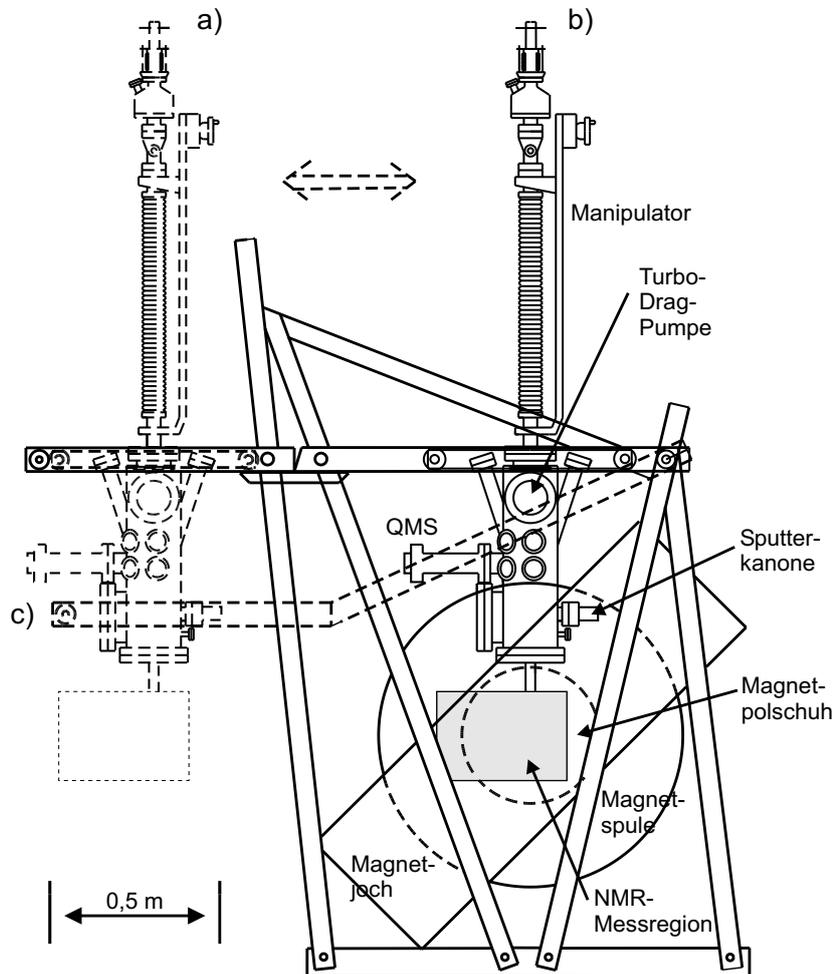


Abbildung 3.4: Die Vakuumkammer ist auf Schienen montiert und kann zum Ausheizen aus dem Magneten herausgefahren werden: a) Kammer in Ausheizposition b) Kammer in Messposition. Um den 1,60 m langen Manipulator herauszunehmen, kann das Haltegestell mit der Kammer abgesenkt werden (c).

vom Typ 100C der Firma UTI zur Restgasanalyse und zur Messung thermischer Desorptionsspektren und eine Sputterkanone vom Typ IQE 11/35 der Firma Specs zur Reinigung des Kristalls zur Verfügung.

Mit einer Turbo-Drag-Pumpe vom Typ TPU 180 H der Firma Pfeiffer wurde in der ausgeheizten Kammer mit angeschlossenen Glasfinger (siehe Abschnitt 3.4) ein Druck von knapp unter $1 \cdot 10^{-9}$ mbar, mit Flüssigstickstoff gekühltem Manipulator unter $9 \cdot 10^{-10}$, erreicht. Mit Flüssighelium gekühltem Mani-

pulator erhält man schon in der nicht ausgeheizten Kammer einen Druck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

3.3.2 Der Manipulator

Der Manipulator besteht aus einem VA-Stahlrohr, dass von einem ausgebohrten Kupferendstück abgeschlossen wird. Er besitzt einen z-Verschub mit einem Verfahrbereich von 60 cm. Eine differentiell gepumpte Drehdurchführung erlaubt zwar den Kristall beliebig zu drehen, die seitlich am Manipulatorkopf angebrachten Durchführungen für den Heizstrom und die Thermoelemente begrenzen den Drehbereich jedoch auf ca. 270° .

In Kapitel 5 werden sowohl Experimente mit Flüssigstickstoff- als auch solche mit Flüssigheliumkühlung vorgestellt. Für erstere wurde der Manipulator mit flüssigem Stickstoff befüllt. Später stand ein Heliumheber zur Verfügung, dessen ausheizbares und von der Heliumleitung trennbares Ausflussrohr fest im Manipulator montiert wird [Koc00]. Es endet ca. 5 mm oberhalb des Bodens des Kupferendstücks.

3.3.3 Der Probenhalter

Der Probenhalter ist in Abbildung 3.5 skizziert. Der Kristall ist in eine Schlinge aus 0,5 mm Molybdändraht eingeklemmt, deren Enden jeweils an einen 2,5 mm Wolframstab punktgeschweißt sind. Die Wolframstäbe wiederum sind in zwei Kupferbacken eingepresst, die miteinander und von denen eine mit dem kupfernen Endstück des Manipulators über Titanschrauben verbunden sind. Keramikunterlegscheiben unter den Schrauben und Saphirplättchen zwischen Kupferbacke und Manipulator sowie zwischen den Kupferbacken ermöglichen eine elektrische Isolation bei gleichzeitig gutem Wärmekontakt.

Geheizt wird der Kristall mittels Stromdurchflusses. Als Zuleitungen dienen 3 mm Kupferdrähte, die am Manipulator entlang verlegt und mit Titanschrauben an den Kupferbacken befestigt sind. Als Stromquellen stehen ein Netzteil NTN-1400-65 der Firma FUG und ein Netzteil EA-PS-6032-10 der Firma EA zur Verfügung. Die Dimensionierung von Zuleitungen und Durchführungen beschränkt den Heizstrom auf maximal 40 A. Bei Flüssigheliumkühlung lässt sich der Kristall damit aufgrund des niedrigen Restwiderstands der Molybdändrähte nur unzureichend heizen. Dieses Problem wurde bei den in dieser Arbeit be-

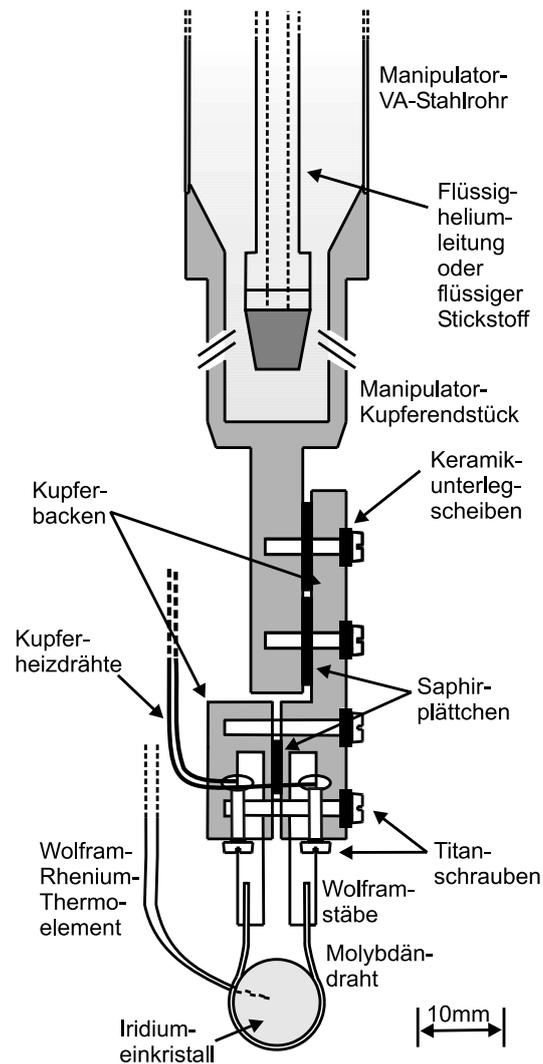


Abbildung 3.5: Der Probenhalter erlaubt es, den Kristall bei Flüssigstickstoff gekühltem Manipulator sowohl auf etwa 85 K (bei Flüssighelium gekühltem Manipulator auf etwa 45 K) zu kühlen als auch auf über 1000 K zu heizen.

beschriebenen Experimenten umgangen, indem zum Heizen gleichzeitig der Heliumfluss unterbrochen und Strom durch die Molybdändrähte geleitet wurden. Damit war es jedoch nicht möglich, den Kristall über einen konstanten oder geregelten Strom auf einer Temperatur zu halten. Lediglich der Heliumfluss bot eine grobe Einstellmöglichkeit für die Kristalltemperatur. Für zukünftige Experimente empfiehlt es sich, entweder andere Durchführungen und Zuleitungen, welche höhere Ströme ermöglichen, oder andere Haltedrähte mit höherem Restwiderstand zu verwenden.

Bei den Experimenten mit Stickstoffkühlung diente ein Wolfram-Rhenium-Thermoelementpaar zur Messung der Temperatur. Dessen Thermospannungen sind schon im unteren mit Stickstoffkühlung zugänglichen Temperaturbereich (siehe unten) so klein, dass die gemessene Temperatur um mehr als 10 K von der Kristalltemperatur abweichen kann. Andere Thermoelementpaare, die auch bei noch tieferen Temperaturen messbare Thermospannungen liefern, sind aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften nicht für den Einsatz in der Messregion eines NMR-Spektrometers geeignet, weshalb bei Heliumkühlung auf eine Temperaturmessung direkt am Kristall verzichtet wurde. Lediglich ein Nickel/Chrom-Nickel-Thermoelementpaar am oberen Ende der nicht mit dem Manipulator verschraubten Kupferbacke lieferte einen Anhaltspunkt zur Abschätzung der Kristalltemperatur. Der Erfolg zukünftiger Experimente wird wohl wesentlich davon abhängen, ob es gelingt, eine alternative Methode zur Temperaturmessung zu finden (siehe Abschnitt 6.3). Mit Stickstoffkühlung werden Temperaturen bis ca. 85 K erreicht. Unter zusätzlicher Verwendung von Heliumgas lässt sich die Temperatur auf ca. 75 K senken, indem Helium durch eine Kapillare zum Boden des Manipulators geleitet wird, von wo es in kleinen Bläschen wieder aufsteigt. Der Stickstoff verdampft in die Bläschen hinein und kühlt dadurch weiter ab [XJY93]. Anhand thermischer Desorptionsspektren von Xenon lässt sich die mit Flüssigheliumkühlung erreichte Temperatur auf ca. 45 K abschätzen [Koc00].

3.4 Ultrahochvakuum-Kernspinresonanzmessregion

Die Kernspinresonanzmessregion der Oberflächenanalysekammer (Abbildung 3.6) besteht aus einem Glasfinger, der über einen Glasmittelübergang und einen Standard CF-40-Flansch am Boden des Rezipienten befestigt ist, und dem Einlasssystem für polarisiertes Xenon. Sie ist mit Ausnahme der Glasmittelübergänge und Flansche vollständig aus Glas gefertigt und zu einer Apparatur verschmolzen und wird daher im Folgenden auch nur kurz als Glasapparatur bezeichnet. Die erste Version der Glasapparatur wurde vom Glasbläser des Fachbereichs gefertigt. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden mit dieser Apparatur durchgeführt. Eine zweite wurde von der Firma Louwers Glastechnik hergestellt. Dabei wurden die Ergebnisse der Experimente und die Erfahrungen mit der ersten Apparatur berücksichtigt. Sie wurde jedoch zu spät fertig gestellt, um noch in dieser

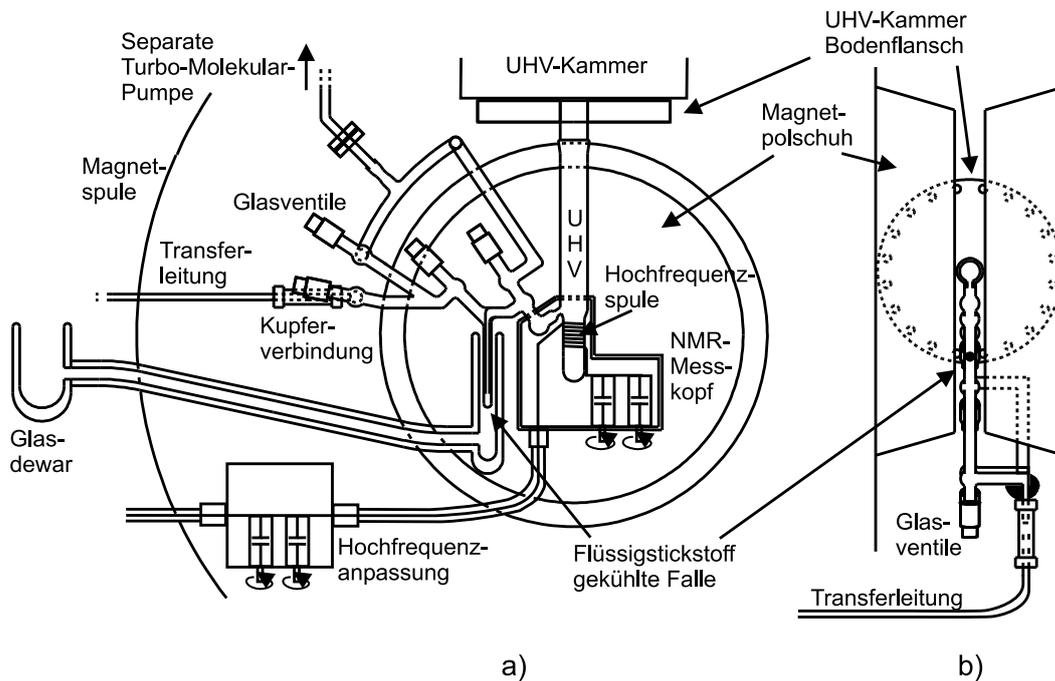


Abbildung 3.6: Das System aus Glasventilen mit einer Flüssigstickstoff gekühlten Falle dient dazu, polarisiertes Xenon zu speichern, von Stickstoff zu trennen und in den Glasfinger der Ultrahochvakuumkammer einzulassen, in welchem dann die NMR-Experimente durchgeführt werden. Die Zeichnung zeigt die Kernspinresonanzmessregion sowohl von der Seite (a) als auch von unten (b).

Arbeit Verwendung zu finden.

3.4.1 Der Glasfinger

Der Glasfinger hat bei beiden Apparaturen einen Innendurchmesser von 26 mm, der sich 20 cm unterhalb des Glasmetallübergangs auf 20 mm verengt. Direkt unterhalb der Verengung ist die Hochfrequenzspule des NMR-Messkopfs (siehe Abschnitt 3.2.2) um den Glasfinger gewickelt. Ist die Kammer in Messposition, so befindet sich der Glasfinger so zwischen den Polschuhen des Magneten, dass die Mitte der Hochfrequenzspule mit der Mitte der Polschuhe übereinstimmt. Zur Durchführung von NMR-Messungen an der Oberfläche wird der Manipulator so weit in den Glasfinger hineingefahren, dass sich der Kristall in der Hochfrequenzspule befindet.

3.4.2 Der Gaseinlass für polarisiertes Xenon

Bei der ersten Glasapparatur befindet sich die Gaseinlassöffnung für das polarisierte Xenon direkt oberhalb der Hochfrequenzspule. Das Gaseinlasssystem besteht aus insgesamt vier O-Ring-gedichteten Glasventilen der Firma Louwers Glas-technik, drei Zweiwege- und einem Dreiwegeventil, einer Kühlfalle, einem 6 mm Glasstutzen und einem Glasmittelübergang mit Standard CF-16-Flansch, über welchen die Glasapparatur an eine separate Turbo-Molekular-Pumpe vom Typ TMU 065 der Firma Pfeiffer angeschlossen ist. Die Glasventile sind untereinander, mit der Vakuumkammer und mit der separaten Pumpe so verbunden, dass jeweils mindestens zwei O-Ringe das Ultrahochvakuum in der Kammer von der Atmosphäre trennen. Zwischen diesen zwei O-Ringen wird jeweils mit der separaten Pumpe immer mindestens ein Feinvakuum gehalten. An den Glasstutzen ist über eine der O-Ring-gedichteten kupfernen Quetschkupplungen der von der Polarisationsapparatur kommende Transferschlauch angeschlossen (siehe Abschnitt 3.1.2).

3.4.3 Die Kühlfalle

In der Flüssigstickstoff gekühlten Kühlfalle wird das Xenon, das bei 77 K einen Dampfdruck von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mbar besitzt, aus dem von der Polarisationsapparatur transferierten Gasgemisch ausgefroren. Der Stickstoff, dessen Dampfdruck unter diesen Bedingungen 1 bar beträgt, wird über die separate Pumpe entfernt. Mit dieser Methode lässt sich der Stickstoffanteil mindestens um einen Faktor 400 reduzieren [Rut98, RHS⁺99]. Der Dewar, der die Kühlfalle mit Flüssigstickstoff versorgt, besteht aus zwei Gefäßen und einem Verbindungsrohr. Er wurde vom Glasbläser des Fachbereichs in einem Stück doppelwandig aus Glas gefertigt. Das schmalere der beiden Gefäße wird von unten über die Kühlfalle geschoben. Es befindet sich zwischen den Polschuhen des Magneten, wo es nicht direkt zugänglich ist. Deshalb wird der flüssige Stickstoff über das Verbindungsrohr vom zweiten Gefäß her zugeführt, das außerhalb der Polschuhe direkt befüllt werden kann.

Der Dampfdruck des Xenons kann dazu verwandt werden, Xenon mit einem Fluss von $5 \cdot 10^{14}$ Atomen/s in die Vakuumkammer einzulassen (siehe Abschnitt 4.2.1). Dieses Verfahren wird im Folgenden als **Niederdruckbelegung** bezeichnet. Alternativ kann die gesamte Kühlfallenbefüllung schlagartig aufgetaut und in die Vakuumkammer expandiert werden, indem der Dewar von der Kühlfalle ent-

fernt wird. Diese Methode wird im Folgenden als **Hochdruckbelegung** bezeichnet. Eine K ulfallenbef ullung aus einer mit 5 mbar Xenon und 95 mbar Stickstoff befulkten Küvette der Polarisationsapparatur liefert insgesamt ca. $1 \cdot 10^{18}$ Atome. Die longitudinale Relaxationszeit $T_{1_{Kühlfalle}}$, also die Lebensdauer der Polarisation in der Kühlfalle, beträgt ca. 22 min (siehe Abschnitt 4.2.2).

3.4.4 Die neue Glasapparatur

Die zweite Glasapparatur unterscheidet sich von der ersten in zwei wesentlichen Punkten. Erstens ist die Kühlfalle anders herum aufgebaut: Das enge innere Rohr mit einem Innendurchmesser von 2 mm dient nun zur Befüllung, während das äußere Rohr mit einem Innendurchmesser von 6 mm die Kühlfalle mit der Vakuumkammer verbindet, so dass das Xenon beim Einlass in die Kammer einen um etwa eine halbe Größenordnung kleineren Fließwiderstand erfährt, was im Fall der Niederdruckbelegung zu einem etwa eine halbe Größenordnung größeren Xenonfluss führen sollte. Zweitens befindet sich die Gaseinlass offnung im Glasfinger nun in der Mitte der Hochfrequenzspule. Die Zuleitung ist außen flach (insgesamt 4 mm) auf dem Glasfinger aufgebracht, damit im Inneren des Glasfingers kein Platz für den Kristall verloren geht. Das führt jedoch dazu, dass die über diese Zuleitung gewickelte Hochfrequenzspule eine leicht elliptische Form erhält. Mit dieser neuen Glasapparatur sollten auch mit Flüssighelium gekühltem Manipulator Experimente möglich werden, bei denen die Oberfläche während der NMR-Messung gleichzeitig einem kontinuierlichen Fluss polarisierter Xenonatome ausgesetzt wird (siehe Abschnitt 6.3).

Kapitel 4

Charakterisierung der Apparatur

4.1 Magnetfeldhomogenität

Der NMR-Messkopf an der Glasapparatur der UHV-Apparatur (siehe Abschnitt 3.2.2) wurde mittels NMR an ^{23}Na getestet. Das gyromagnetische Verhältnis von ^{23}Na ist nur um den Faktor 0.96 kleiner als das von ^{129}Xe , so dass Natrium bei geringfügig höherem Magnetfeld mit derselben Frequenz und somit auch mit derselben Elektronik gemessen werden kann wie Xenon. Als Probe wurde ein mit einer wässrigen NaCl-Lösung von $310 \text{ g}_{\text{NaCl}}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$ gefülltes Reagenzglas mit einem Innendurchmesser von 8 mm durch die oben offene (belüftete) Vakuumkammer in den Glasfinger hineingesteckt. Anhand des so gewonnenen NMR-Signals konnte der Magnet soweit geshimt werden, bis die Breite der ^{23}Na -Resonanzlinie nur noch etwa 23 Hz betrug.

4.2 Gaseinlass für polarisiertes Xenon

Im Folgenden werden Messungen vorgestellt, die durchgeführt wurden, um jene Eigenschaften der Glasapparatur zu ermitteln, die für die Durchführung und die Interpretation der in Abschnitt 5 vorgestellten Experimente notwendig waren bzw. sind. Dabei handelt es sich zum einen um den Xenongasfluss bei Niederdruckbelegung, aus dem sich auch der Xenonpartialdruck im Glasfinger ableiten lässt, und zum anderen um die Lebensdauer der ^{129}Xe -Kernspinpolarisation in der Kühlfalle.

4.2.1 Xenongasfluss

Um den Xenongasfluss aus der Kühlfalle der Glasapparatur in den Glasfinger, der sich aufgrund des Xenondampfdrucks einstellt, zu bestimmen, wurde die Kühlfalle aus der mit 10 mbar Xenon befüllten Transferzelle, das sind etwa $5 \cdot 10^{17}$ Atome, befüllt. Anschließend wurde das Ventil zum Glasfinger geöffnet und der Kammerdruck mit der Messröhre bzw. der Xenonpartialdruck mit dem Massenspektrometer gemessen. Abbildung 4.1 zeigt eine solche Massenspektrometermessung.

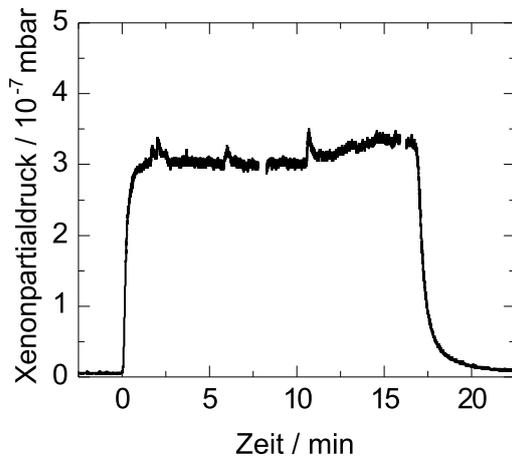


Abbildung 4.1: Mit dem Massenspektrometer aufgenommener Verlauf des Xenonpartialdrucks in der Vakuumkammer. Bei $t = 0$ wurde das Ventil zwischen der mit Flüssigstickstoff gekühlten und mit $5 \cdot 10^{17}$ Xenonatomen befüllten Kühlfalle und dem Glasfinger der Vakuumkammer geöffnet. Der Flüssigstickstoff gekühlte Manipulator befand sich bei dieser Messung im Glasfinger.

Der Xenonpartialdruck in der Kammer steigt zu Beginn der Messung steil an, bleibt über ca. 17 min sehr konstant bei etwa $3 \cdot 10^{-7}$ mbar, um dann, wenn das Xenon in der Kühlfalle aufgebraucht ist, wieder steil abzufallen. Die Spitzen im Massenspektrometersignal sind auf das Massenspektrometer selbst zurückzuführen, dessen Masseneinstellung langsam in einem kleinen Bereich über dem ^{129}Xe -Peak variierte. Die Lücken in der Messung sind darauf zurückzuführen, dass Massenspektrometer und Messröhre nicht gleichzeitig verwandt werden konnten und deshalb das Massenspektrometer zum Ablesen der Messröhre kurzzeitig abgeschaltet werden musste. Der Xenonpartialdruck wurde unter Berücksichtigung der erhöhten Sensitivität der Messröhre für das leicht zu ionisierende Xenon aus dem gemessenen Kammerdruck ermittelt. Da die Stoßrate der Atome aus dem Vakuum auf die Öffnung der Pumpe proportional ist zu $1/\sqrt{m_{\text{Atom}}}$, wird davon ausgegangen, dass für Xenon die Sauggeschwindigkeit der Turbo-Drag-Pumpe um den Faktor $\sqrt{m_{\text{N}_2}/m_{\text{Xe}}} \approx 1/2$ kleiner ist als die vom Hersteller angegebene Sauggeschwindigkeit für Stickstoff, also etwa $1/2 \cdot 180$ l/s. Damit ergibt sich aus dem Kammerdruck von $3 \cdot 10^{-7}$ mbar ein Xenongasfluss von $2,7 \cdot 10^{-5}$ mbar l/s

bzw. $7 \cdot 10^{14}$ Atome/s.

Teilt man die insgesamt eingesetzte Teilchenzahl durch die Zeit, über die das Xenon ausgeströmt ist, so erhält man einen Xenongasfluss von $5 \cdot 10^{14}$ Atomen/s. Diese Zahl stimmt im Wesentlichen mit dem oben ermittelten Wert überein. Die geringe Abweichung lässt sich damit erklären, dass entweder die oben angesetzte Sauggeschwindigkeit für Xenon oder die Korrektur des gemessenen Drucks wegen der erhöhten Sensitivität der Messröhre oder beides fehlerbehaftet ist. Aus diesem Grund soll im Folgenden von einem **Xenongasfluss von $5 \cdot 10^{14}$ Atomen/s bzw. $1,9 \cdot 10^{-5}$ mbar l/s** ausgegangen werden.

Aus den Abmessungen des Glasfingers lässt sich dessen Leitwert für molekularen Fluss bestimmen [Ard62, WAWJ00]:

$$L = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi R} \frac{r_{Gf}^3}{l_{Gf}} \sqrt{\frac{T}{M_{Xe}}}.$$

Dabei ist r_{Gf} der Radius und l_{Gf} die Länge des Glasfingers, T die Temperatur und M_{Xe} die molare Masse des Xenons sowie R die allgemeine Gaskonstante. Befindet sich der Kristall in der Hochfrequenzspule, so befindet sich der Manipulator im Glasfinger und reduziert damit den Leitwert desselbigen auf

$$L = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi R} \frac{(r_{Gf} + r_{Mp})(r_{Gf} - r_{Mp})^2}{l_{Gf}} \sqrt{\frac{T}{M_{Xe}}} \frac{1}{\Phi}.$$

Dabei ist r_{Mp} der Radius des Manipulators und Φ ein aus [WAWJ00] entnommener Geometriefaktor ($\Phi_{r_{Mp}/r_{Gf}=0,6} = 0,83$). Mit der Annahme, dass das Gas bereits wieder Zimmertemperatur angenommen hat, wenn es in den Glasfinger einströmt, erhält man einen Leitwert von 5,0 l/s für den leeren Glasfinger und 1,4 l/s, wenn sich der Manipulator im Glasfinger und der Kristall in der Hochfrequenzspule befinden. Demnach stellt sich mit dem Kristall in der Spule im unteren Teil des Glasfingers, also am Kristall, ein **Xenonpartialdruck von $1,4 \cdot 10^{-5}$ mbar** ein.

Obige Ergebnisse erhält man sowohl mit ungekühltem als auch mit Flüssigstickstoff gekühltem Manipulator. Bei Flüssighelium gekühltem Manipulator dagegen führt der Einlass von Xenon zu keinem messbaren Druckanstieg in der Vakuumkammer, was darauf zurückzuführen ist, dass der kalte Manipulator als Kryopumpe wirkt und das Xenon vollständig abfängt. Dieses zeigt sich auch daran, dass bei Niederdruckbelegung nur dann ein Xenon-NMR-Signal vom Kristall gemessen werden konnte, wenn sich der Kristall bei der Belegung direkt vor

der Einlassöffnung im Glasfinger befand und erst anschließend in die Hochfrequenzspule gefahren wurde. Bei Hochdruckbelegung erhält man bei Belegung in der Hochfrequenzspule nur etwa 17 % der Signalthöhe, die bei Belegung vor der Einlassöffnung gemessen wird. Unter der Annahme, dass während der Belegung kein Polarisationsverlust auftritt, ergibt sich aus dem Vergleich der gemessene Signalthöhe mit dem nach Gleichung 2.29 von der eingesetzten Xenonmenge zu erwartenden Signal, dass bei Belegung vor der Einlassöffnung ein Bruchteil von $f \approx 12$ % des eingelassenen Xenons auf den für die NMR zugänglichen Oberflächen (Vorder- und Rückseite des Kristalls und Haltedrähte) adsorbiert (siehe Abschnitt 5.2.1). Bei Belegung in der Hochfrequenzspule landen dagegen nur **2,1** % des eingesetzten Xenons auf den für die NMR zugänglichen Flächen (siehe Abschnitt 5.2.2). Das restliche Xenon sammelt sich auf jenen Flächen des Manipulators, die aufgrund der Heliumkühlung kälter als 60 K sind, so dass Multilagenwachstum möglich ist. Ein gleichmäßiger Xenonpartialdruck wird sich am Kristall demnach nicht einstellen. Vielmehr werden die Xenonatome nach dem Eintritt in den Glasfinger direkt oder nach nur wenigen Stößen mit den Wänden des Glasfingers entweder auf dem Kristall, auf der Halterung oder auf dem Manipulator adsorbieren und dort verbleiben.

In einem einfachen Modell adsorbieren die Xenonatome immer dann (Haftfaktor = 1) und nur dann auf dem Kristall, wenn sie diesen direkt treffen. Der Anteil des Gesamtflusses durch eine Blende (Einlassöffnung des Glasfingers) ϕ_{ges} in das Raumwinkelement $d\Omega$ beträgt [WAWJ00]

$$d\phi(\theta) = \frac{\phi_{ges}}{\pi} \cos(\theta) d\Omega . \quad (4.1)$$

Der auf dem Kristall adsorbierende Anteil des Flusses ist dann

$$f = \frac{\int d\phi(\theta)}{\phi_{ges}} = 2 \int_0^{\arctan(r/a)} \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta = \sin^2(\arctan(r/a)) , \quad (4.2)$$

wobei r der Radius des Kristalls und a der Abstand zwischen Einlassöffnung und Kristall ist. Bei einem Kristallradius von $r = 0,5$ cm und einem Abstand von $a = 1,2$ cm \pm 0,2 cm ergibt sich ein adsorbierter Anteil von $f = 15$ % \pm 5 %. Demnach ist schon dieses einfache Modell, dass weder die Reflexion an den Wänden des Glasfingers noch die mögliche Adsorption auf der Rückseite des Kristalls berücksichtigt, in der Lage, die Adsorption bei Flüssighelium gekühltem Manipulator hinreichend zu beschreiben. Daher kann bei Heliumkühlung immer

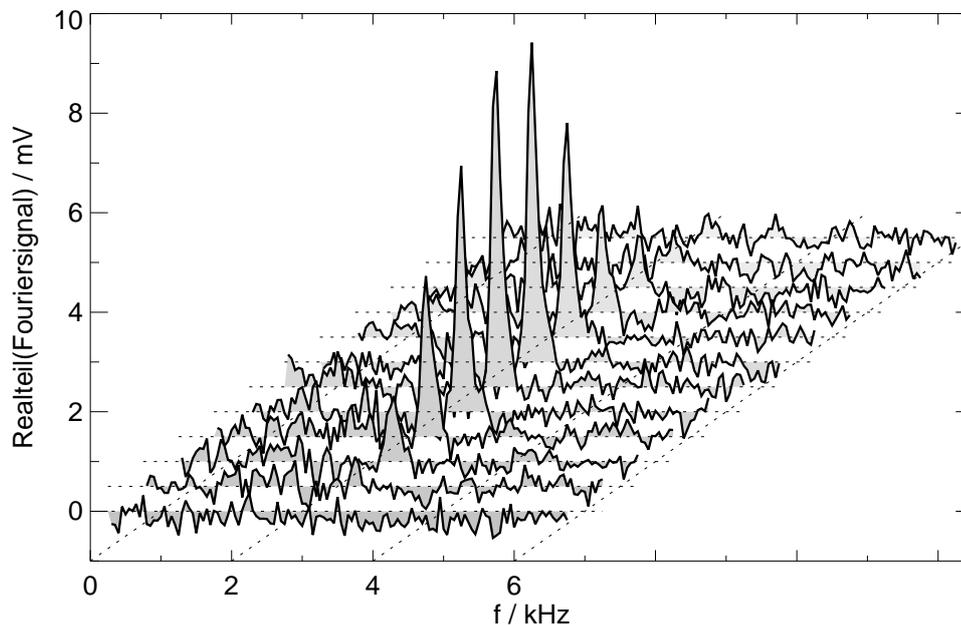


Abbildung 4.2: Folge von Xenongas-NMR-Spektren, aufgenommen im Abstand von 1 s in der mit 1 mbar Stickstoff gefluteten Vakuumkammer beim schnellen Auftauen der mit $1 \cdot 10^{18}$ Xenonatomen befüllten Kühlfalle durch Entfernen des Dewars bei geöffnetem Ventil zwischen Kühlfalle und Glasfinger.

von einer direkten Adsorption des ausströmenden Xenons ausgegangen werden. Der Xenonstrom ist dabei der gleiche wie bei Flüssigstickstoff gekühltem Manipulator, da dieser durch den Dampfdruck des Xenons in der Kühlfalle und den Leitwert des Gaseinlasses bestimmt wird. Geht man von einem bedeckungsunabhängigen, konstanten Haftfaktor aus, was nach [Sch90] beispielsweise für die Multilagenadsorption von Xenon auf Ru(001) unterhalb einer Bedeckung von 0,7 ML näherungsweise und oberhalb 0,7 ML sogar sehr gut erfüllt ist, so hat man bei Flüssighelium gekühltem Manipulator bei Niederdruckbelegung vor der Einlassöffnung eine **Adsorptionsrate von etwa $6 \cdot 10^{13}$ Atomen/s**.

4.2.2 Depolarisation in der Kühlfalle

Wird kondensiertes Xenon in der Flüssigstickstoff gekühlten Falle gelagert, so zerfällt die zuvor erzeugte Kernspinpolarisation (bzw. sinkt bis auf den dem Magnetfeld in der Kühlfalle entsprechenden Gleichgewichtswert bei 77 K, der in

der Größenordnung von 10^{-6} liegt und damit praktisch gleich null gesetzt werden kann) mit der Zeitkonstanten $T_{1,Kühlfalle}$. Um diese Depolarisationszeit zu bestimmen, wurde die mit $2 \cdot 10^{18}$ Xenonatomen befüllte Kühlfalle nach einer variablen Aufenthaltsdauer $t_{Kühlfalle}$ durch Entfernen des Dewars aufgetaut und das Xenon in den Glasfinger eingelassen, während gleichzeitig jede Sekunde ein Hochfrequenzpuls eingestrahlt und ein NMR-Spektrum aufgenommen wurden. Um die Aufenthaltsdauer des so erzeugten Gaspulses in der Hochfrequenzspule zu erhöhen, wurden für dieses Experiment die Vakuumpumpen abgestellt und die Vakuumkammer mit 1 mbar Stickstoff geflutet. Abbildung 4.2 zeigt die NMR-Spektren, die während eines solchen Gaspulses aufgenommen wurden. Zwar ist es

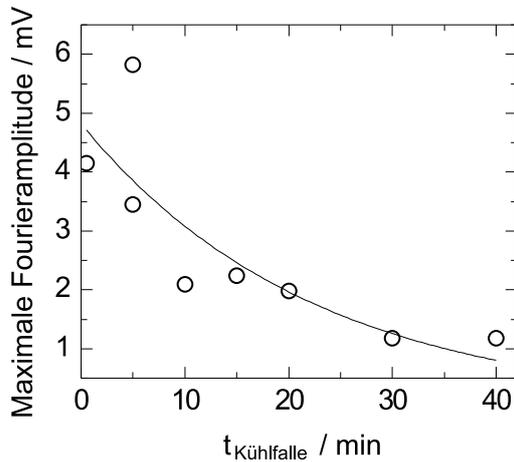


Abbildung 4.3: Maximale auf die jeweils nach $t_{Kühlfalle}$ noch in der Kühlfalle vorhandene Xenonmenge skalierte Signalhöhe der Spektrenfolgen von Xenongas-NMR-Messungen, aufgetragen gegen die Wartezeit $t_{Kühlfalle}$, nach der die Befüllung der Kühlfalle durch schnelles Auftauen in den Glasfinger der Vakuumkammer expandiert und die Spektren gemessen wurden. Aus dem Fit eines exponentiellen Zerfalls ergibt sich eine Depolarisationszeit von $T_{1,Kühlfalle} = 22,3 \text{ min}$.

nicht möglich, aus einer solchen Messung die Polarisation absolut zu bestimmen, da die Gasmenge pro Spektrum nicht bekannt ist, geht man jedoch davon aus, dass der Auftauprozess bei jeder Messung im Wesentlichen identisch abläuft, so ist die maximale Signalhöhe, die während eines Gaspulses auftritt, zumindest proportional zur Polarisation. Da der Auftauprozess selbst keinen Einfluss auf die Polarisation hat [Rut98, RHS⁺99], kann aus der Auftragung dieser maximalen Signalhöhe gegen $t_{Kühlfalle}$ die Depolarisationszeit $T_{1,Kühlfalle}$ ermittelt werden. Dabei muss der Materialverlust berücksichtigt werden, der sich daraus ergibt, dass während $t_{Kühlfalle}$ Xenon vom Festkörper abdampft und von der separaten Turbo-Molekular-Pumpe abgepumpt wird. Dieser Verlust wurde bestimmt, indem die Zeit gemessen wurde, in der die mit $2 \cdot 10^{18}$ Atomen befüllte Kühlfalle

über die separate Turbo-Molekular-Pumpe entleert wird. Die so bestimmte Verlustrate beträgt $4,5 \cdot 10^{14}$ Atome/s. Abbildung 4.3 zeigt die mit dieser Verlustrate korrigierten maximalen Signalthöhen. Aus dem Fit mit einer abfallenden Exponentialfunktion erhält man eine Depolarisationszeit von $T_{1,Kühlfalle} = 22,3 \text{ min}$. Die Streuung der Messwerte lässt sich zum einen auf Schwankungen in der Polarisation des eingesetzten ^{129}Xe und zum anderen auf eben doch vorhandene Variationen in der Gasdynamik des Auftauprozesses zurückführen.

4.2.3 Verunreinigungen

Obwohl die Glasapparatur mit der Vakuumkammer ausgeheizt und ansonsten immer mit der separaten Turbo-Molekular-Pumpe gepumpt wird, muss man davon ausgehen, dass beim Öffnen des Ventils zwischen Kühlfalle und Glasfinger neben Xenon auch kleine Mengen anderer Gase in die Vakuumkammer gelangen, da diese beim Befüllen der Kühlfalle durch den Transferschlauch mit in die Kühlfalle gelangen können. Der dem Xenon beigemischte Stickstoff wird zwar weitgehend abgepumpt, ein kleiner Rest wird jedoch immer in der Glasapparatur verbleiben. Darüberhinaus wird der Transferschlauch zwar vor der Verwendung mehrfach mit Stickstoff gespült, es ist jedoch davon auszugehen, dass trotzdem Verunreinigungen wie z.B. Wasser (welches dann allerdings weitestgehend in der Kühlfalle zurückgehalten wird) aus dem Schlauch in die Glasapparatur gelangen. Um zu messen, welche Verunreinigungen sich in der Glasapparatur befinden und welche Gase in welchen Mengen mit in die Vakuumapparatur und damit möglicherweise auch mit auf die Oberfläche gelangen, wurde das Öffnen des Ventils zwischen der Kühlfalle und dem Glasfinger mit dem Massenspektrometer bei verschiedenen Masseneinstellungen verfolgt. Die Kühlfalle hatte bei diesen Messungen Zimmertemperatur und war nicht mit Xenon befüllt. Abbildung 4.4 zeigt eine Auswahl dieser Messungen und zum Vergleich eine Xenonmessung bei Masse 129 (mit mit Flüssigstickstoff gekühlter Falle). Alle Verunreinigungen traten nur in Form eines kurzen Gaspulses in Erscheinung. Den höchsten Peak erhielt man bei der Masse 28 und selbst dieser war nach etwa einer Minute wieder auf 10 % des Xenonpartialdrucks gesunken. Ein Vergleich der entsprechenden Gaspeaks bei Masse 14 und Masse 12 zeigt, dass es sich bei dem Gaspeak der Masse 28 zu über 90 % um Stickstoff und nicht um CO handelt. Der nächst kleinere Anteil an den Verunreinigungen ist Wasser (Masse 18) mit etwa der halben Menge des Stickstoffs. Bei kalter Kühlfalle ist allerdings davon auszugehen, dass dieser so-

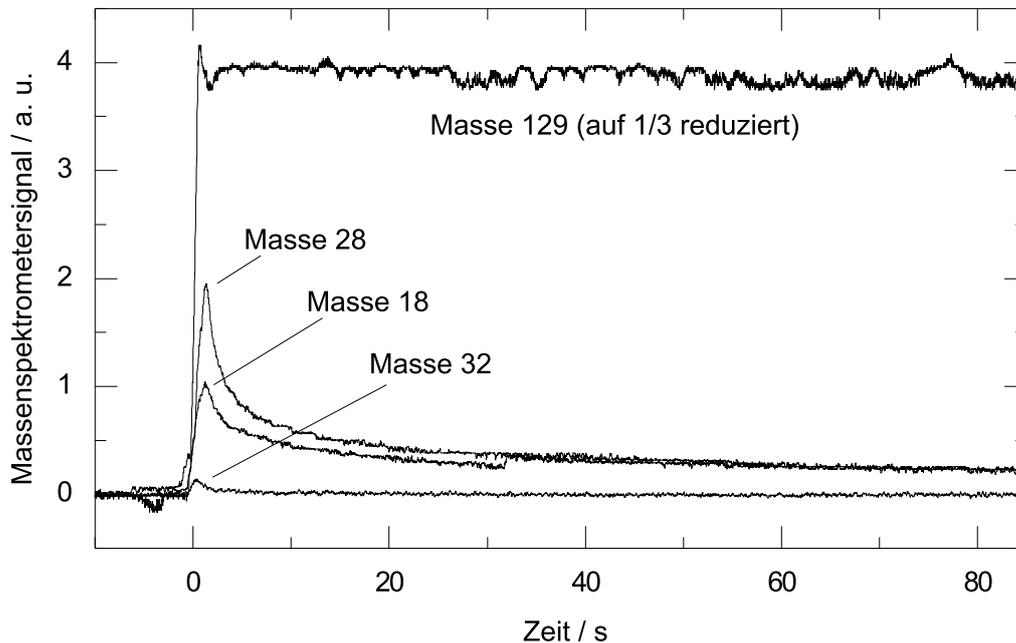


Abbildung 4.4: Massenspektrometeruntersuchungen der durch den Xenongaseinlaß verursachten Verunreinigung des Vakuums durch miteingelassene Restgase: Stickstoff bei Masse 28, Wasser bei Masse 18 und Sauerstoff bei Masse 32 (mit „warmer“ Kühlfalle gemessen). Zum Vergleich: Xenon bei Masse 129 (mit „kalter“ Kühlfalle gemessen).

wieso schon kleine Wasseranteil im Wesentlichen in der Kühlfalle zurückgehalten wird. Sauerstoff (Masse 32) war dagegen kaum nachzuweisen, woraus man schließen kann, dass das gesamte System gegenüber der Außenatmosphäre dicht ist. Darüberhinaus wurden keine weiteren Verunreinigungen festgestellt.

4.3 Hochfrequente Störsignale

Die in einem NMR-Experiment von der Kernmagnetisierung einer Oberflächenschicht Xenon in der Hochfrequenzspule induzierte Spannung liegt in der Größenordnung von nur $0,1 \mu\text{V}$. Auch elektromagnetische Wellen anderer Herkunft können in der Spule gleich große oder sogar noch größere Spannungen induzieren oder in den weiteren Signalweg einstreuen, die sich dann nur schwer vom eigentlichen Messsignal trennen lassen bzw. dieses vollständig überdecken können. Um solche Einstreuungen abzuschirmen, befindet sich die gesamte Elektronik des Empfangskanals in geschlossenen Metallkästen. Lediglich der Messkopf, der

die Hochfrequenzspule abschirmen soll, besitzt direkt oberhalb der Spule eine Öffnung für den Glasfinger der NMR-Messregion der UHV-Kammer (siehe Abschnitt 3.4), durch die auch die Probe in die Hochfrequenzspule gefahren wird. Während das Messsignal durch die Resonanzanpassung auf 50Ω gegenüber Störsignalen, die im $\lambda/4$ -Netzwerk oder in den Kabeln eingefangen werden, um etwa einen Faktor 10 überhöht ist, gewinnt man gegenüber Einstreuungen in die Hochfrequenzspule nichts durch diese Anpassung. Gerade an dieser für Störungen demnach besonders anfälligen Stelle bildet der Manipulator mit den Heizstromzuleitungen und Thermodrähten eine zusätzliche Antenne, die Störsignale induktiv aber vor allem auch kapazitiv in die Hochfrequenzspule einkoppeln kann.

4.3.1 Störsignalquellen im Labor

Ein großer Teil der beobachteten Störsignale lässt sich auf Quellen im Labor zurückführen. In einer systematischen Untersuchung wurden die wesentlichen Verursacher von Hochfrequenzsignalen identifiziert. Tabelle 4.1 zeigt das Ergebnis einer Messung bei der sukzessive Geräte im Labor ausgeschaltet wurden, während gleichzeitig das vom Messkopf empfangene Signal aufgenommen wurde. Der Magnet war bei dieser Messung ausgeschaltet, es wurden keine Pulse auf die Hochfrequenzspule gegeben und es befand sich auch kein Xenon in der Hochfrequenzspule, so daß definitiv kein NMR-Signal, sondern ausschließlich der Untergrund, der einem solchen Signal überlagert wäre, gemessen wurde. Dieser Untergrund setzt sich aus dem thermischen Rauschen des Messkopfs und des Empfangskanals, dem Verstärkerrauschen des Empfängers und den eingestreuten Störsignalen zusammen. Der Vergleich mit dem anstelle des Messkopfs nur mit einem 50Ω -Widerstand abgeschlossenen Empfangskanal zeigt, dass die Störsignale im Wesentlichen im Messkopf eingefangen werden.

Besonders große Störsignale gehen aus von den Turbopumpen der Vakuumkammer und des Xenongaseinlasses bzw. deren Steuergeräten sowie von der Analog-Digital/Digital-Analog-Wandlerkarte, die zur Messung der Kristalltemperatur und zur Regelung der Kristallheizung verwandt wird. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten NMR-Experimenten im Vakuum wurden jeweils alle identifizierten Störquellen, darunter auch die Turbopumpen, für die Dauer der Messung abgeschaltet. Die Drehzahl der Turbopumpen nimmt nach dem Abschalten der Steuerelektronik innerhalb von etwa 5 min auf die Hälfte der Betriebsdrehzahl ab. Um zu verhindern, dass sich der Druck in der Vakuumkammer signifikant

erhöht, wurden die Turbopumpen nach spätestens 5 min wieder eingeschaltet. Dementsprechend konnten nur Experimente durchgeführt werden, deren einzelne Messung bzw. Messreihe eine Dauer von 5 min nicht überstieg. Auch der die Wandlerkarte zur Temperaturmessung und -regelung enthaltende PC musste abgeschaltet werden. Mit dem Gerät T-DLIN-A der Firma Linseis stand zwar eine weitere Möglichkeit zur Temperaturmessung zur Verfügung, die jedoch gleichermaßen Störsignale produziert, so dass auf eine Messung oder Regelung der Kristalltemperatur während der NMR-Messungen verzichtet werden musste. Vielmehr wurden sowohl die Thermoelemente als auch die Zuleitungen der Kristallheizung bei den meisten NMR-Experimenten für die Dauer der Messung außen von den Vakuumdurchführungen abgeklemmt, um einen Antenneneffekt zu minimieren. Tiefpassfilter mit einer Grenzfrequenz weit unter 23 MHz in den Leitungen oberhalb der Vakuumdurchführungen sollen in Zukunft die Thermo- und Heizdrähte in und außerhalb der Kammer hochfrequent voneinander trennen, damit auf eine mechanische Trennung verzichtet werden kann. Während das Filter in den Zuleitungen der Heizung bereits bei einigen der hier vorgestellten Experimenten erfolgreich eingesetzt werden konnte, wurde das Filter für die Thermodrähte nicht rechtzeitig fertiggestellt, um noch im Rahmen dieser Arbeit Verwendung zu finden.

Kapitel 5

Kernspinresonanzexperimente auf Iridium

Alle in diesem Kapitel beschriebenen NMR-Experimente wurden auf der mit polarisiertem Xenon belegten 111-Oberfläche eines Iridiumkristalls durchgeführt. Wesentliches Ziel dieser Experimente war zu demonstrieren, dass mit der vorliegenden Apparatur unter Ultrahochvakuumbedingungen ^{129}Xe -NMR-Spektren von einem mit einer Schicht polarisiertes Xenon belegten Einkristall gemessen werden können. Es sollte gezeigt werden, dass auch mit kleinsten Mengen polarisierten Xenons bis in den Bereich einer Monolage¹ noch ein NMR-Signal zu messen ist. Darüberhinaus bestand die Hoffnung, dass die so gewonnenen Spektren signifikante Abweichungen vom bekannten Spektrum des Xenonfestkörpers zeigen, welche auf den Einfluss der Iridiumoberfläche oder auf die Tatsache, dass es sich bei dem Xenon um eine einatomare Oberflächenschicht handelt, zurückgeführt werden können. Man erwartet vor allem eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zum einen aufgrund der Knight-Shift durch die Metallelektronen des Kristalls (siehe Abschnitt 2.6.2) und zum anderen aufgrund einer Änderung der chemischen Verschiebung wegen der reduzierten Koordinationszahl der Xenonatome in der Oberflächenschicht verglichen mit den Atomen im Inneren des Xenonfestkörpers (siehe Abschnitt 2.6.1). Bei den in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Experimenten konnte allerdings lediglich eine nicht signifikante Andeutung

¹In Abschnitt 5.1.1 werden unter anderem Experimente vorgestellt, bei denen sogar (vergeblich) versucht wurde noch deutlich kleinere Xenonbedeckungen zu messen, da zum Zeitpunkt ihrer Durchführung die Erwartungen für das Signal zu Rausch Verhältnis aufgrund eines Fehlers in [Sch97] noch um einen Faktor 7 - 8 zu optimistisch waren (siehe Abschnitt 2.3).

einer solchen Verschiebung beobachtet werden. Dagegen zeigen Linienform und -breite der bei den in Abschnitt 5.2 vorgestellten Experimenten gemessenen Resonanzlinien deutliche Abweichungen von der Festkörperresonanz, die in Abschnitt 6.1 diskutiert werden.

5.1 Experimente mit Flüssigstickstoffkühlung

Xenon adsorbiert auf vielen Metalloberflächen bereits bei Temperaturen oberhalb von 80 K [DMY74, WG80, WHK81, WH84, BBW85, Sch90]. Mit Hilfe thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) von Xenon konnte gezeigt werden, dass auch auf der hier untersuchten Iridium(111)-Oberfläche unter Verwendung der Flüssigstickstoffkühlung (siehe Abschnitt 3.3) Xenon adsorbiert werden kann, allerdings nur, wenn der Kristall zuvor zur Reinigung mit Argonionen gesputtert wurde [Ger99]. Nach dem Sputtern wird der Kristall für mindestens 5 min auf 1100 K geheizt, um die Oberfläche auszuheilen. Inwiefern ein Ausheilen tatsächlich stattfindet und ob es einen Einfluss auf die Xenonadsorption hat, wurde nicht untersucht. Abbildung 5.1 zeigt jeweils ein Xenon-TD-Spektrum vom ungereinigten und vom gesputterten Kristall. Man erkennt deutlich den breiten Desorptionsspeak der Xenonmonolage, welchem ein deutlich schmalerer Peak vorausgeht, dem die Desorption von den Haltedrähten des Kristalls zugeordnet werden kann.

5.1.1 Versuche mit Xenon auf Ir(111)

Trotz der in Abschnitt 2.4.1 bereits erwähnten Ergebnisse aus [BPK⁺95], die für die longitudinale Relaxationszeit von ^{129}Xe „auf“ Platinclustern in Zeolithen einen Wert von 14 ms ergeben, wurde der Versuch unternommen, das direkt auf dem Iridiumkristall adsorbierte Xenon zu messen. Die Ergebnisse der Rechnungen von W. Mannstadt [Man00] lagen zu diesem Zeitpunkt noch nicht vor. Es wurden folgende Experimente durchgeführt:

Messung auf kaltem ungereinigtem Kristall

Für dieses Experiment wurde der ungereinigte, mit flüssigem Stickstoff und in diesen eingeleitetem Heliumgas (siehe Abschnitt 3.3.3) gekühlte Kristall mit polarisiertem Xenon aus der Kühlfalle niederdruckbelegt, während gleichzeitig alle

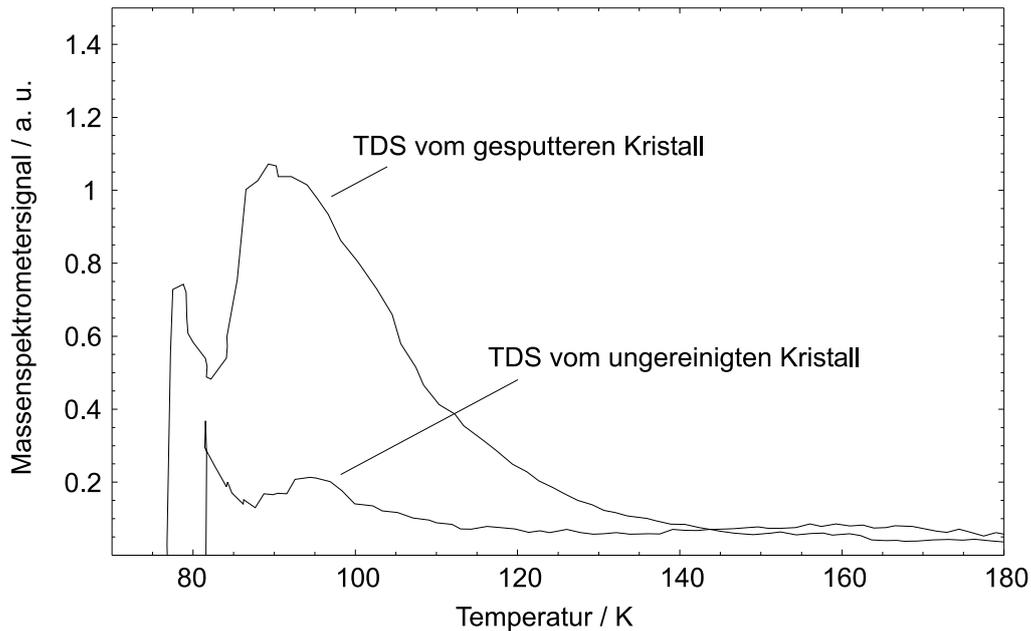


Abbildung 5.1: *Thermische Xenondesorptionsspektren von der durch das Restgas verunreinigten und von der durch Sputtern gereinigten Iridium(111)-Oberfläche [Ger99].*

100 ms ein 90° -Puls eingestrahlt und ein NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Eine Temperaturmessung während des Experiments war aus den in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Gründen zwar nicht möglich, die mit Flüssigstickstoffkühlung und Heliumgas erreichte Temperatur liegt allerdings bei ca. 75 K. In diesem Experiment konnte kein NMR-Spektrum gemessen werden, was schon allein dadurch zu erklären ist, dass bei dieser Temperatur noch kein oder zumindest zu wenig Xenon auf dem ungereinigten Kristall adsorbiert.

Messung auf kaltem gesputtertem Kristall

Das Experiment wurde im Wesentlichen genauso durchgeführt wie jenes auf dem ungereinigten Kristall, nur wurde der Kristall wie bereits beschrieben direkt vor der Messung gesputtert und ausgeheilt. Außerdem wurde nur 1 Puls/s eingestrahlt. Auch bei diesem Experiment konnte kein NMR-Spektrum gemessen werden. Dieses lässt sich mit den berechneten longitudinalen Relaxationszeiten kleiner als 10 ms verstehen, wonach die Polarisation der Kernspins schon während des Belegungsprozesses, der bei dem gegebenen Xenonpartialdruck im Glasfinger von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar (siehe Abschnitt 4.2) etwa eine Sekunde beansprucht,

vollständig zerfällt.

Messung auf sich abkühlendem Kristall

Die diesem Experiment zugrunde liegende Idee besteht darin, dass bei einem kontinuierlichen Austausch der depolarisierten, adsorbierten Xenonatome durch neue, polarisierte Xenonatome mit einer Austauschrate schneller als die Relaxationsrate der adsorbierten ^{129}Xe -Atome immer eine hohe Kernspinpolarisation auf der Oberfläche vorhanden ist. Geht man davon aus, dass die Atome aus dem Gasraum nicht in der Lage sind, adsorbierte Atome von der Oberfläche zu verdrängen, so wird die Austauschrate bestimmt durch die Desorptionsrate und damit durch die Temperatur der Oberfläche. Nach Gleichung 6.19 müsste man dazu den Kristall während der Messung konstant auf der Temperatur halten, bei der die Desorptionsrate α_D der Atome auf der Oberfläche etwa gleich dem geometrischen Mittel aus der Adsorptionsrate α_A und der Relaxationsrate der adsorbierten ^{129}Xe -Atome α_R ist. Aus den in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Gründen war es aber nicht möglich, den Kristall während der Messung auf einer konstanten Temperatur zu halten, so dass ein anderer Weg gewählt wurde, um die Bedingung $\alpha_D = \sqrt{\alpha_A \alpha_R}$ zumindest kurzzeitig zu erfüllen. Der Kristall wurde auf 120-130 K erhitzt, eine Temperatur, bei der kein Xenon mehr auf der Oberfläche adsorbiert. Anschließend wurden neben den anderen bekannten Störquellen im Labor (siehe Abschnitt 4.3.1) auch die Temperaturmessung und die Kristallheizung ausgeschaltet und die Zuleitungen der Heizung und der Thermodrähte von den Vakuumdurchführungen abgeklemmt. Während des Abkühlens wurden dann mit Repetitionsraten von bis zu 200 Pulse/s Hochfrequenzpulse eingestrahlt und Spektren aufgenommen. Beim Abkühlen wurde auch der Temperaturbereich durchlaufen, in dem obige Bedingung erfüllt ist; trotzdem konnte kein NMR-Spektrum gemessen werden. In Abschnitt 6.3 wird eine detaillierte Untersuchung der diesem Experiment zugrundeliegenden Prozesse vorgenommen. Diese zeigt, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen, d.h. mit einem Leitwert des Glasfingers von 1,4 l/s und einem Xenongasfluss von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar l/s (siehe Abschnitt 4.2), tatsächlich kein messbares Signal mehr zu erwarten ist. Wäre das Signal zu Rausch Verhältnis wie ursprünglich angenommen (siehe Abschnitt 2.3) um einen Faktor sieben bis acht größer gewesen, so hätte bei einer Relaxationszeit von ungefähr 100 ms oder größer ein Signal gemessen werden können. Bei einer Relaxationszeit von einigen ms, wie sie zur Zeit erwartet wird (siehe Abschnitt 2.4.1),

hätte allerdings auch dann keine Chance bestanden.

5.1.2 Kondensiertes Xenon

Um nachzuweisen, dass es überhaupt möglich ist, zum einen trotz eines Kristalls in der Hochfrequenzspule und zum anderen von einer Oberflächenschicht Xenon auf eben diesem Kristall ein NMR-Spektrum zu messen, wurde polarisiertes Xenon auf dem Iridiumkristall kondensiert. Da Xenon jedoch im Ultrahochvakuum bei Temperaturen oberhalb von 70 K nicht auf Xenon adsorbiert, also auch nicht kondensiert, wurde ähnlich vorgegangen wie bei den in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Gasmessungen. Die Vakuumkammer wurde mit 1 mbar Stickstoff geflutet, so dass sich das auftauende Xenon aus der Kühlfalle nur langsam in der Kammer verteilen konnte und somit kurzzeitig der Xenonpartialdruck in der Hochfrequenzspule den der Kristalltemperatur von ca. 85 K entsprechenden Xenondampfdruck erreichte und Xenon auf dem Kristall kondensierte. Dabei wurden wieder mit 1 Puls/s Hochfrequenzpulse eingestrahlt und NMR-Spektren aufgenommen. Abbildung 5.2 zeigt eine Folge von Spektren, die auf diese Weise aufgenommen wurde. Man erkennt deutlich, dass neben der Gaslinie bei 2,2 kHz die Linie des Xenonfestkörpers bei 9,7 kHz erscheint, sobald der Xenonpartialdruck am Kristall ausreicht, um Xenon zu kondensieren. Das Festkörpersignal ist deutlich länger zu beobachten als das Gassignal, was darauf zurückzuführen ist, dass zum einen der einmal entstandene Festkörper nur langsam wieder vom Kristall sublimiert und zum anderen der Hochfrequenzpulswinkel nicht 90° sondern nur 45° betrug (siehe Abschnitt 5.2.2), so dass nach jedem Puls noch Polarisation übrig war.

5.2 Experimente mit Flüssigheliumkühlung

Bei den in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Experimenten konnte kein NMR-Signal gemessen werden. Das lässt sich mit der kurzen longitudinalen Relaxationszeit T_1 erklären, die nach den in Abschnitt 2.4.1 bereits erwähnten Rechnungen von W. Mannstadt [Man00] für ^{129}Xe -Kerne der ersten Lage Xenon auf einem Metall in der Größenordnung von ms liegt. Wie die in Abschnitt 6.3 dargestellten Überlegungen zeigen, lässt sich ein messbar großes NMR-Signal bei einer solch kurzen Relaxationszeit wenn überhaupt, dann nur mit einem größeren Xenongasfluss von mindestens $4 \cdot 10^{-4}$ mbar l/s erhalten. Daneben wäre es notwendig,

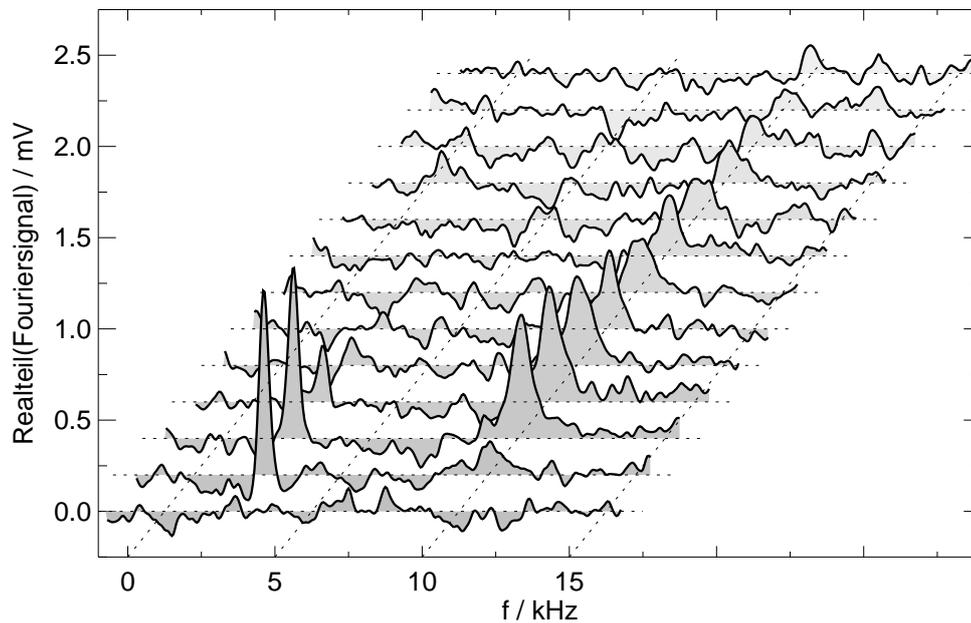


Abbildung 5.2: Folge von Xenon-NMR-Spektren mit Gas- und Festkörperlinie, aufgenommen mit Flüssigstickstoff gekühltem Iridiumkristall in der Hochfrequenzspule im Abstand von 1 s in der mit 1 mbar Stickstoff gefluteten Vakuumkammer beim schnellen Auftauen der mit $1 \cdot 10^{18}$ Xenonatomen befüllten Kühlfalle durch Entfernen des Dewars bei geöffnetem Ventil zwischen Kühlfalle und Glasfinger.

die Probe über die Dauer der Messung auf einer definierten Temperatur zu halten. Für beides, den hohen Xenonfluss und die konstante Temperatur, waren die technischen Voraussetzungen im Rahmen dieser Arbeit noch nicht gegeben.

Deutlich längere Relaxationszeiten werden dagegen für Xenon auf nichtmetallischen Oberflächen erwartet. Das können Oberflächen von dielektrischen Kristallen oder Halbleitern sein, aber auch vorbelegte (beschichtete) Oberflächen von Metallen, deren Metallizität durch die Vorbelegung abgeschirmt wird. Bei allen diesen Systemen reicht allerdings die mit Flüssigstickstoffkühlung erreichbare Temperatur von 75 K (siehe Abschnitt 3.3.3) nicht mehr aus, um Xenon zu adsorbieren. So liegt bei TD-Spektren der Desorptionsspeak der 2. Lage Xenon von beispielsweise Ruthenium(001) bei 64 K und der der Multilage bei 60 K [Sch90]. Aus diesem Grund wurde die bereits in Abschnitt 3.3.3 vorgestellte Flüssigheliumkühlung konstruiert [Koc00].

Da ein nichtmetallischer Kristall die Konstruktion einer vollständig neuen

Probenhalterung vorausgesetzt hätte, wurde im Rahmen dieser Arbeit vorerst weiter mit dem entsprechend vorbelegten Iridiumkristall gearbeitet. Im einfachsten Fall dient zur Vorbelegung selbst wieder Xenon. Das Ziel ist dann, ein NMR-Signal der Oberfläche einer Xenonschicht zu messen, welches sich vom Volumensignal des Festkörpers unterscheiden sollte (s.o.). Besteht die Vorbelegung nur aus einer Monolage Xenon, so sollte nach den Rechnungen von W. Mannstadt [Man01] die Metallizität noch nicht vollständig abgeschirmt sein, man erwartet jedoch in der zweiten Lage eine um etwa zwei Größenordnungen langsamere Korringa-Relaxation als in der ersten. Bei den in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten Experimenten wurde deshalb die Belegung des Kristalls mit der NMR zeitaufgelöst gemessen, so dass die Zeit zwischen Belegung und NMR-Messung deutlich kürzer ist als die für die zweite Lage prognostizierte Relaxationszeit von einigen Sekunden.

In Abschnitt 5.2.1 werden zunächst Experimente vorgestellt, die dazu dienen, die möglichen Belegungsmodi für das kernspinpolarisierte Xenon (siehe Abschnitt 4.2.1) und die Depolarisation der Xenonkerne an Multilagengestrukturen bei Flüssigheliumkühlung zu untersuchen.

Datenanalyse Signalhöhe, Resonanzfrequenz und Linienbreite wurden aus den gemessenen Spektren mittels Fits einer Lorentzlinie an die mit einem exponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstanten von 1,061 ms (entsprechend der bekannten Festkörperlinienbreite von $\Delta = 1/\pi T_2 = 0,3$ kHz) gewichtete Resonanzlinie ermittelt (siehe Abschnitt 2.3.3), wobei Real- und Imaginärteil unter Berücksichtigung einer möglichen Phasenverschiebung unabhängig voneinander gefittet und anschließend die entsprechenden Mittelwerte gebildet wurden. Die ursprüngliche Linienbreite erhält man unter der Annahme lorentzförmiger Linien, indem man vom Ergebnis des Fits die zusätzliche Linienbreite von 0,3 kHz wieder abzieht:

$$\Delta = \Delta_{Fit} - 0,3 \text{ kHz} . \quad (5.1)$$

Für die ursprüngliche Signalhöhe und die Signalhöhe bei angepasster Gewichtung gilt dann

$$S_f = \frac{\Delta_{Fit}}{\Delta} S_{Fit} , \quad (5.2)$$

$$S_{f,a} = \frac{1}{2} S_f . \quad (5.3)$$

Die Annahme lorentzförmiger Linien wird in Abschnitt 5.2.1 anhand einer Lini-enformanalyse gerechtfertigt.

5.2.1 Xe-Multilagen auf Ir(111)

Bei den im Folgenden beschriebenen Experimenten wurde der Kristall zuerst vor der Einlassöffnung des Glasfingers belegt und anschließend für die NMR-Messung in die Hochfrequenzspule hineingefahren. Damit wird erreicht, dass ein deutlicher Anteil des Xenons (etwa 12%, siehe unten und in Abschnitt 4.2.1) auf den für die NMR zugänglichen Oberflächen (dem Kristall und den Haltedrähten) adsorbiert, so dass mit Xenonschichten² mit bis zu 320 ML entsprechend große NMR-Signale gemessen werden konnten, anhand derer sich die beiden Belegungsmodi, Hoch- und Niederdruckbelegung, vergleichen lassen. Es wurde darauf verzichtet, das Xenon zwischen den Messungen wieder vom Kristall zu entfernen. Da die Kernspinpolarisation durch die Hochfrequenzpulse zum großen Teil zerstört und der Rest aufgrund der zur Polarisation der Xenonkernspins und zum Gastransfer benötigten Vorbereitungszeit von mindestens 10 min bis zur nächsten Messung entsprechend zerfallen ist, wurden die Experimente de facto auf einem mit unpolarisiertem Xenon vorbelegten Kristall durchgeführt.

Die Experimente werden in diesem Abschnitt hinsichtlich der am Signal beteiligten Xenonmenge, der Depolarisation der Xenonschicht auf dem Kristall und der beiden Belegungsmodi analysiert. Eine Analyse der gemessenen Resonanzfrequenzen und Linienbreiten folgt dann in Abschnitt 5.2.3 gemeinsam mit den entsprechenden Werten der in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten Experimente.

Hochdruckbelegung

Der bereits mit Xenon vorbelegte Flüssighelium gekühlte Kristall wurde vor der Einlassöffnung im Glasfinger mit polarisiertem Xenon belegt. Dazu wurde die mit $1 \cdot 10^{18}$ Atomen polarisierten Xenons befüllte Kühlfalle durch Entfernen des

²Es bestand keine Möglichkeit, die Morphologie der entstandenen Schicht unabhängig von der NMR zu untersuchen (siehe auch Abschnitt 6.1). Die Angabe von Monolagen bezieht sich daher ausschließlich auf die Xenonmenge und nicht auf die tatsächliche Anzahl der Lagen in der Xenonschicht. Eine einatomare, dichtgepackte Xenon-Adsorbatschicht auf einer Einkristalloberfläche enthält etwa $5 \cdot 10^{14}$ Atome/cm² und der verwandte Iridiumkristall besitzt eine Oberfläche (**nur** die Vorderseite) von etwa 0,75 cm². Deshalb wird die Abkürzung ML hier synonym verwandt für $3,75 \cdot 10^{14}$ Xenonatome im natürlichen Isotopengemisch.

Dewars aufgetaut. Es konnte ein kurzzeitiger Druckanstieg über vier bis fünf Größenordnungen an der Druckmessröhre der Vakuumkammer beobachtet werden. Nachdem der Kammerdruck nach wenigen Sekunden wieder auf den Ausgangswert um die 10^{-9} mbar zurückgegangen war, wurde der Gaseinlass geschlossen und der Kristall in die Messposition in der Hochfrequenzspule gefahren. Nach einer Wartezeit τ_W im homogenen Feld in der Mitte der Polschuhe, wurden ein Hochfrequenzpuls, der Analyse in Abschnitt 5.2.2 zufolge ein 45° -Puls, eingestrahlt und ein NMR-Spektrum aufgenommen. In der Regel wurde zur Kontrolle gleich im Anschluss noch ein zweiter Puls eingestrahlt. Die Spektren der zweiten Pulse werden wegen der bereits teilweise zerstörten Kernspinpolarisation zwar nicht für die Bestimmung der Depolarisationszeit verwandt, bei der Analyse von Resonanzfrequenz und Linienbreite in Abschnitt 5.2.3 werden sie dagegen mit berücksichtigt.

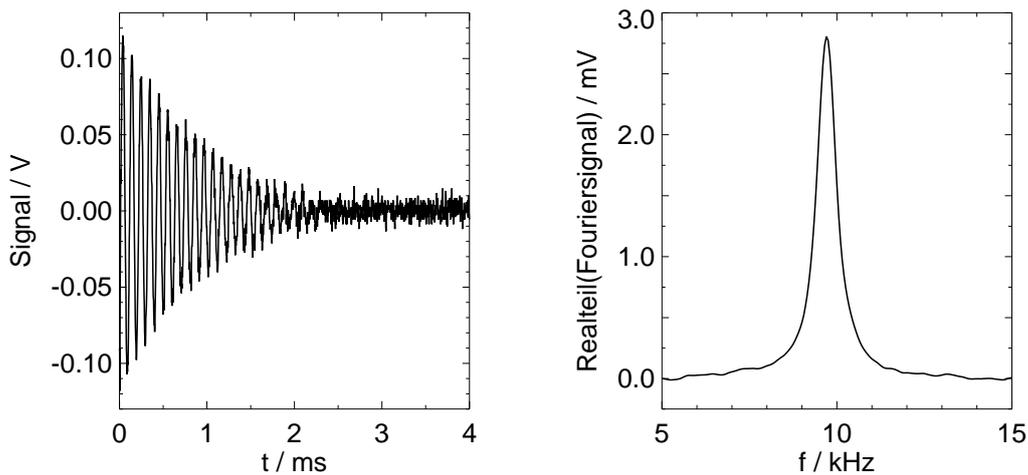


Abbildung 5.3: Ungewichteter FID und aus dem mit einem exponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstante von 1,061 ms gewichteten FID durch Fouriertransformation gewonnene Resonanzlinie einer mit Hochdruckbelegung vor der Einlassöffnung des Glasfingers belegten Xenonschicht aus etwa 320 ML (siehe Mengenbestimmung und Fußnote 2 auf Seite 78). Das Signal zu Rausch Verhältnis in diesem Spektrum beträgt 281.

Es wurden Messungen mit unterschiedlichen Wartezeiten τ_W durchgeführt. Dabei wurde τ_W nicht kontinuierlich erhöht oder erniedrigt, sondern statistisch verteilt einmal größer und einmal kleiner gewählt, um den Einfluss einer sich

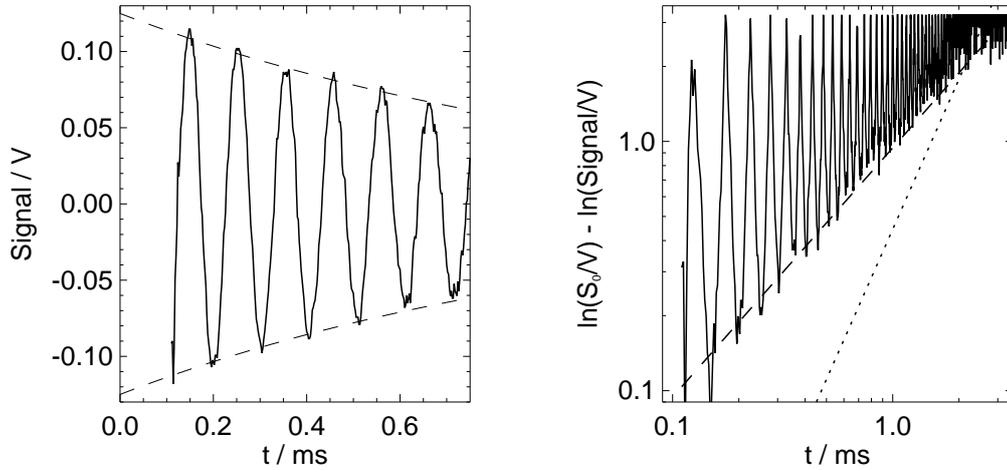


Abbildung 5.4: Am Anfang des FIDs aus Abbildung 5.3 (links) lässt sich eine Anfangsamplitude von $S_0 = 125 \text{ mV}$ ablesen. Die doppeltlogarithmische Darstellung (rechts) erlaubt es die Form des FIDs und damit auch die Form der Resonanzlinie zu bestimmen (siehe Text).

über den Messtag eventuell kontinuierlich verbessernden oder verschlechternden Xenonpolarisation auf die Signalgröße bei der Bestimmung der Depolarisationszeit herauszumitteln. Abbildung 5.3 zeigt als Beispiel den ungewichteten FID und die mit einem exponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstante von 1,061 ms gewichtete Resonanzlinie einer Messung mit $\tau_W = 5 \text{ min}$.

Linienform Nach [YN63] sollte die Resonanzlinie des isotropen polykristallinen Xenonfestkörpers und damit auch die Einhüllende des FIDs gaußförmig sein. Um die Form der hier gemessenen Linien zu überprüfen, ist in Abbildung 5.4 rechts die Differenz zwischen natürlichem Logarithmus der Anfangsamplitude und natürlichem Logarithmus des Betrags des FIDs für die Messung aus Abbildung 5.3 doppeltlogarithmisch gegen die Messzeit aufgetragen. Hat die Einhüllende des FIDs die Form $E(t) = S_0 \exp(-t^n/nT_2^{*n})$, so liegen die Extrema des FIDs bei dieser Auftragung auf einer Geraden mit der Steigung n . Die miteingezeichnete gestrichelte Gerade gibt gerade den Fall $n = 1$ wieder, während für $n = 2$ die gepunktete Gerade zu erwarten wäre, jeweils unter der Annahme³ $T_2^* = 1,061 \text{ ms}$.

³Die Annahme einer anderen Linienbreite als 0,3 kHz führt lediglich zu einer Verschiebung der Geraden, ändert aber nichts an der Steigung.

Bis auf eine kleine Abweichung am Anfang des FIDs ist die Form des FIDs demnach mit obiger Einhüllender und $n = 1$ zu beschreiben, was für die Resonanzlinie bedeutet, dass sie in diesem Fall besser mit einer Lorentz- als mit einer Gaußlinie zu beschreiben ist. Dabei ist anzumerken, dass die Abweichung am Anfang der logarithmischen Auftragung des FIDs (also die Abweichung von der Lorentzlinie) sehr empfindlich von dem eingesetzten Wert für S_0 abhängt. Schon eine Änderung um -5 mV führt zu einer deutlich größeren und um $+5$ mV zu fast gar keiner Abweichung. Allerdings lässt sich S_0 in Abbildung 5.4 (links), bei der die Verzögerung zwischen Hochfrequenzpuls und Start der Messung berücksichtigt ist, auf weniger als ± 5 mV genau zu $S_0 = 125$ mV ablesen. Außerdem liegt der hintere Teil der logarithmischen Auftragung des FIDs auch dann auf der Geraden mit $n = 1$, wenn für S_0 ein Wert eingesetzt wird, der um mehr als ± 5 mV von den 125 mV abweicht. Insofern zeigt die Resonanzlinie zwar geringe Abweichungen von der Lorentzform, besitzt also gaußsche Anteile, ist aber im Wesentlichen lorentzförmig. Aus diesem Grund werden alle Analysen und Fits in diesem Kapitel unter der Annahme lorentzförmiger Linien durchgeführt.

Longitudinale Relaxation Die Rauten in Abbildung 5.5 zeigen die gemessene Signalgröße, ermittelt als Produkt aus angepasster Signalthöhe $S_{f,a}$, ursprünglicher Linienbreite Δ und Beobachtungsdauer T_B als Funktion von τ_W . Trotz der starken Streuung der Messwerte ist deutlich zu erkennen, dass das Signal mit zunehmender Wartezeit abnimmt. Fittet man die Daten mit einer abfallenden Exponentialfunktion, so erhält man für die Abnahme des Signals eine Zeitkonstante von $20 \text{ min} \pm 4 \text{ min}$. Mit thermischen Desorptionmessungen, bei denen die Belegung analog und die Desorptionmessung auch nach einer variablen Wartezeit τ_W , während derer der Kristall vor das Massenspektrometer gefahren wurde, durchgeführt wurden, konnte keine Abhängigkeit der Höhe des Xenonmultilagensignals von τ_W festgestellt werden⁴. Daraus lässt sich schließen, dass die mit Heliumkühlung erreichte Temperatur tief genug war, um eine messbare Desorption der Xenonmultilagen über den Variationsbereich von τ_W , also etwa 30 min, zu verhindern⁵. Demnach kann die Abnahme des NMR-Signals nicht auf eine Abnahme der Xenonmenge, sondern nur auf eine Abnahme der Kernspinpolarisation mit

⁴Die Höhe des Desorptionssignals streute bei diesen Experimenten allerdings um etwa einen Faktor zwei.

⁵Nach [Sch90] erhält man eine Desorptionsrate von 0,01 ML/s für Xenon aus der Multilage etwa bei 50 K. Demnach war der Kristall kälter als 50 K.

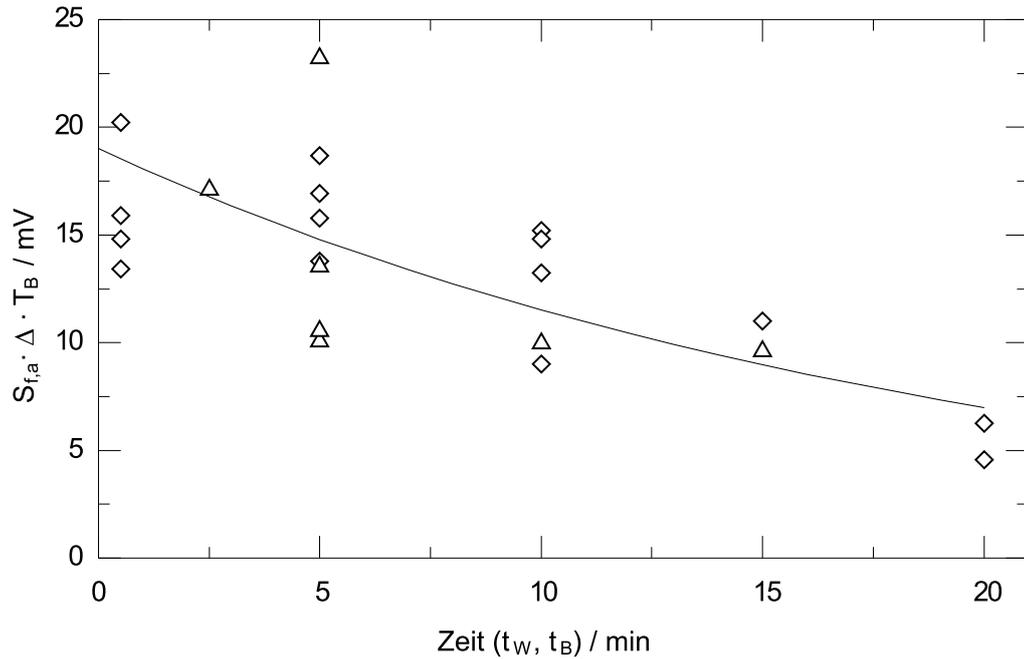


Abbildung 5.5: Als Maß für die Signalgröße der NMR-Messungen ist das Produkt aus Fourieramplitude, Linienbreite und Beobachtungsdauer für die Messungen mit Hochdruckbelegung (\diamond) gegen die Wartezeit zwischen Belegung und Messung und für die Messungen mit Niederdruckbelegung (\triangle) gegen die Belegungsdauer aufgetragen (Skalierung der Niederdruckbelegungsdaten: siehe Text). Gefittet wurden nur die Hochdruckbelegungsdaten. Der Fit mit exponentiellem Zerfall ergibt eine Zerfallskonstante von 20 min.

einer longitudinalen Relaxationszeit von $T_{1, \text{Multilage}} = 20 \text{ min}$ zurückzuführen sein.

Mengenbestimmung Aus der Signalgröße kann mit Gleichung 2.29 das Produkt aus Xenonmenge und Kernspinpolarisation ermittelt werden. Als Signalgröße wird der Anfangswert der exponentiell abfallenden Fitkurve in Abbildung 5.5 verwendet. Danach beträgt das Produkt aus Signalthöhe, Linienbreite und Beobachtungsdauer

$$(S_{f,a} \cdot \Delta \cdot T_B)_0 = 19,0 \text{ mV} \pm 1,8 \text{ mV} .$$

Wird berücksichtigt, dass bei einem Hochfrequenzpulswinkel von 45° das gemessene Signal um einen Faktor $\sin(45^\circ) = 1/\sqrt{2}$ kleiner ist als das bei einem 90° -Puls zu messende maximale Signal, so erhält man für das Produkt aus Teilchenzahl

und Polarisation:

$$N_{Xe} \cdot P = 4,1 \cdot 10^{18} \text{ Atome \%} .$$

Geht man von einer Kernspinpolarisation von 35 % aus, so ergibt sich daraus eine Xenonmenge von $1,2 \cdot 10^{17}$ Atomen. Es landen also etwa 12 % der eingesetzten Xenonmenge von $1 \cdot 10^{18}$ Atomen auf dem Kristall, wenn dieser direkt vor der Einlassöffnung belegt wird (siehe Abschnitt 4.2.1).

Niederdruckbelegung

Auch bei diesen Messungen wurde der bereits mit Xenon vorbelegte Flüssighelium gekühlte Kristall vor der Einlassöffnung im Glasfinger mit polarisiertem Xenon belegt, diesmal indem bei kalter Kühlfalle das Ventil zwischen Kühlfalle und Glasfinger für die Belegungsdauer τ_B geöffnet wurde. Anschließend wurde der Kristall in die Hochfrequenzspule gefahren und sofort der Hochfrequenzpuls eingestrahlt und das Spektrum aufgenommen. Auch τ_B wurde wieder unsystematisch variiert.

Um die Signalgrößen dieser Spektren mit denen der Hochdruckbelegung vergleichen zu können, muss berücksichtigt werden, dass nach der Zeit τ_B nur der Bruchteil $b = \tau_B / (30 \text{ min})$ der insgesamt mit einer Kühlfallenbefüllung von $1 \cdot 10^{18}$ Atomen zu erreichenden Belegung auf der Oberfläche adsorbiert ist. Deshalb wurden die ansonsten wie bei der Hochdruckbelegung ermittelten Signalgrößen mit dem Faktor $1/b$ auf maximale Belegung skaliert. Die Dreiecke in Abbildung 5.5 zeigen die so ermittelte Signalgröße als Funktion von τ_B . Da die in Abschnitt 4.2.2 ermittelte Relaxationszeit in der Kühlfalle $T_{1,Kühlfalle}$ und die aus den Hochdruckbelegungsexperimenten bestimmte Relaxationszeit der Multilage auf dem Kristall $T_{1,Multilage}$ in etwa gleich sind, zeigt die Übereinstimmung der Niederdruckbelegungsdaten mit den Hochdruckbelegungsdaten, vorausgesetzt auch der adsorbierte Bruchteil des eingelassenen Gases ist gleich (siehe Abschnitt 4.2.1), dass auf dem Weg von der Kühlfalle durch das Einlasssystem bis zum Kristall entweder kein messbarer oder bei beiden Belegungsmodi der gleiche Polarisationsverlust auftritt. Letzteres ist aufgrund der vollkommen unterschiedlichen Drücke, Dichten und Strömungsverhältnisse bei den beiden Belegungsvarianten allerdings so unwahrscheinlich, dass davon ausgegangen werden kann, dass bei der Belegung kein Polarisationsverlust auftritt.

5.2.2 Xe-Lagenwachstum auf Ir(111) zeitaufgelöst

Da die zu erwartende longitudinale Relaxationszeit von ^{129}Xe in der 2. Lage mit 6 s immer noch kürzer ist als die 20 s, die bei Niederdruckbelegung benötigt werden, um den Kristall vor der Einlassöffnung des Glasfingers mit einer Lage Xenon zu belegen, wurde das Aufwachsen von Xenon auf dem Iridiumkristall bei Hochdruckbelegung mit der NMR in situ beobachtet. Dazu wurde die mit $1 \cdot 10^{18}$ Atomen polarisierten Xenons gefüllte Kühlfalle durch Entfernen des Dewars aufgetaut, während gleichzeitig Hochfrequenzpulse eingestrahlt und NMR-Spektren aufgenommen wurden. Der Kristall befand sich daher während der Belegung in der Hochfrequenzspule und nicht vor der Einlassöffnung des Glasfingers, so dass nur etwa 2 % des Xenons auf der Oberfläche des Kristalls ankamen (siehe unten und Abschnitt 4.2.1). Es wurden Messungen mit 3,125 Pulsen/s, 6,25 Pulsen/s und 12,5 Pulsen/s durchgeführt.

Experimentelle Durchführung

Zeitauflösung von 320 ms Es wurden aufeinanderfolgend vier Messungen mit 3,125 Pulsen/s durchgeführt. Vor Beginn dieser Messreihe wurde der Kristall zur Reinigung der Oberfläche etwa 30 s geglüht, und zwischen je zwei Messungen wurde das Xenon durch Erhitzen bis zum Glühen der Haltedrähte von der Oberfläche des Kristalls entfernt⁶. Bei den ersten zwei Messungen wurde das Pulsen etwas spät gestartet, so dass schon im ersten Spektrum ein Signal zu beobachten ist. Bei den beiden anderen sowie bei allen folgenden Messungen wurde etwas frühzeitig gestartet, so dass die ersten Spektren noch kein Signal enthalten und im Verlauf der dann folgenden Spektren das Auftauen der Kühlfalle vollständig nachvollzogen werden kann. Die ersten drei Messungen wurden bei einem Feld von 1,976541 T, die vierte bei 1,976072 T durchgeführt.

Zeitauflösung von 160 ms Es wurden zwei Messreihen mit je vier aufeinanderfolgenden Messungen mit 6,25 Pulsen/s durchgeführt, die erste bei einem Feld von 1,976541 T, die zweite bei 1,976823 T.

Die erste Messreihe wurde direkt im Anschluss an die bereits beschriebenen Messungen mit 3,125 Pulsen/s durchgeführt. Der Kristall wurde vor Beginn der ersten und dann jeweils zwischen zwei Messungen lediglich bis zum Glühen der

⁶Genauere Temperaturangaben sind wegen des fehlenden Thermoelements am Kristall (siehe Abschnitt 3.3.3) bei allen Messungen mit Flüssigheliumkühlung nicht möglich.

Haltedrähte erhitzt, um das Xenon zu entfernen. Offensichtlich hat ein im Nachhinein nicht mehr nachzuvollziehender Fehler lediglich bei der Durchführung der zweiten Messung dazu geführt, dass bei dieser kein Spektrum gemessen werden konnte.

Vor Beginn der zweiten Messreihe, die zu Beginn eines neuen Messtags durchgeführt wurde, wurde der Kristall 5 min mit Argon gesputtert und anschließend etwa 2 min geglüht. Zwischen den Messungen wurde wieder das Xenon mittels Heizens bis zum Glühen der Haltedrähte entfernt.

Zeitauflösung von 80 ms Auch mit 12,5 Pulsen/s wurden nacheinander zwei Messreihen mit je vier Messungen durchgeführt und zwar direkt im Anschluss an die zweite Messreihe mit 6,25 Pulsen/s. Die erste Messreihe wurde wieder bei einem Feld von 1,976541 T, die zweite dieses Mal bei 1,976259 T durchgeführt.

Vor Beginn der ersten Messreihe wurde der Kristall erneut mit Argon gesputtert und 2 min geglüht und dann zwischen den beiden Messreihen noch einmal für 2 min geglüht. Ansonsten wurde zwischen den Messungen das Xenon wie bereits beschrieben vom Kristall entfernt.

Signalverlauf und Pulswinkel

Abbildung 5.6 zeigt beispielhaft die dritte der vier aufeinander folgenden Messungen mit 3,125 Pulsen/s (oben) und die vierte Messung der zweiten Messreihe mit 6,25 Pulsen/s (unten). Es ist naheliegend, den Signalverlauf damit zu erklären, dass der Kristall nicht mit einer konstanten Rate belegt wird, sondern dass diese entsprechend der Einhüllenden des beim Auftauen entstehenden Gaspulses bis auf einen Maximalwert ansteigt, um anschließend wieder abzufallen. Damit wäre die Form des Signalverlaufs zu erklären. Geht man allerdings darüberhinaus davon aus, dass der Hochfrequenzpulswinkel bei diesen Messungen 90° betrug, dann sind, wie im Folgenden gezeigt wird, die Signale dieser zeitaufgelösten Messungen verglichen mit einer Messung, bei der die gesamte Xenonmenge in einem Puls gemessen wurde, zu groß.

In Abbildung 5.7 ist als Maß für die Signalgröße der Messungen aus Abbildung 5.6 wieder das Produkt aus Signalthöhe, Linienbreite⁷ und Beobachtungsdauer

⁷Die einzelnen mittels Lorentzfits ermittelten Werte für die Linienbreite bei den zeitaufgelösten NMR-Messungen zeigen eine sehr große Streuung, die, wie die Analyse in Abschnitt 5.2.3 zeigt, auf das schlechte Signal zu Rausch Verhältnis zurückzuführen ist. Deshalb wird

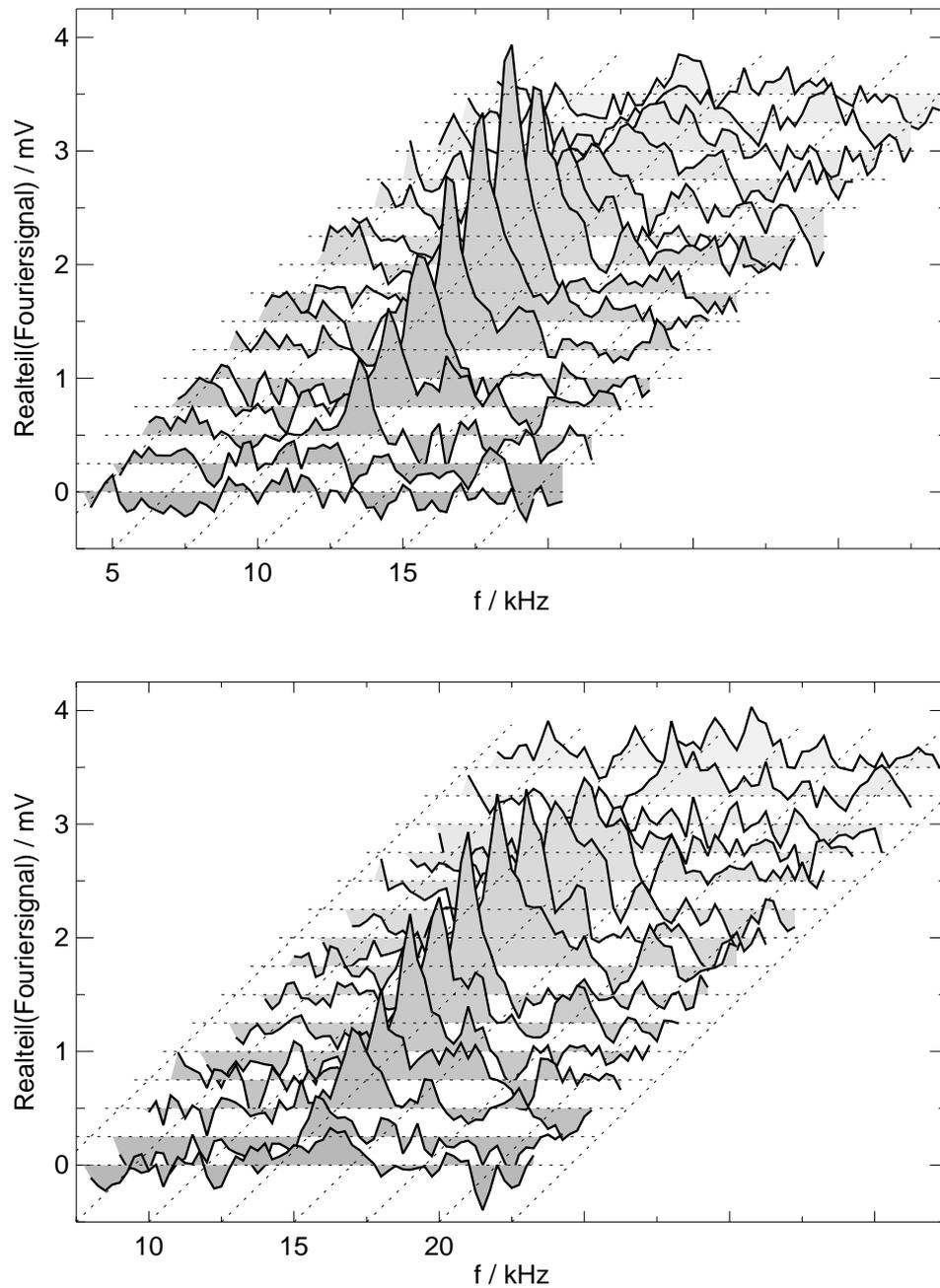


Abbildung 5.6: Spektrenfolgen zeitaufgelöster NMR-Messungen während der Hochdruckbelegung des Iridiumkristalls in der Hochfrequenzspule mit 3,125 Pulsen/s (oben) und 6,25 Pulsen/s (unten).

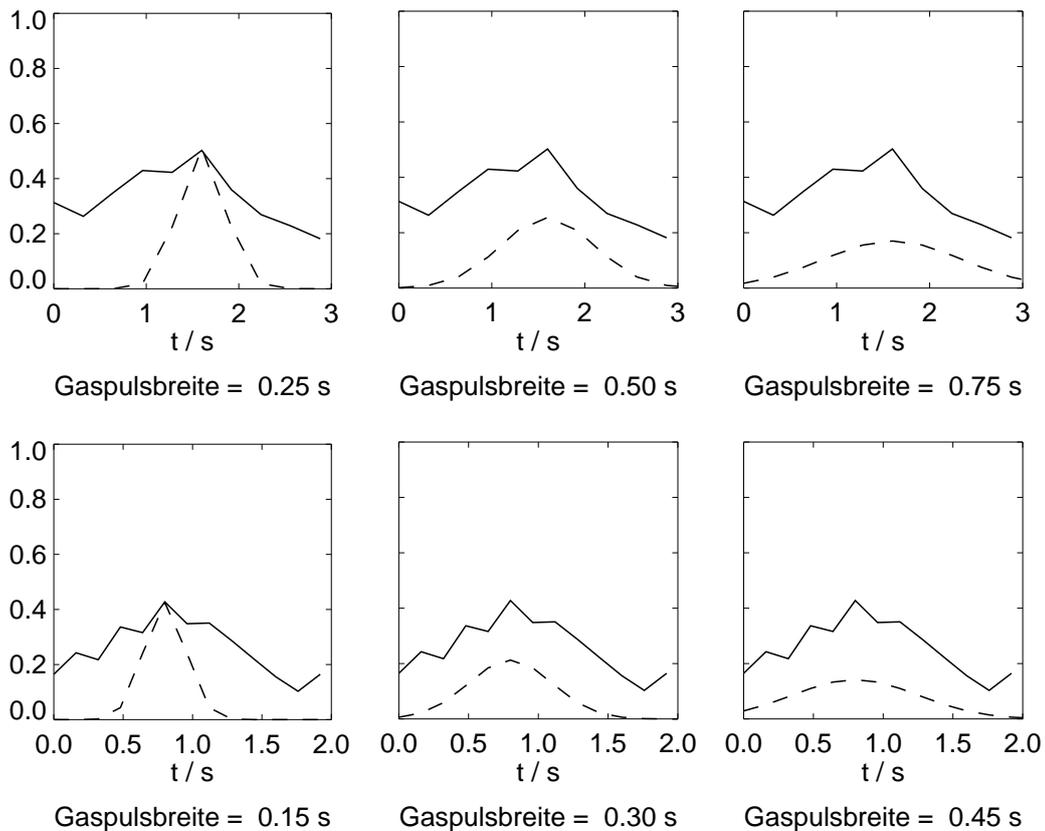


Abbildung 5.7: Auf das Signal einer Referenzmessung normierter Signalverlauf der zeitaufgelösten NMR-Messungen aus Abbildung 5.6 (durchgezogene Linie); oben: 3,125 Pulse/s, unten: 6,25 Pulse/s und Versuche, diesen Signalverlauf unter der Annahme eines Hochfrequenzpuls winkels von 90° und der Belegung mit unterschiedlich breiten gaußförmigen Xenongaspulsen zu modellieren (gestrichelte Linie).

aufgetragen, in diesem Fall normiert auf die ebenso ermittelte Signalgröße, die man erhält, wenn man die gesamte Xenonmenge dieses Experiments in einem Spektrum misst⁸, oben für die Messung mit 3,125 Pulsen/s und unten für jene

für die Bestimmung der Signalgröße statt der Linienbreite der jeweiligen Einzelmessung eine für das jeweilige Signal zu Rausch Verhältnis ermittelte mittlere Linienbreite verwandt (siehe Fußnote 12 auf Seite 101).

⁸ Für diese Referenzmessung wurde der Kristall genauso in der Hochfrequenzspule belegt wie bei den zeitaufgelösten Experimenten. Statt während der Belegung alle 80, 160 oder 320 ms wurde jedoch nur ein ansonsten identischer Hochfrequenzpuls eingestrahlt und zwar direkt nach Abschluss der Belegung. Die Messung wurde zweimal durchgeführt. Es ergaben sich Signalthöhen

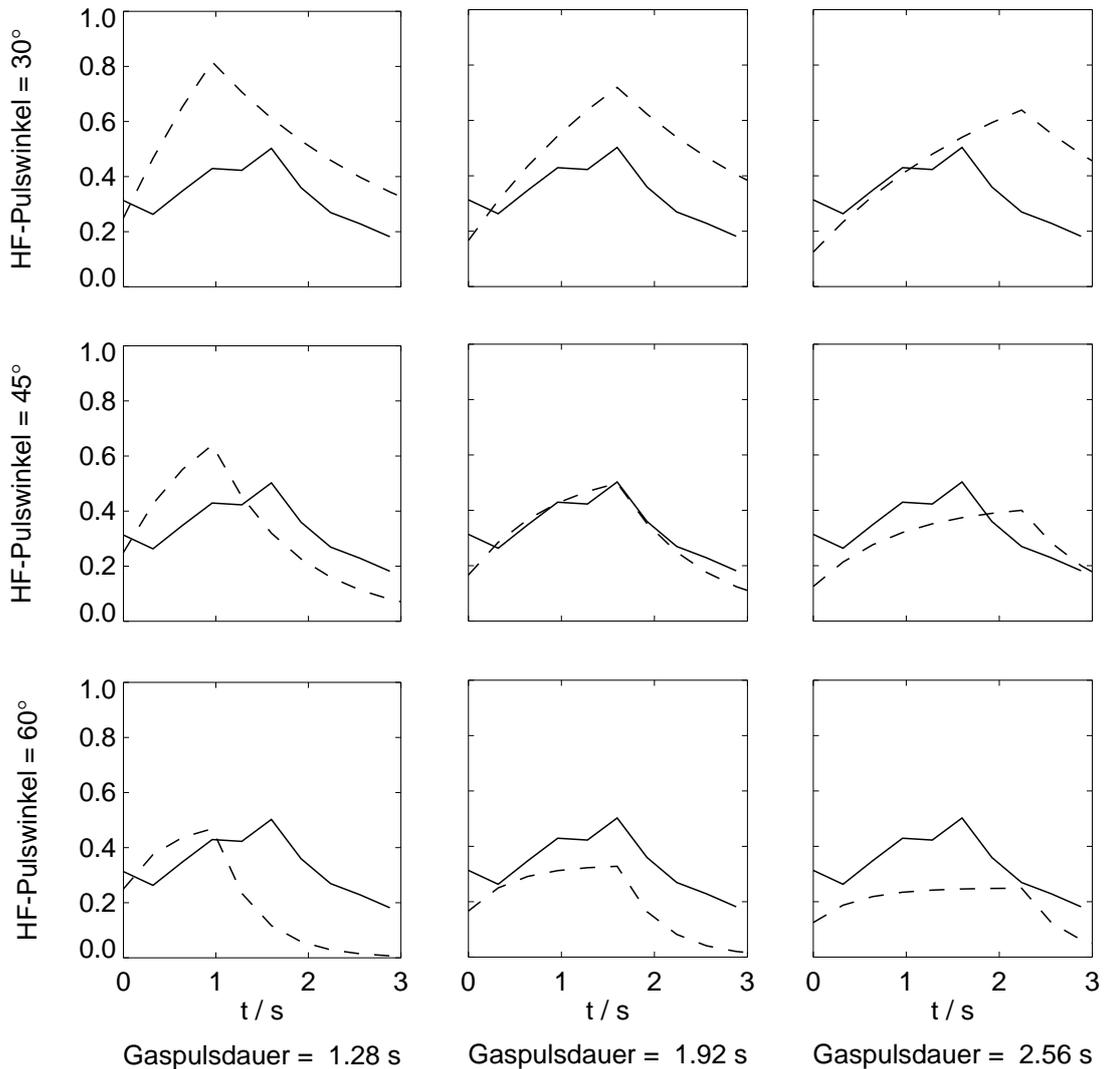


Abbildung 5.8: Auf das Signal einer Referenzmessung normierter Signalverlauf der zeitaufgelösten NMR-Messung mit 3,125 Pulsen/s aus Abbildung 5.6 (durchgezogene Linie) und Versuche, diesen Signalverlauf unter der Annahme einer Belegung mit rechteckigem Xenongaspuls unterschiedlicher Dauer mit unterschiedlichen Hochfrequenzpulswinkeln zu modellieren (gestrichelte Linie).

mit 6,25 Pulsen/s.

Die gestrichelten Kurven in Abbildung 5.7 stellen den Versuch dar, den Signalverlauf unter der Annahme eines gaußförmigen Gaspulses (und eines 90°- von 0,14 und 0,20 mV (Mittelwert 0,17 mV) und Linienbreiten von 0,43 und 0,62 kHz (Mittelwert 0,53 kHz).

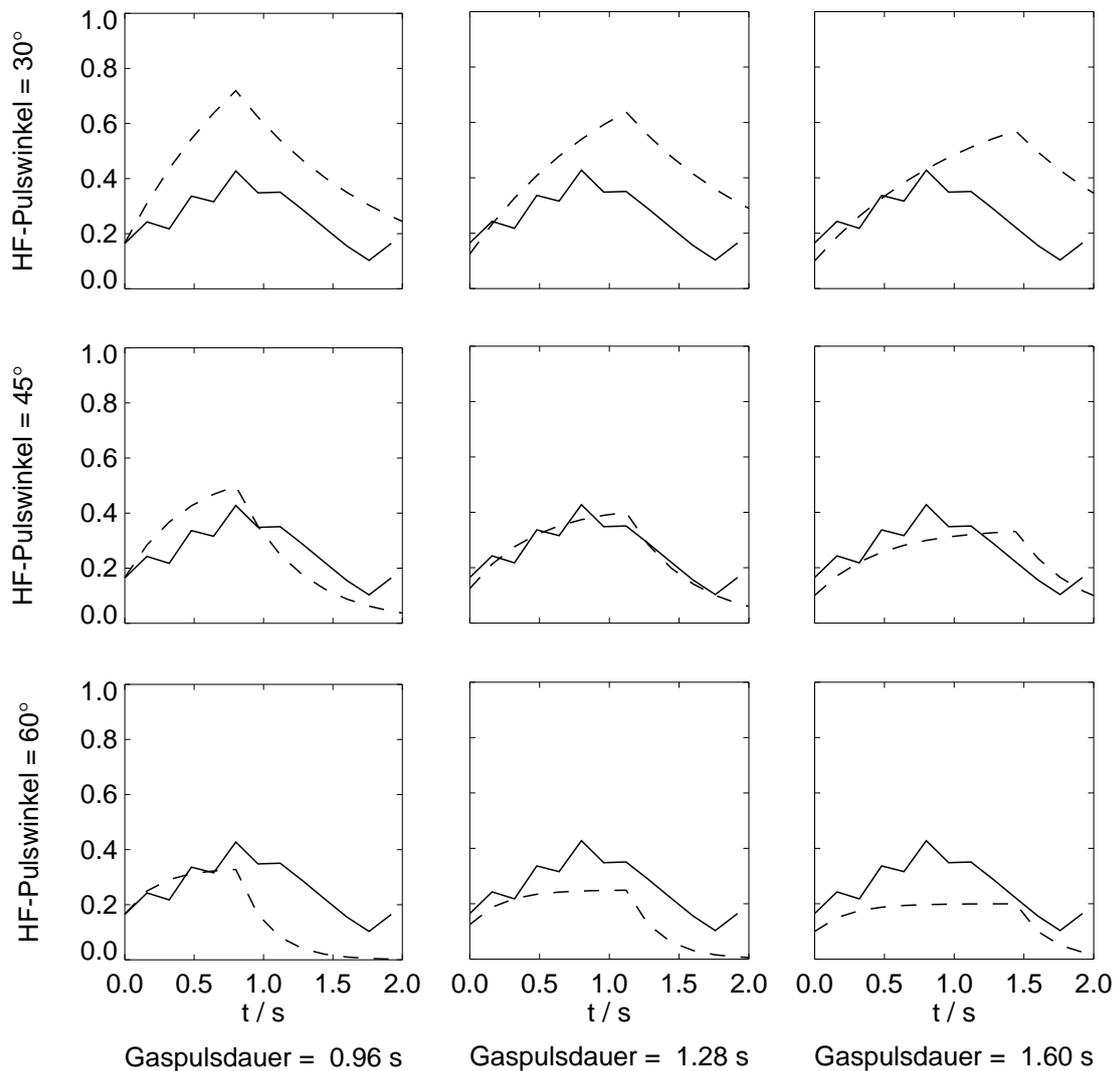


Abbildung 5.9: Auf das Signal einer Referenzmessung normierter Signalverlauf der zeitaufgelösten NMR-Messung mit 6,25 Pulsen/s aus Abbildung 5.6 (durchgezogene Linie) und Versuche, diesen Signalverlauf unter der Annahme einer Belegung mit rechteckigem Xenongaspuls unterschiedlicher Dauer mit unterschiedlichen Hochfrequenzpulswinkeln zu modellieren (gestrichelte Linie).

Hochfrequenzpulses) zu modellieren. Man sieht deutlich, dass nur entweder das Maximum oder die Breite des Signalverlaufs erklärt werden können. Auch eine andere Annahme für den Verlauf des Gaspulses als die gaußförmige kann zu keinem anderen Ergebnis führen, da das Integral des Signalverlaufs in dieser Auftragung immer eins sein muss, solange man davon ausgeht, dass der Hoch-

frequenzpulswinkel 90° betrug. Die Abbildungen 5.8 und 5.9 zeigen dagegen den Signalverlauf, wie er von einem zur Vereinfachung als rechteckig angenommenen Gaspuls für unterschiedliche Hochfrequenzpulse und unterschiedliche Dauer des Gaspulses zu erwarten ist. Der gemessene Signalverlauf lässt sich demnach sehr gut nachvollziehen, wenn für den Hochfrequenzpuls ein Pulswinkel von 45° und für die Dauer des Gaspulses 1,9 s bei der Messung mit 3,125 Pulsen/s und 1,3 s bei der Messung mit 6,25 Pulsen/s angenommen werden⁹.

Die gleiche Analyse wurde auch mit allen anderen zeitaufgelösten Messungen durchgeführt. Dabei lassen sich alle Messverläufe mit einem Hochfrequenzpulswinkel von 45° und einer Gaspulsdauer von ein bis zwei Sekunden erklären, wobei allerdings die Analysen der Messungen mit 12,5 Pulsen/s vor allem hinsichtlich der Gaspulsdauer sehr unsicher sind, da aufgrund der kleinen Signale die jeweils ersten und letzten Spektren einer Spektrenfolge nur schwer zu erkennen sind. Als **mittlere Gaspulsdauer** der Messungen mit 3,125 Pulsen/s und 6,25 Pulsen/s erhält man **1,4 s**.

Alle in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente mit Flüssigheliumkühlung und die in den Abschnitten 5.1.2 und 4.2.2 beschriebenen Experimente mit mit 1 mbar Stickstoff gefluteter Vakuumkammer sowie die meisten der Versuche mit Flüssigstickstoffkühlung (Abschnitt 5.1.1) wurden mit derselben Hochfrequenzpulsleistung von etwa 70 W und derselben Hochfrequenzpulslänge von $16 \mu\text{s}$ und demnach alle mit einem Hochfrequenzpulswinkel von 45° durchgeführt. Diese Kombination aus Pulsleistung und -länge, die in dem Messkopf zur Polarisationsbestimmung für Xenongas im Nachweisröhrchen der Polarisationsapparatur gerade einen 60° -Puls ergibt, wurde für die Experimente mit dem Oberflächenmesskopf gewählt, um das Risiko eines 180° -Pulses, mit dem kein NMR-Signal gemessen werden kann, selbst wenn genügend Material und Polarisation vorhanden sind, möglichst gering zu halten. Obige Analyse zeigt nun, dass die Bedenken unbegründet waren, da die Hochfrequenzspule des Oberflächenmesskopfs bei gleicher Pulsleistung ein kleineres Hochfrequenzfeld erzeugt als die des Polarisationsmesskopfs. Zu erklären ist das zum einen mit dem größeren Durchmesser der Hochfrequenzspule des Oberflächenmesskopfs und zum anderen mit der Auf-

⁹Die Streuung bei der Gaspulsdauer ist nicht weiter erstaunlich, da der Auftauprozess sicher nicht jedesmal genau identisch abläuft, z.B. wird die Geschwindigkeit des Auftauens vom Füllstand des Dewars der Kühlfalle zum Zeitpunkt des Entfernens abhängen. Außerdem wird die Verteilung des Xenons in der Kühlfalle, welche wiederum vom Dewarfüllstand während des Befüllens mit Xenon und von der Lagerdauer abhängt, den Auftauprozess beeinflussen.

teilung des Oberflächenmesskopfs in zwei Teile [Sta97], wodurch die Resonanzkreisgüte aufgrund der Dämpfung des zusätzlichen Kabels herabgesetzt wird.

Mengenbestimmung

Aus den Referenzmessungen, bei denen die gesamte Xenonmenge nach Abschluss der Belegung mit nur einem Hochfrequenzpuls gemessen wurde (siehe Fußnote 8 auf Seite 87), kann mittels Gleichung 2.29 wieder das Produkt aus adsorbierter Teilchenzahl und ^{129}Xe -Kernspinolarisation bestimmt werden. Dabei wird wieder berücksichtigt, dass bei einem Hochfrequenzpulswinkel von 45° das Signal um einen Faktor $1/\sqrt{2}$ kleiner ist als das maximal mögliche Signal eines 90° -Pulses:

$$S_{f,a} \cdot \Delta \cdot T_B = 4,5 \text{ mV} ,$$

$$N_{Xe} \cdot P = 6,9 \cdot 10^{17} \text{ Atome } \% .$$

Unter der Annahme einer Xenopolarisation von 35 % erhält man dann für die Xenonmenge, die bei Belegung des Kristalls in der Resonanzspule insgesamt auf den der NMR zugänglichen Flächen (Kristall und Haltedrähte) adsorbiert, $2,0 \cdot 10^{16}$ Atome, also etwa 53 ML Xenon (siehe Fußnote 2 auf Seite 78). Obiger Analyse zufolge wird der Kristall innerhalb von 1,4 s mit diesen 53 ML belegt, woraus sich eine **Belegungsrate von etwa 38 ML/s** ergibt. Während der 80 ms zwischen den Pulsen der Messungen mit 12,5 Pulsen/s wachsen also $1,1 \cdot 10^{15}$ Atome bzw. etwa 3 ML zusätzliches Xenon auf dem Kristall auf.

Resonanzfrequenz und Linienbreite

Die gemessenen Resonanzlinien liegen bei großer Streuung der Einzelwerte (siehe unten) etwa 320 ppm neben der Resonanzfrequenz von Xenongas. Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der Resonanzverschiebung des Xenonfestkörpers von $-0,278 \text{ ppm/K}$ [BC66, CN72, RLR⁺92], so stimmt dieser Wert überein mit der in [RLR⁺92] beschriebenen entsprechend der Volumenssuszeptibilität von Xenon verschobenen Festkörperresonanz einer dünnen Xenonschicht, deren Flächennormale wie in diesem Experiment senkrecht zum Magnetfeld orientiert ist, wobei für die Xenonschicht eine Temperatur von 45 K angenommen wird. Dass bei allen Messungen die Festkörperresonanz beobachtet wird, ist nicht weiter verwunderlich, da selbst bei den Messungen mit 12,5 Pulsen/s immer noch etwa 3 ML Xenon zwischen den Pulsen aufwachsen, von denen etwa 2 ML bereits

wieder bedeckt und somit hinsichtlich ihrer Koordinationszahl zu Volumenatomen geworden sind, wenn das Spektrum aufgenommen wird. Außerdem bleibt nach einem 45° -Puls jeweils noch ein Anteil von $\cos(45^\circ) = 1/\sqrt{2}$ der Polarisation erhalten, so dass auch tiefer liegende Schichten weiterhin polarisiert sind und mitgemessen werden. Neben der Festkörperlinie ist in den Spektren allerdings keine weitere Resonanzlinie zu beobachten, die der Xenonoberfläche zuzuordnen wäre. Im Einzelspektrum wäre das nach Abschnitt 2.3.5 auch nicht zu erwarten gewesen, aber auch bei Addition aller Spektren einer Spektrenfolge ist kein Oberflächensignal zu erkennen. Wahrscheinlich führt die Inhomogenität der Oberfläche dazu, dass das Oberflächensignal auf eine Vielzahl von Resonanzlinien verteilt ist (die sich möglicherweise zu einer mehrere kHz breiten Linie überlagern), von denen jede einzelne sogar für das Summensignal zu schwach ist (siehe auch Abschnitte 5.2.3 und 6.1).

Geht man davon aus, dass die erste Lage Xenon auf dem Iridiumkristall innerhalb der 80 ms zwischen den Pulsen der Messungen mit 12,5 Pulsen/s bereits vollständig relaxiert ist (siehe Abschnitt 2.4.1), so stammt das Signal im ersten Signal enthaltenden Spektrum einer Spektrenfolge im Wesentlichen von der zweiten und der dritten Lage Xenon. Die Resonanzfrequenz der zweiten Lage sollte sich aufgrund der Knight-Shift von der Festkörperresonanz unterscheiden¹⁰ und auch die Resonanzfrequenz der dritten (bzw. der teilweise schon existierenden vierten) Lage sollte kein Festkörpersignal liefern, da sie zu diesem Zeitpunkt der Belegung die Oberflächenschicht bildet. Daher sollte in diesem Spektrum neben dem Oberflächensignal und dem *Knight-verschobenen* Signal der zweiten Lage noch fast kein Volumensignal enthalten sein. In dem jeweils ersten Signal enthaltenden Spektrum der Messungen mit 12,5 Pulsen/s nach Abweichungen von der Festkörperresonanz zu suchen, ist jedoch wegen des kleinen Signal zu Rausch Verhältnisses im Einzelspektrum praktisch nicht möglich. Tatsächlich ist es kaum möglich, das erste Signal enthaltende Spektrum überhaupt zu identifizieren. Addiert man dagegen alle vier Messungen einer Messreihe auf, so verbessert sich das Signal zu Rausch Verhältnis um einen Faktor zwei und entsprechend erhöht sich die Chance ein Oberflächensignal zu finden, vorausgesetzt es gelingt, die Spektren

¹⁰Nach den Berechnungen von W. Mannstadt [Man01] ist in der 2. Lage Xenon auf Pt(111) eine Knight-Shift von 75 ppm zu erwarten (siehe Tabelle 2.1). Da die Ergebnisse für die 1. Lage kaum davon abhängen, welches Metall als Substrat gewählt wurde, ist auch in der 2. Lage nicht mit einer starken Substratabhängigkeit zu rechnen. Demnach erwartet man auch auf Ir(111) in der 2. Lage Xenon eine Knight-Shift von ungefähr 75 ppm.

der Einzelmessungen korrekt zuzuordnen, so dass tatsächlich die jeweils ersten Signal enthaltenden Spektren miteinander addiert werden. Um das zu erreichen, wurden alle Spektren einer Messung mit den dem Augenschein nach korrespondierenden Spektren der anderen Messungen addiert und dann die Zuordnung der Spektren variiert, um dabei im ersten Signal enthaltenden Summenspektrum nach einer deutlichen Abweichung vom Festkörpersignal zu suchen.

Die Abbildungen 5.10 und 5.11 zeigen die Spektren der Einzelmessungen der zweiten Messreihe und Abbildung 5.12 deren Summenspektren, wobei die Zahlenreihen, mit denen die Spektren beschriftet sind, die Zuordnung der Spektren der Einzelmessungen wiedergeben. In Abbildung 5.12 sind unten die ersten neun Spektren vergrößert dargestellt. Mit der dargestellten Zuordnung der Spektren lässt sich tatsächlich eine Abweichung des ersten Signal enthaltenden Summenspektrums vom Festkörpersignal in den darauffolgenden Spektren erkennen: Die Resonanzlinie ist um etwa 20 ppm gegenüber der Festkörperresonanz zu kleineren Frequenzen hin, d.h. in Richtung Gasresonanz, verschoben. Diese Verschiebung müsste nun allerdings auch in dem entsprechenden Summenspektrum der ersten Messreihe zu finden sein. Eine Zuordnung der Einzelspektren, die ein vergleichbares Bild liefert, konnte dort allerdings nicht gefunden werden, Abbildung 5.13 zeigt jedoch eine mögliche Zuordnung, bei der im zweiten Signal enthaltenden Summenspektrum die Resonanzlinie zu kleineren Frequenzen hin deutlich verbreitert ist. Es kann sich sowohl hierbei als auch bei der obigen vermeintlichen Resonanzverschiebung um ein Artefakt des Rauschens handeln. Genauso kann allerdings auch die Resonanzlinie im vermeintlich ersten Signal enthaltenden Summenspektrum lediglich eine zufällig bei der Festkörperresonanz liegende Rauschspitze sein, so dass die Verbreiterung hier und die Verschiebung oben tatsächlich einen Oberflächeneffekt widerspiegeln. Ob dieses der Fall ist, kann letztlich nur durch zukünftige Experimente mit besserem Signal zu Rausch Verhältnis entschieden werden.

Die Resonanzfrequenzen der Spektren liegen zwar im Mittel etwa 320 ppm neben der Gasresonanz, also genau dort, wo die Resonanzlinie des Festkörpers zu erwarten ist, die mit dem Lorentzfit ermittelten Einzelwerte zeigen allerdings genauso wie die ebenso gewonnenen Einzelwerte der Linienbreite eine große Streuung. Eine optische Kontrolle des Fits zeigt dabei keine groben Abweichungen der Fitkurven von den Resonanzlinien, so dass diese Streuung nicht auf eventuelle Unzulänglichkeiten des Fits zurückgeführt werden kann. In Abbildung 5.14 sind die Einzelwerte der Linienbreite gegen die Einzelwerte der Resonanzfrequenz auf-

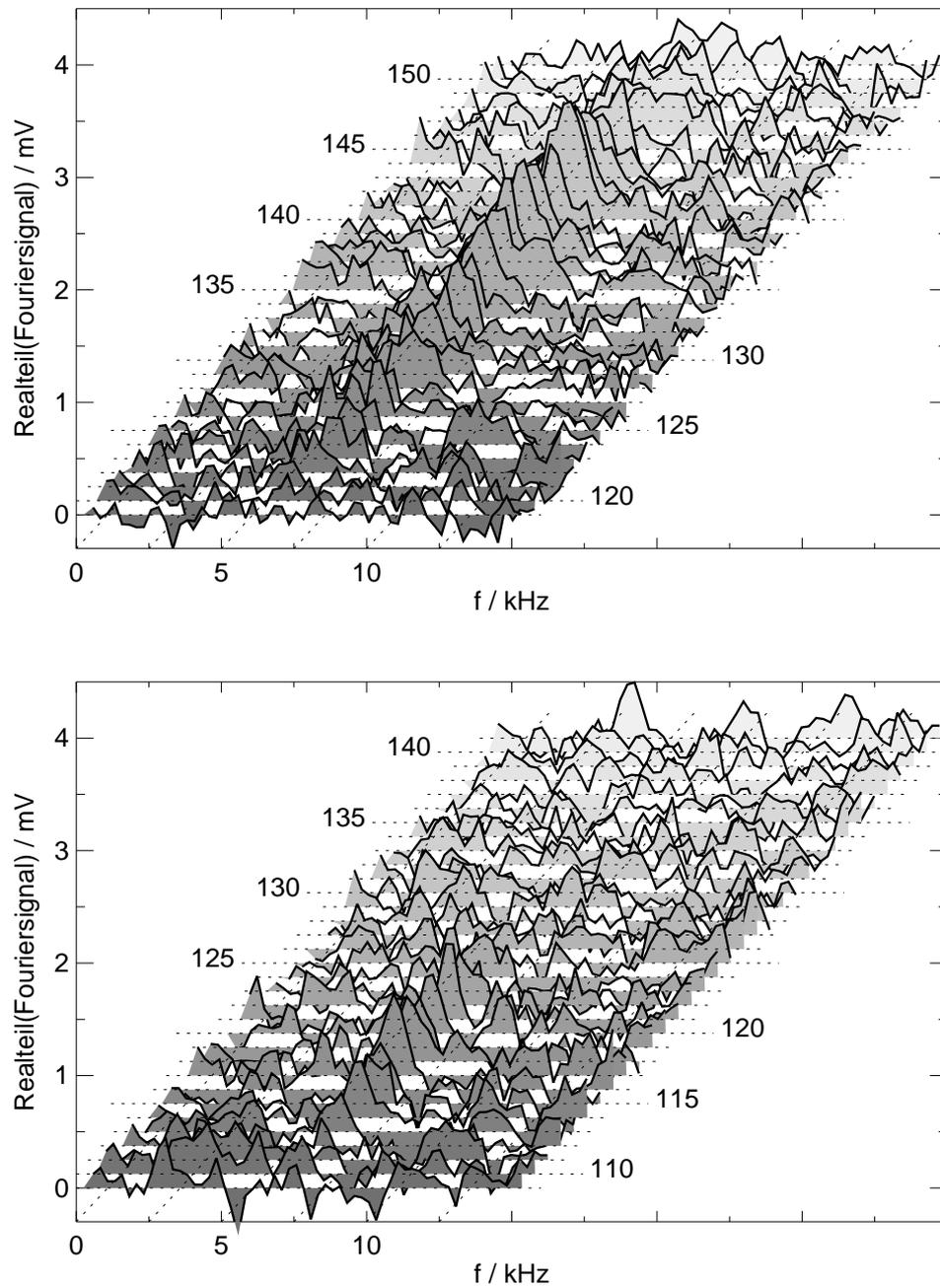


Abbildung 5.10: Spektrenfolgen zeitaufgelöster NMR-Messungen mit 12,5 Pulsen/s während der Hochdruckbelegung des Iridiumkristalls in der Hochfrequenzspule, erste (oben) und zweite (unten) Messung der zweiten Messreihe. Die Spektren sind vom Beginn der Messung an durchnummeriert.

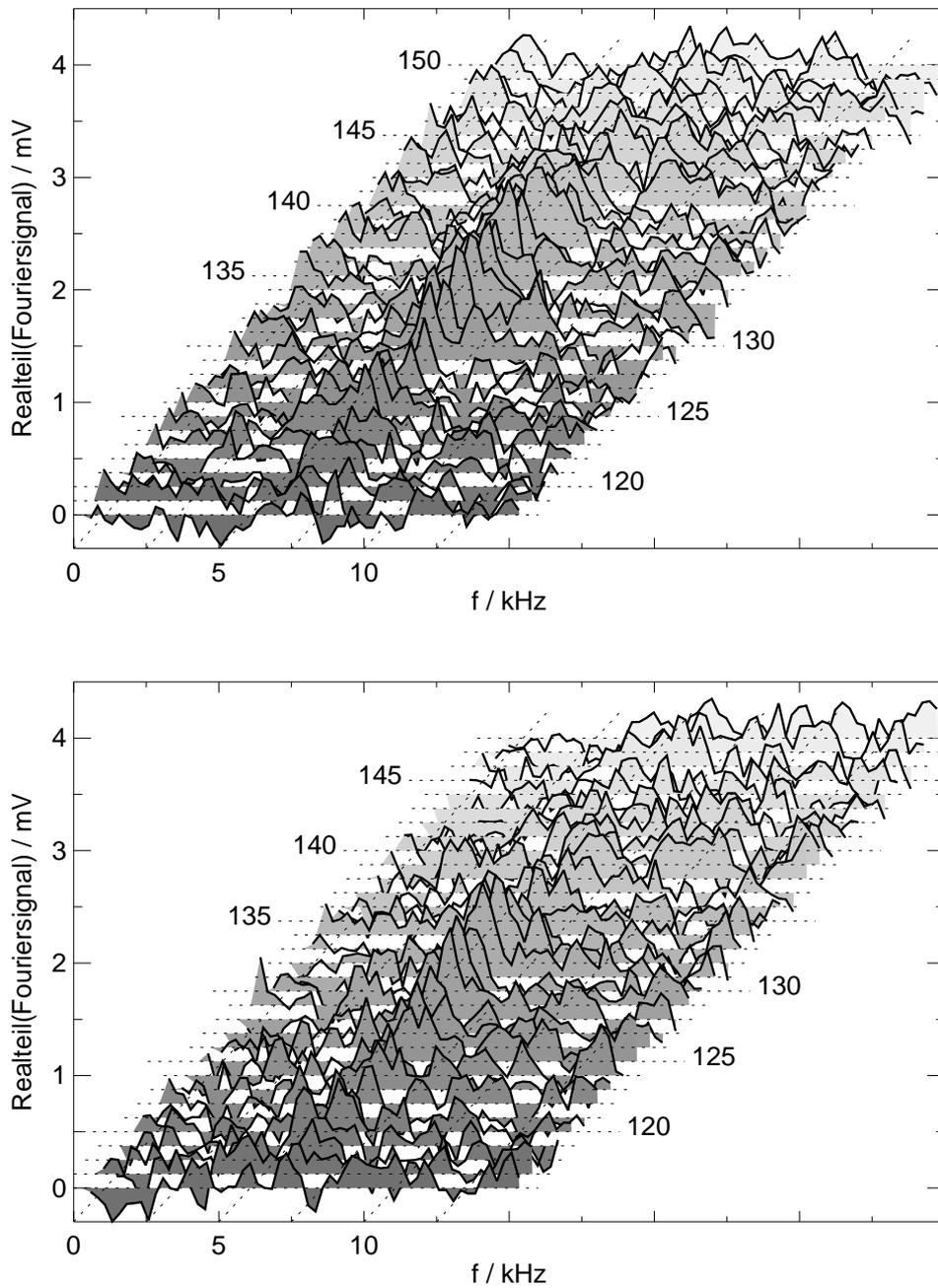


Abbildung 5.11: Spektrenfolgen zeitaufgelöster NMR-Messungen mit 12,5 Pulsen/s während der Hochdruckbelegung des Iridiumkristalls in der Hochfrequenzspule, dritte (oben) und vierte (unten) Messung der zweiten Messreihe. Die Spektren sind vom Beginn der Messung an durchnummeriert.

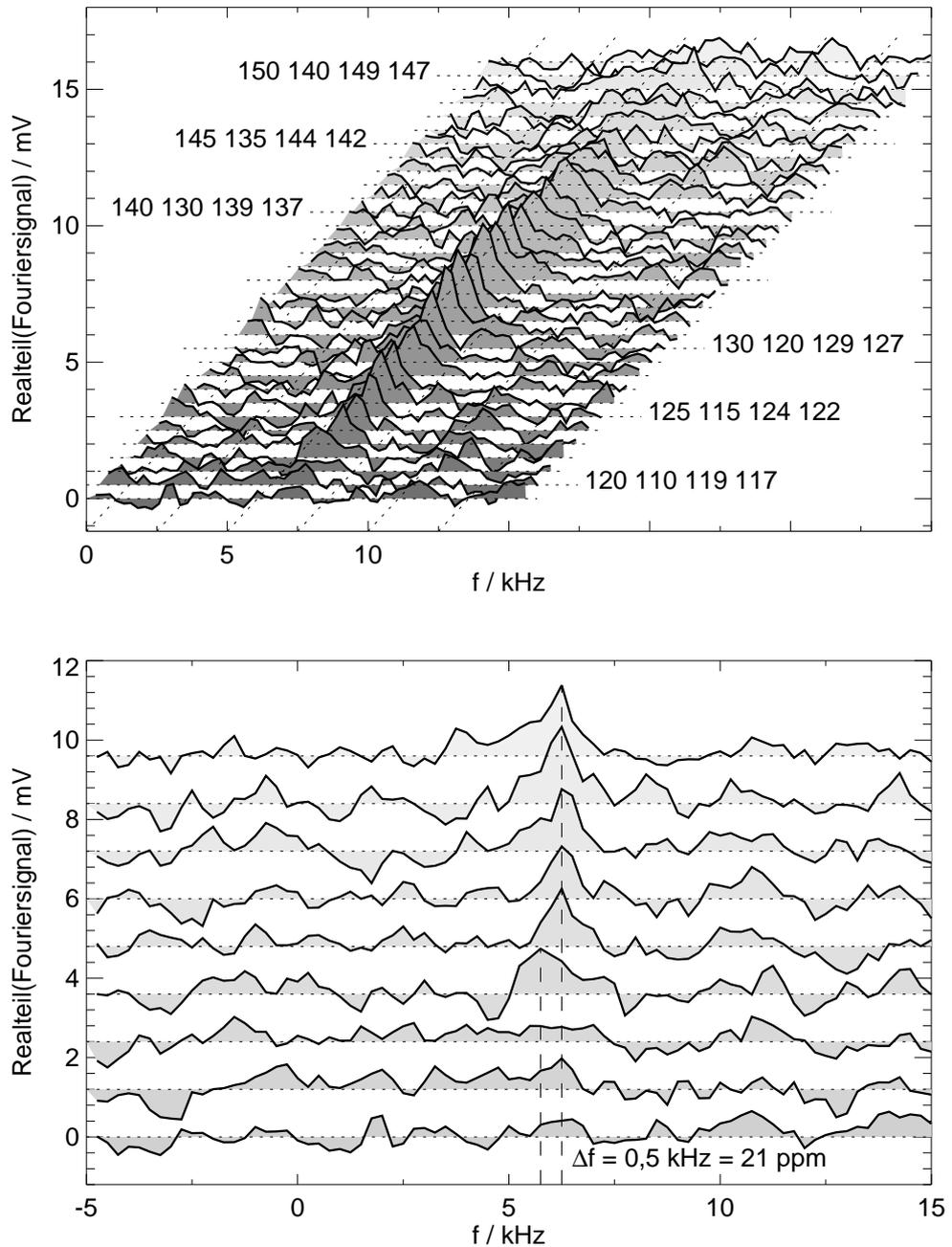


Abbildung 5.12: *Spektrenfolge der Summenspektren der NMR-Messungen der zweiten Messreihe mit 12,5 Pulsen/s, die Nummern bezeichnen die jeweils addierten Spektren der ersten bis vierten Messung dieser Messreihe entsprechend der in den Abbildungen 5.10 und 5.11 verwandten Nummerierungen. Unten sind die ersten neun Spektren der oberen Abbildung nochmal dargestellt.*

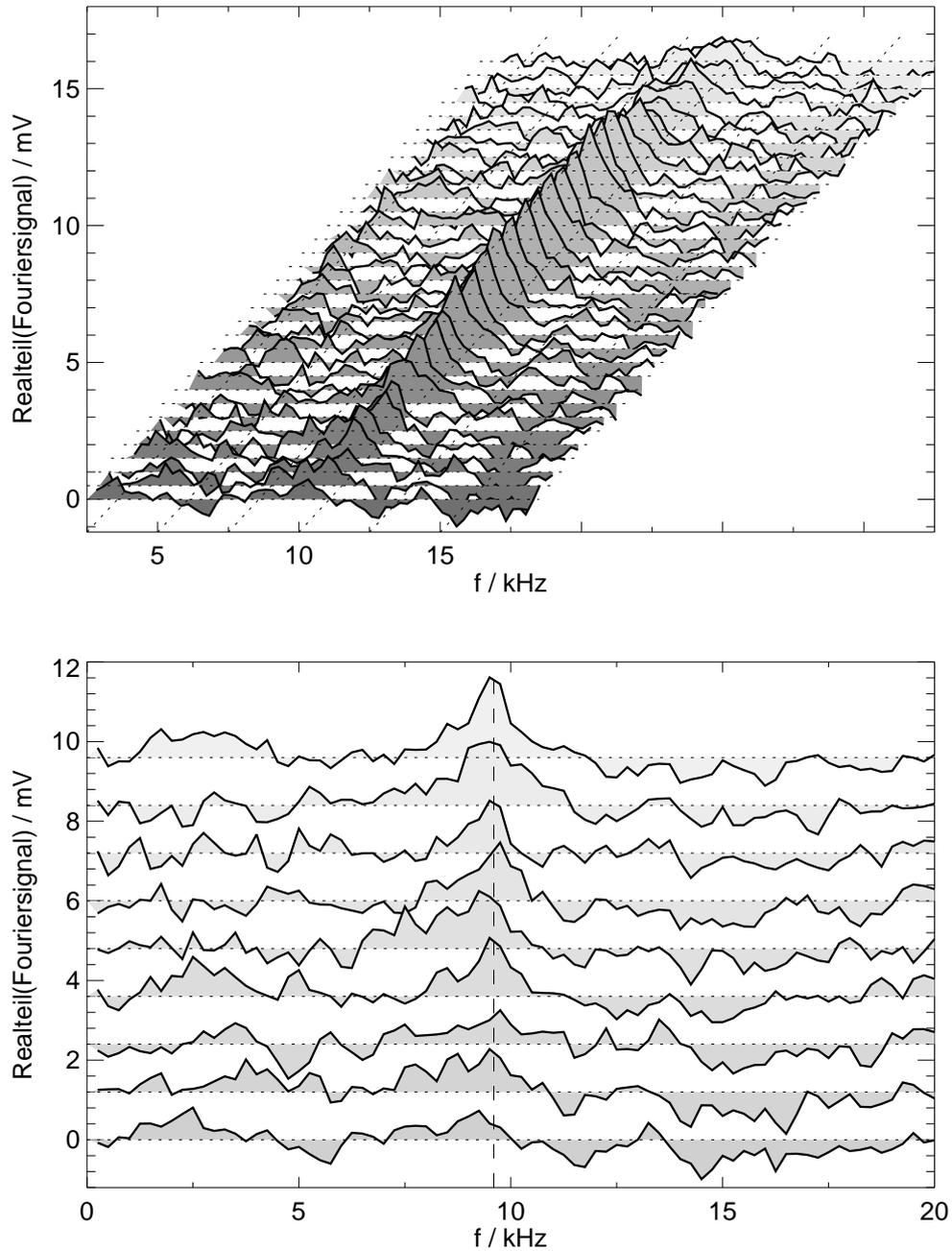


Abbildung 5.13: *Spektralfolge der Summenspektren der vier NMR-Messungen der ersten Messreihe mit 12,5 Pulsen/s. Unten sind die ersten neun Spektren der oberen Abbildung nochmal dargestellt.*

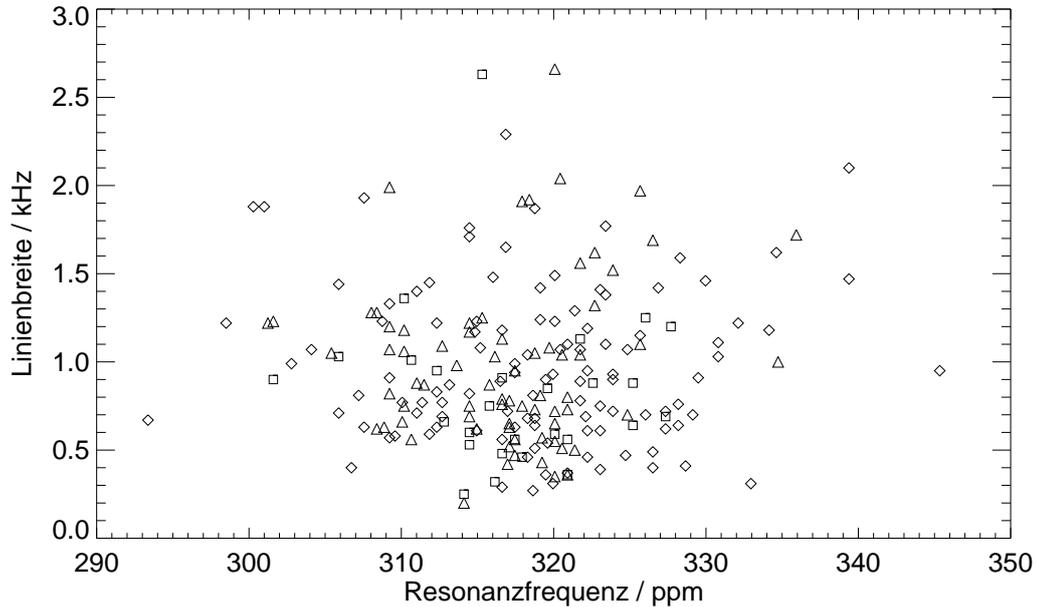


Abbildung 5.14: Mit Lorentzfit ermittelte Linienbreiten und Resonanzfrequenzen aller Einzelspektren der zeitaufgelösten NMR-Messungen mit 3,125 Pulsen/s (\square), 6,25 Pulsen/s (\triangle) und 12,5 Pulsen/s (\diamond), bei denen eine Resonanzlinie glaubhaft erkannt und gefittet werden konnte.

getragen. Es ist keine Korrelation zwischen Linienbreite und Resonanzfrequenz festzustellen, die darauf hinweisen würde, dass die Streuung auf unterschiedliche Verteilungen des Xenons auf den der NMR zugänglichen Flächen des Kristalls und der Haltedrähte zurückzuführen wäre. In Abbildung 5.15 oben sind die Einzelwerte der Resonanzfrequenz und unten der Linienbreite gegen das aus dem Fit ermittelte Signal zu Rausch Verhältnis aufgetragen. Die Streuung der Resonanzfrequenzen, die Streuung der Linienbreiten und auch die mittlere Linienbreite nehmen mit kleiner werdendem Signal zu Rausch Verhältnis deutlich zu. Die Analyse im folgenden Abschnitt, bei der die Messwerte aus diesem und aus Abschnitt 5.2.1 zusammen betrachtet werden, zeigt, dass zwar die mit kleiner werdendem Signal zu Rausch Verhältnis zunehmende Streuung der Messwerte auf das Rauschen zurückgeführt werden kann, nicht jedoch die Zunahme der Linienbreite selbst.

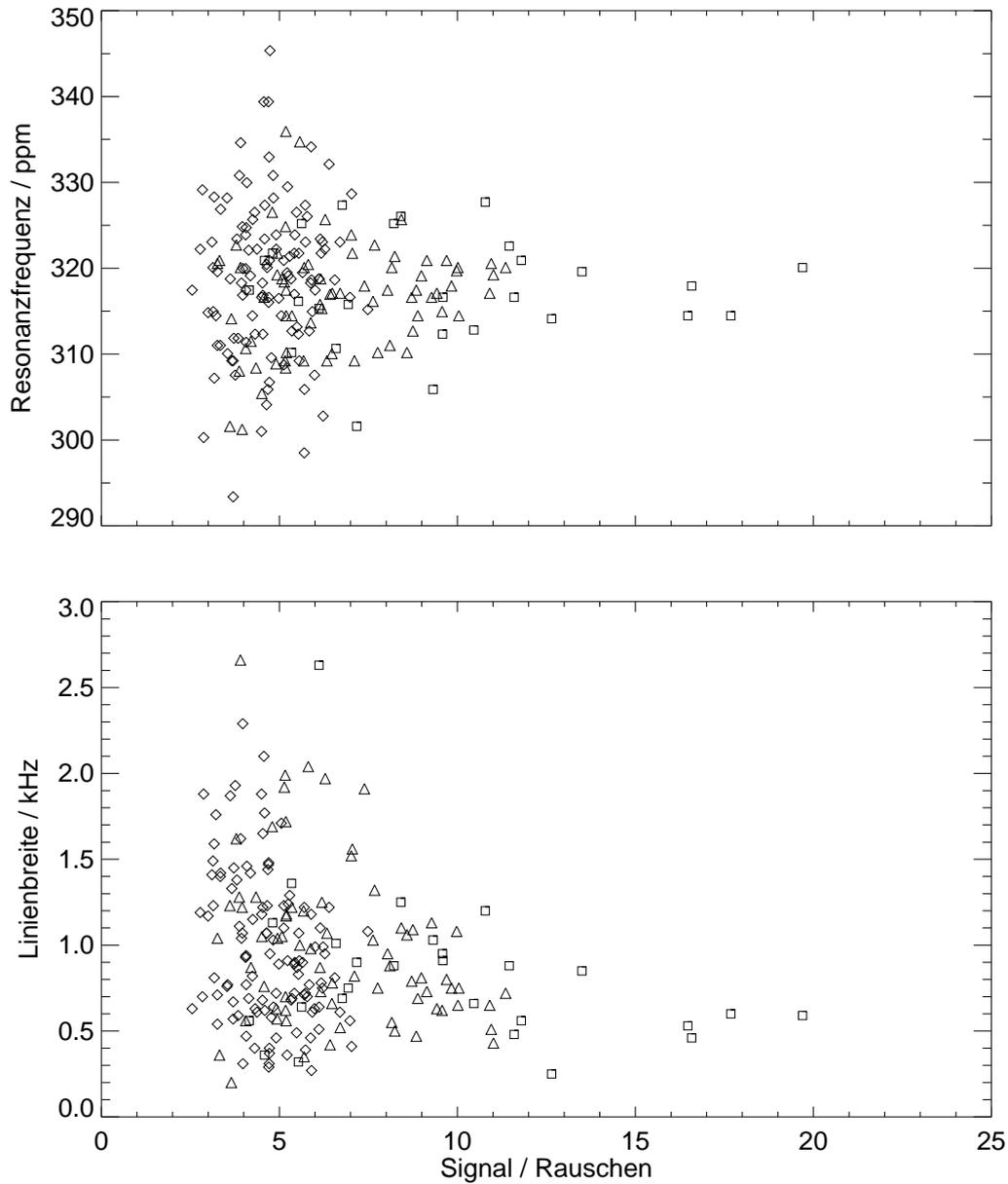


Abbildung 5.15: Mit Lorentzfit ermittelte Resonanzfrequenzen (oben), Linienbreiten (unten) und Signal zu Rausch Verhältnisse aller Einzelspektren der zeitaufgelösten NMR-Messungen mit 3,125 Pulsen/s (□), 6,25 Pulsen/s (△) und 12,5 Pulsen/s (◇), bei denen eine Resonanzlinie glaubhaft erkannt und gefittet werden konnte.

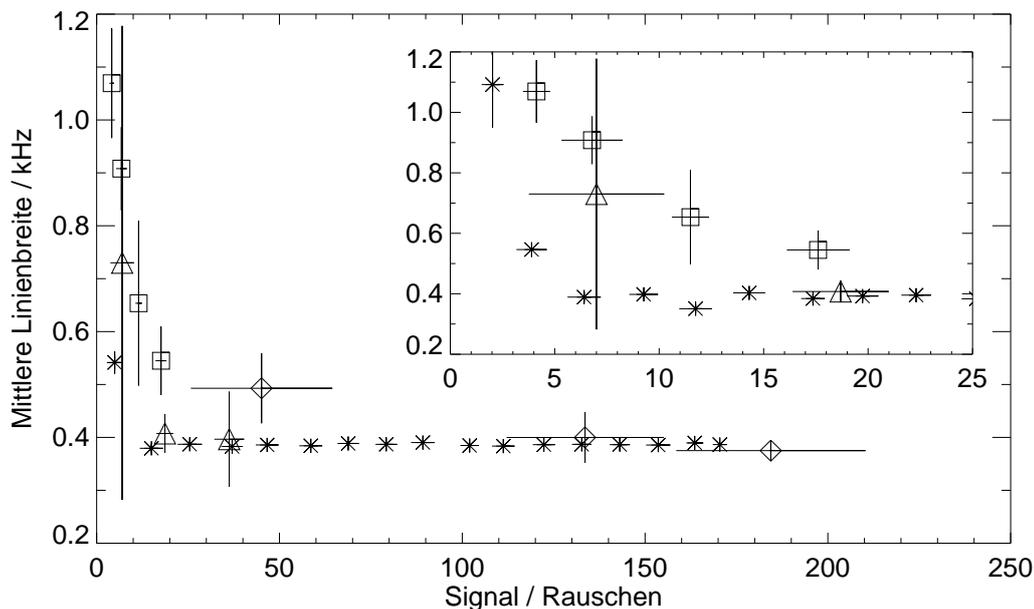


Abbildung 5.16: Über den jeweils durch die horizontalen Fehlerbalken gekennzeichneten Bereich gebildete Mittelwerte der mittels Lorentzfits gewonnenen Linienbreiten und Signal zu Rausch Verhältnisse der Resonanzlinien der zeit aufgelösten NMR-Messungen aus Abschnitt 5.2.2 (\square) sowie der NMR-Messungen mit niederdruckbelegtem (\triangle) und hochdruckbelegtem (\diamond) Kristall aus Abschnitt 5.2.1 als auch einer Simulation eines exponentiell abfallenden FIDs mit gaußverteiltem Rauschen (\times).

5.2.3 Linienbreite und Resonanzfrequenz

Bereits in Abschnitt 5.2.2 wurde darauf hingewiesen, dass zum einen die einzelnen mit einem Lorentzfit ermittelten Messwerte der Linienbreite und der Resonanzfrequenz der dort vorgestellten zeit aufgelösten Messungen eine mit abnehmendem Signal zu Rausch Verhältnis deutlich zunehmende große Streuung aufweisen und das zum anderen auch die mittlere Linienbreite selbst mit abnehmendem Signal zu Rausch Verhältnis ansteigt. Letzteres wird in Abbildung 5.16 nochmal verdeutlicht: Dort ist die jeweils über eine Schar von Messwerten mit ähnlichem Signal zu Rausch Verhältnis gemittelte Linienbreite gegen das mittlere Signal zu Rausch Verhältnis der Schar aufgetragen. Die horizontalen Fehlerbalken haben eine Länge von zwei mal der Standardabweichung der Signal zu Rausch Verhältnisse

der Schar und kennzeichnen damit den Bereich, über den der jeweilige Mittelwert gebildet wurde. Die vertikalen Fehlerbalken haben dagegen eine Länge von zwei mal der Standardabweichung des Mittelwerts der Linienbreiten und sind somit ein Maß für die Zuverlässigkeit des Mittelwerts. Neben den durch die Quadrate gekennzeichneten Werten der zeitaufgelösten Messungen aus Abschnitt 5.2.2 sind auch die analog ermittelten Werte der Messungen aus Abschnitt 5.2.1, bei denen der Kristall zumeist mit einer deutlich größeren Menge Xenon erst vor der Einlassöffnung des Glasfingers belegt und anschließend für die NMR-Messung in die Hochfrequenzspule gefahren wurde, aufgetragen. Dabei wurden die Messwerte mit niederdruckbelegtem (Dreiecke) und hochdruckbelegtem (Rauten) Kristall getrennt berücksichtigt. Daneben sind in der Abbildung die ebenso gebildeten Mittelwerte einer Simulation dargestellt (Kreuze), bei der einem „FID“ der Form $\cos(\omega t) \exp(-t/T)$ mit $\omega = 2\pi \cdot 10 \text{ kHz}$ und $T = 0,885 \text{ ms}$ ein im Rechner erzeugtes gaußverteiltes Rauschen überlagert wurde. Die Samplingrate wurde mit 200 kHz genauso wie bei den meisten¹¹ Messungen und die Beobachtungsdauer mit 4 ms so wie bei den zeitaufgelösten Messungen gewählt. Anschließend wurden diese simulierten Signale genauso fouriertransformiert und mit einer Lorentzkurve gefittet wie die gemessenen Spektren. Die Zerfallskonstante T der Simulation ist so gewählt, dass die Linienbreite in etwa mit der mittleren Linienbreite der hochdruckbelegten Messungen bei großem Signal zu Rausch Verhältnis übereinstimmt. Zwar zeigt auch die Simulation einen Anstieg der mittleren Linienbreite bei kleiner werdendem Signal zu Rausch Verhältnis, allerdings erst unterhalb eines Signal zu Rausch Verhältnisses von etwa fünf. Dagegen ist vor allem in der vergrößerten Darstellung deutlich zu erkennen, dass der Anstieg bei den Messwerten der zeitaufgelösten¹² und der hochdruckbelegten Messungen schon bei viel größerem Signal zu Rausch Verhältnis beginnt und somit nicht allein durch das Rauschen erklärt werden kann. Die niederdruckbelegten Messungen scheinen dagegen der Simulation zu folgen, allerdings ist hier die Statistik so schlecht, dass diese Feststellung entsprechend unsicher ist. Im übrigen ist auch die mittlere Linienbreite

¹¹Die hoch- und niederdruckbelegten Messungen wurden teilweise mit 200 kHz Samplingrate und 50 ms Beobachtungsdauer und teilweise mit 500 kHz Samplingrate und 20 ms Beobachtungsdauer durchgeführt. Alle zeitaufgelösten Messungen wurden mit 200 kHz Samplingrate und 4 ms Beobachtungsdauer aufgenommen

¹² Der Anstieg der mittleren Linienbreite der zeitaufgelösten Messungen bei kleiner werdendem Signal zu Rausch Verhältnis lässt sich mit der Funktion $\Delta = 0,40 \text{ kHz} + 0,65 \text{ kHz} \cdot \exp(-(S/N - 4)/8,5)$ anpassen. Diese wurde verwandt, um die Linienbreiten der Einzelspektren für die Analyse des Signalverlaufs der Messungen in Abschnitt 5.2.2 zu bestimmen.

beim größten mittleren Signal zu Rausch Verhältnis mit 0,375 kHz immer noch größer als der für den isotropen polykristallinen Festkörper bekannte Wert von 0,30 - 0,32 kHz [YN63].

In Abbildung 5.17 wird der Anstieg der mittleren Linienbreite bei kleiner werdendem Signal zu Rausch Verhältnis bei den zeitaufgelösten Messungen nochmal detailliert betrachtet. Abbildung 5.17 a) zeigt die mittleren Linienbreiten der drei Zeitaufösungen getrennt. Ein Unterschied zwischen diesen ist im Rahmen der Fehlerbalken nicht zu erkennen. Das Signal zu Rausch Verhältnis ist ein Maß für das Produkt aus Teilchenzahl und Polarisation. Geht man davon aus, dass die Polarisation des eingesetzten Xenons bei allen Messungen in etwa gleich war, so erklärt sich der Anstieg des Signals zu Beginn der Spektrenfolge einer Messung (siehe Abbildung 5.6) mit der Zunahme des messbar polarisierten Anteils der Xenonschicht, während der Abfall des Signals am Ende einer Spektrenfolge auf die Abnahme der Polarisation durch die Hochfrequenzpulse zurückzuführen ist. Um diese Situationen zu trennen, sind in Abbildung 5.17 b), c) und d) die drei Zeitaufösungen nochmals jeweils einzeln dargestellt. Dabei wurde der Messverlauf jeder einzelnen Messung in drei gleich lange Phasen unterteilt. Vergleicht man bei den Messungen mit 6,25 und 3,125 Pulsen/s die jeweiligen Mittelwerte bei kleinstem Signal zu Rausch Verhältnis des ersten und des letzten Drittels, also jeweils die Mittelwerte der Linienbreiten aus dem Signalanstieg zu Beginn und dem Signalabfall zum Schluss einer Spektrenfolge, so gewinnt man den Eindruck, dass die Signale im Verlauf einer Messung breiter werden. Allerdings ist auch dieser Effekt aufgrund der schlechten Statistik im Rahmen der Fehlerbalken nicht signifikant. Dass er bei der Messung mit 12,5 Pulsen/s gar nicht auftritt, kann zum einen an der besseren Statistik, zum anderen jedoch auch daran liegen, dass bei diesen Messungen der eigentliche Signalanstieg zu Beginn und der Signalabfall zum Schluss der Spektrenfolge schon nicht mehr vom Rauschen getrennt werden konnte und deshalb auch nicht mit ausgewertet wurde.

Um zu klären, ob die mit kleiner werdendem Signal zu Rausch Verhältnis zunehmende große Streuung der ermittelten Linienbreiten und Resonanzfrequenzen allein auf das Rauschen zurückzuführen ist, sind in Abbildung 5.18 die Standardabweichungen der Linienbreiten und in Abbildung 5.19 die Standardabweichungen der Resonanzfrequenzen bei gleicher Scharaufteilung der Messwerte wie für die Mittelwerte der Linienbreiten (Abbildung 5.16, siehe oben) gegen das Signal zu Rausch Verhältnis aufgetragen. In beiden Fällen folgt der Anstieg der Standardabweichungen zu kleinen Signal zu Rausch Verhältnissen hin im Wesentlichen

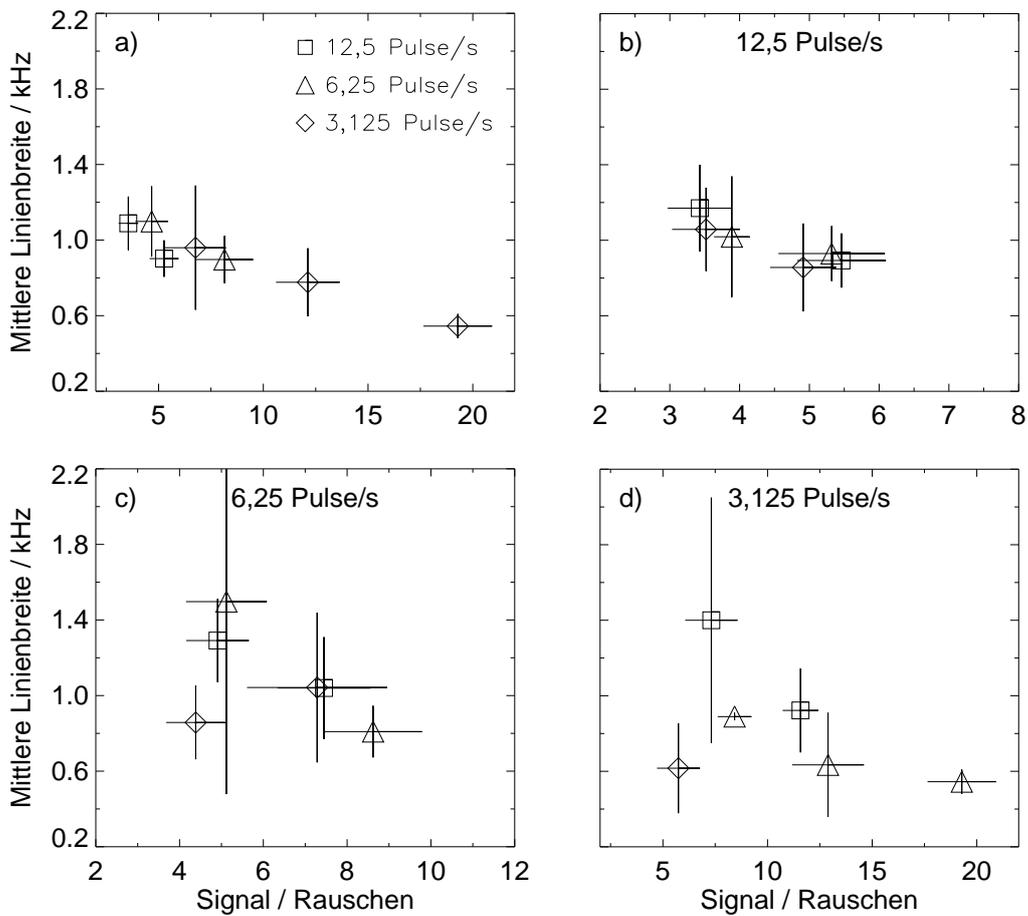


Abbildung 5.17: Über den jeweils durch die horizontalen Fehlerbalken gekennzeichneten Bereich gebildete Mittelwerte der mittels Lorentzfits gewonnenen Linienbreiten und Signal zu Rausch Verhältnisse der Resonanzlinien der zeitaufgelösten NMR-Messungen aus Abschnitt 5.2.2, a) aufgeteilt nach den drei verwandten Zeitauflösungen und b) bis d) jede Zeitauflösung einzeln, aufgeteilt in erstes (\diamond), zweites (\triangle) und drittes Drittel (\square) der Spektrenfolgen.

den Werten der oben bereits beschriebenen Simulation und ist somit allein durch das Rauschen zu erklären. Allerdings zeigen die hochdruckbelegten Messungen auch bei großem Signal zu Rausch Verhältnis sowohl bei der Linienbreite als auch bei der Resonanzfrequenz noch eine deutlich größere Streuung als sie mit der Simulation zu erklären wäre. Im Fall der Resonanzfrequenz ist eine mögliche Erklärung leicht zu finden: Das Magnetfeld und damit auch die Resonanzfrequenz schwanken zwar nur um etwa 0,2 ppm und auch die thermische Drift des Ma-

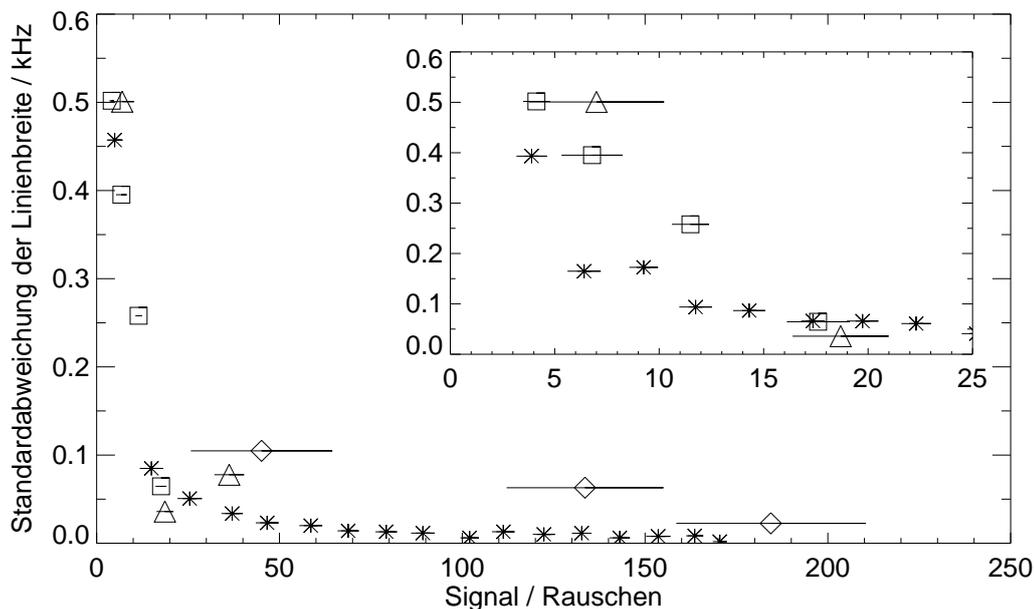


Abbildung 5.18: Über den jeweils durch die horizontalen Fehlerbalken gekennzeichneten Bereich gebildete Standardabweichungen der Linienbreiten und Mittelwerte der Signal zu Rausch Verhältnisse der Lorentz gefitteten Resonanzlinien der zeitaufgelösten NMR-Messungen aus Abschnitt 5.2.2 (\square) sowie der NMR-Messungen mit niederdruckbelegtem (\triangle) und hochdruckbelegtem (\diamond) Kristall aus Abschnitt 5.2.1 als auch einer Simulation eines exponentiell abfallenden FIDs mit gaußverteilterm Rauschen (\times).

gneten ist kleiner als 0,2 ppm/Std, wird der Magnet allerdings neu eingeschaltet, so ist das Magnetfeld nur auf etwa 5 ppm reproduzierbar [Sta97]. Da die Messungen nicht alle am selben Messtag durchgeführt wurden, ist die Streuung der Resonanzfrequenzen somit auf das Magnetfeld zurückzuführen. Wie eine weitere Simulation mit entsprechend gaußverteilt streuender Resonanzfrequenz gezeigt hat, ist dieser Effekt allerdings nicht in der Lage, die Streuung der Linienbreiten der hochdruckbelegten Messungen zu erklären.

Eine weitergehende Betrachtung der Linienbreiten und ihrer großen Streuung findet sich im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit in Abschnitt 6.1.

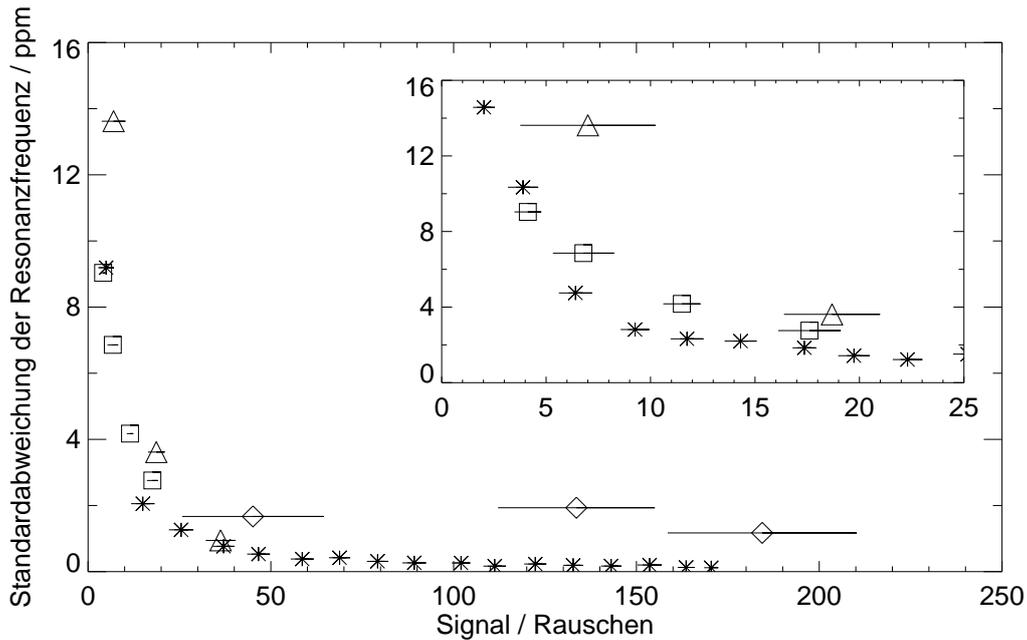


Abbildung 5.19: Über den jeweils durch die horizontalen Fehlerbalken gekennzeichneten Bereich gebildete Standardabweichungen der Resonanzfrequenzen und Mittelwerte der Signal zu Rausch Verhältnisse der Lorentz gefitteten Resonanzlinien der zeitaufgelösten NMR-Messungen aus Abschnitt 5.2.2 (□) sowie der NMR-Messungen mit niederdruckbelegtem (△) und hochdruckbelegtem (◇) Kristall aus Abschnitt 5.2.1 als auch einer Simulation eines exponentiell abfallenden FIDs mit gaußverteiletem Rauschen (×).

Kapitel 6

Diskussion und Ausblick

Die in Kapitel 5 beschriebenen Experimente haben gezeigt, dass von einer Schicht Xenon auf einem Kristall in einer Vakuumkammer ein NMR-Signal gemessen werden kann. Es wurden Signale von Schichten gemessen, die nur noch aus wenigen Lagen Xenon bestanden. Ein Signal von einer einatomaren Schicht auf der Oberfläche des Iridiumkristalls konnte dagegen nicht gemessen werden. Der Grund war wahrscheinlich die schnelle Korringa-Relaxation auf der Metalloberfläche (siehe Abschnitt 2.4.1). Auch von der Oberfläche der Xenonschicht konnte kein eindeutig von der Volumenresonanz unterscheidbares Signal gemessen werden. Nach Abschnitt 2.3.5 wäre ein ausreichendes Signal zu Rausch Verhältnis im Einzelspektrum sowieso nicht zu erwarten gewesen, aber auch im Summenspektrum konnte kein Oberflächensignal identifiziert werden. Möglicherweise ist die Resonanzlinie der Oberfläche doch deutlich breiter als die erwarteten maximalen 270 Hz (siehe Abschnitt 2.5) oder die Oberflächenresonanz ist doch nicht wie erwartet gegenüber der Volumenresonanz verschoben (siehe Abschnitt 2.6.1). Diese Fragen werden in Abschnitt 6.1 im Zusammenhang mit der gemessenen Linienbreite der Xenonschicht erörtert. In Abschnitt 6.2 werden die in der Xenonschicht auf dem Kristall und die in der Kühlfalle gemessenen Relaxationszeiten diskutiert und in Abschnitt 6.3 werden dann die Experimente auf dem sich abkühlenden Kristall (siehe Abschnitt 5.1.1) analysiert und es wird der Frage nachgegangen, unter welchen Bedingungen in zukünftigen Experimenten auch bei einer kurzen Relaxationszeit $T_1 < 1$ s noch ein NMR-Signal zu messen sein wird.

6.1 Linienform und Linienbreite

Die Resonanzlinien der Xenonschicht auf dem Iridiumkristall sind eher lorentz- als gaußförmig (siehe Abschnitt 27), obwohl nach [YN63] für den Xenonfestkörper eine gaußförmige Linie der Breite $\Delta = 300$ Hz zu erwarten ist. Bei schneller Diffusion der Atome wird zwar aufgrund des *Motional Narrowing* aus der Gauß- eine Lorentzlinie, dieser Effekt macht sich allerdings erst oberhalb von 110 K bemerkbar. Der Kristall befand sich dagegen auf einer Temperatur von etwa 45 K, so dass für die Linienform eine andere Erklärung gefunden werden muss. Neben der für die Gaußlinie verantwortlichen Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den Xenonkernspins trägt in diesem Fall allerdings auch die Suszeptibilität des Kristalls mit etwa 130 Hz zur Linienbreite bei (siehe Abschnitt 2.5). Dieser Effekt alleine hätte eine asymmetrische, im Zentrum sehr spitze Resonanzlinie zur Folge. Die resultierende Linienform ist die Faltung aus Dipol-Dipol- und Suszeptibilitätslinie. Dass diese annähernd die Form einer Lorentzlinie hat, ist allerdings nicht offensichtlich. Während sich die Linienbreiten zweier Lorentzlinien bei der Faltung direkt und die zweier Gaußlinien quadratisch addieren, erwartet man für die Faltung einer Gaußlinie mit der komplizierten Suszeptibilitätslinie einen Wert der zwischen diesen beiden Extremen liegt. Damit lässt sich erklären, dass die gemessene Linienbreite von 375 Hz zwar größer ist als die üblicherweise im Festkörper gemessenen 300 Hz, aber immer noch kleiner als die Summe aus Dipol-Dipol- und Suszeptibilitätslinienbreite. Um die geringfügige Asymmetrie der Linie aufgrund der Suszeptibilitätsverbreiterung beobachten zu können, war das Signal zu Rausch Verhältnis allerdings nicht groß genug.

Bei den zeitaufgelösten Experimenten wurde ein Anstieg der Linienbreite mit kleiner werdendem Signal zu Rausch Verhältnis beobachtet (siehe Abschnitt 34), der sich nicht allein auf das Rauschen zurückführen lässt (siehe Abschnitt 5.2.3). Möglicherweise wurde hier ein Einfluss der Schichtdicke und damit der Oberfläche auf das Signal gemessen. Auf der glatten, lückenlosen Oberfläche besitzt jedes Xenonatom sechs nächste Nachbarn. Nach Abschnitt 2.6.1 erwartet man für diese Oberfläche eine chemische Verschiebung gegenüber dem Volumenfestkörper von etwa 80 ppm. Ein solches Signal wäre klar vom Signal des Volumenfestkörpers getrennt. Allerdings berücksichtigt die Abschätzung nicht, dass die chemische Verschiebung auf der Oberfläche auch einen merklichen anisotropen Anteil haben kann. Dieser könnte die Verschiebung gegenüber dem Volumenfestkörper wieder reduzieren, so dass Oberfläche- und Volumensignal nicht mehr zu trennen sind.

Es ist nicht zu erwarten, dass das Xenon bei Hochdruckbelegung Lage für Lage aufwächst und eine glatte, homogene Oberfläche formt¹. Insofern wird es auf der Oberfläche Bereiche unterschiedlicher Orientierung zum Magnetfeld und daraus folgend eine Verteilung der anisotropen chemischen Verschiebung geben, die zu einer zusätzlichen Linienbreite führt. Darüberhinaus besitzen in einer rauhen Oberfläche nicht mehr alle Atome genau sechs Nachbarn. Auch das führt zu einer Verteilung der chemischen Verschiebung und zu einer Verbreiterung der Linie. Je dünner die Xenonschicht ist, desto größer wird der Oberflächenanteil, so dass die Linienbreite mit abnehmender Schichtdicke und somit auch wie beobachtet mit kleiner werdendem Signal zu Rausch Verhältnis zunimmt. Allerdings ändert sich die Schichtdicke nicht mehr, wenn die Belegung abgeschlossen ist, so dass bei abklingendem Signal am Ende einer Spektrenfolge die Linienbreite nicht wieder zunehmen sollte. Im Gegenteil: Die Spindiffusion (siehe Abschnitt 2.4.3) sollte die Polarisation langsam in der Xenonschicht verteilen und so den Oberflächenanteil und daraus folgend die Linienbreite noch weiter reduzieren. Die Analyse in Abschnitt 5.2.3 weist nun aber auf eine Zunahme der Linienbreite am Ende der Spektrenfolge hin. Die Statistik ist dabei jedoch nicht ausreichend, um diese Zunahme eindeutig zu belegen. An dieser Stelle kann nur auf zukünftige Experimente verwiesen werden, bei denen durch den Einsatz von hochangereichertem ¹²⁹Xe ein dreimal größeres Signal zu Rausch Verhältnis bei gleicher Schichtdicke erreicht werden sollte [Ger02]. Sollte der Anstieg der Linienbreite dann bei dreimal größerem Signal zu Rausch Verhältnis einsetzen, so kann man davon ausgehen, dass hier tatsächlich ein Oberflächeneffekt vorliegt. Beobachtet man den Anstieg der Linienbreite dagegen wieder bei dem gleichen Signal zu Rausch Verhältnis, so muss der Effekt wohl doch auf den Untergrund zurückgeführt werden, auch wenn die bisherige Analyse dagegen spricht.

6.2 Longitudinale Relaxationszeiten

Sowohl die Spin-Gitter-Relaxationszeit bei 77 K in der Kühlfalle (siehe Abschnitt 4.2.2) als auch jene bei ca. 45 K in einer Xenonschicht auf dem Iridiumkristall (siehe Abschnitt 5.2.1) sind mit etwa 20 min deutlich kürzer als es nach den bereits in Abschnitt 2.4.2 vorgestellten Arbeiten von M. Gatzke et al. [GCD⁺93]

¹Mit thermischen Desorptionmessungen wurde festgestellt, dass Xenonschichten nach dem Aufwachsen erst getempert werden müssen, bevor sich eine glatte Oberfläche bildet [Ber01].

und G. D. Cates et al. [CBG⁺90] zu erwarten gewesen wäre. Danach dominiert im Xenonfestkörper bei beiden Temperaturen die Relaxation durch Spin-Phonon-Kopplung und es gilt $1/T_1 \approx 2 \cdot 10^{-8} T^2 \text{ K}^{-2}\text{s}^{-1}$. Bei 77 K erwartet man demnach $T_1 \approx 140 \text{ min}$ und bei 45 K sogar $T_1 \approx 410 \text{ min}$. Für die hier gemessenen deutlich kürzeren Relaxationszeiten gibt es mehrere Erklärungsansätze: Zum einen kann die Relaxation bedingt sein durch paramagnetische Verunreinigungen, wobei hier nur Sauerstoff als Verunreinigung in Frage kommt. Zum anderen handelt es sich sowohl auf dem Kristall als auch in der Kühlfalle nur um dünne Xenonschichten, bei denen Relaxationsprozesse an den Grenzflächen eine Rolle spielen könnten. Beide Ansätze sollen anhand von Abschätzungen kurz diskutiert werden. Schließlich ist es aber auch möglich, dass das Xenon aufgrund der sowohl in der Kühlfalle als auch (bei Hochdruckbelegung) auf dem Kristall besonders schnellen Kondensation in einer anderen (ungeordneteren, defektreicheren) Struktur² aufwächst als bei langsamer Kondensation aus der Gasphase und sich daher für die Relaxation durch Spin-Phonon-Kopplung andere Zeiten ergeben als die in [GCD⁺93] und [CBG⁺90] gemessenen. Da über die Struktur der Xenonschicht jedoch nichts weiter bekannt ist, kann dieser Effekt hier auch nicht abgeschätzt werden.

Relaxation durch Sauerstoffverunreinigungen

Aus den Messungen in Abschnitt 4.2.3 (Abbildung 4.4) lässt sich der relative Sauerstoffanteil abschätzen, der mit dem Xenon in die Kammer eingelassen wird. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Xenon liegt danach in der Größenordnung von 10^{-5} . Geht man davon aus, dass sowohl in der Kühlfalle als auch auf dem Kristall der Xenonfestkörper in dieser Größenordnung mit Sauerstoff verunreinigt war, so ergibt sich daraus nach Gleichung 2.63 eine Relaxationszeit von $T_1 \approx 1700 \text{ min}$ auf dem Kristall und 2400 min in der Kühlfalle (Am Ort der Kühlfalle ist das Magnetfeld etwa um einen Faktor 0,85 kleineren als im Zentrum der Polschuhe). Da Sauerstoff bei 77 K noch einen Dampfdruck von etwa 100 mbar besitzt, ist es zudem sehr wahrscheinlich, dass sich der Sauerstoff im Wesentlichen im Gasraum befindet. Der angenommene Anteil von 10^{-5} ist somit eine obere Grenze für den im Xenon gelösten Sauerstoffanteil. Damit liegen die theoretischen Werte um mindestens zwei Größenordnungen über den gemessenen. Allerdings wurde in Gleichung 2.63 die von Cates et al. [CBG⁺90] für Rubidiumverunreinigungen

²Sowohl bei 45 als auch bei 77 K ist die Diffusion im Volumen zu langsam, um Defektstrukturen im Xenon auszuheilen.

in Xenon angegebene Relaxationszeit der Elektronenspins von $T_{1,e} \approx 5 \cdot 10^{-6}$ s verwandt. Für Sauerstoffverunreinigungen kann $T_{1,e}$ durchaus einen anderen Wert annehmen. Die Relaxationsrate der Kernspins wird maximal für $T_{1,e} = 1/\omega_0$. In diesem Fall ergäbe sich mit einer Sauerstoffkonzentration von $N_S \approx 1 \cdot 10^{-5}$ eine Relaxationszeit von $T_1 \approx 4$ min. Um die gemessene Relaxationszeit von $T_1 = 20$ min erklären zu können, müsste auf dem Kristall $T_{1,e} \approx 6 \cdot 10^{-8}$ s und in der Kühlfalle $T_{1,e} \approx 8 \cdot 10^{-8}$ s betragen (Unterhalb des Relaxationsmaximums käme in beiden Fällen noch $T_{1,e} \approx 8 \cdot 10^{-10}$ s in Frage, dieser Wert erscheint aber deutlich zu klein.). $T_{1,e}$ ist nach [AG82] bei tiefen Temperaturen und großen Magnetfeldern temperaturunabhängig. Der kleine Unterschied zwischen Kristall und Kühlfalle, der daraus resultiert, dass bei unterschiedlichen Magnetfeldern dieselbe Relaxationszeit gemessen wurde, könnte zum einen doch auf eine geringe Temperaturabhängigkeit hinweisen, zum anderen aber auch auf unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen bei den beiden Experimenten zurückzuführen sein.

Relaxation durch Grenzflächenprozesse

Zwar findet im Volumen des Xenonfestkörpers sowohl bei 45 K als auch bei 77 K keine Materialdiffusion mehr statt, die zu einem Austausch mit der relaxierenden Grenzfläche führen könnte, die Polarisation kann jedoch auch durch Spindiffusion an die Oberfläche transportiert werden (siehe Abschnitt 2.4.3). Um abzuschätzen, welche Relaxationsraten im Volumen dadurch möglich sind, wird ein ähnlicher Ansatz gewählt wie in [Abr61] für die spindiffusionsabhängige Relaxation durch stark verdünnte paramagnetische Zentren. Dabei betrachtet man den Fall, dass durch ein kontinuierlich eingestrahktes Hochfrequenzfeld mit einer konstanten Rate A Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus induziert werden. Aus der Diffusionsgleichung der Polarisation im Volumen (Gleichung 2.62) wird dann im stationären Fall

$$\frac{\partial}{\partial t} P_z(r, t) = D \frac{\partial^2}{\partial r^2} P_z(r, t) - 2AP(r, t) = 0. \quad (6.1)$$

Der Polarisationsgradient steht senkrecht zur relaxierenden Grenzfläche. Für die Grenzschicht mit $r = 0$ wird angenommen, dass die Relaxation so schnell ist, dass hier immer $P_z(0) = P_{z,0}$ die Boltzmannpolarisation ist. Obige Gleichung lässt sich mit dem Ansatz $P_z(r) = P_{z,0} \exp(-r\sqrt{2A/D})$ lösen. Die Relaxationsrate ist jetzt gerade so definiert, dass $1/T_1 = 2A_{1/2}$ die Übergangsrate ist, bei der die mittlere

Polarisation des Volumens gleich $P_{z,0}/2$ beträgt:

$$\frac{1}{d} \int_0^d P_z(A_{1/2}, r) dr = \frac{P_{z,0}}{2} . \quad (6.2)$$

Dabei ist d die Dicke der Xenonschicht. Mit $\exp(-d\sqrt{2A_{1/2}/D}) \ll 1$ erhält man aus Gleichung 6.2

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{4D}{d^2} . \quad (6.3)$$

Mit der Gitterkonstanten von Xenon $a = 6,2 \text{ \AA}$ und der Diffusionskonstanten $D \approx 600 \text{ \AA}^2/\text{s}$ (siehe Abschnitt 2.62) folgt dann $T_1/\text{s} \approx n^2/60$. Dabei ist n die Anzahl an Atomlagen, aus denen die Xenonschicht besteht. In der Kühlfalle steht dem Xenon eine kalte Fläche von etwa 2 cm^2 zur Verfügung. Verteilt sich das Xenon gleichmäßig auf diese Fläche, so beträgt die Schichtdicke etwa $n = 1000$. Daraus ergibt sich $T_1 \approx 280 \text{ min}$. Dieser Wert ist um mehr als eine Größenordnung größer als der gemessene, wahrscheinlich wird die Relaxation in der Kühlfalle also nicht durch Grenzflächenprozesse bestimmt. Es ist jedoch möglich, dass die Diffusionskonstante D zu klein und die Schichtdicke d zu groß abgeschätzt wurden. Gerade die quadratische Abhängigkeit von d könnte dann doch zu einer entsprechend kürzeren Relaxationszeit führen. Auf dem Kristall mit einer Oberfläche von etwa $0,7 \text{ cm}^2$ landen etwa 12 % der Kühlfallenbefüllung, die Schichtdicke beträgt demnach etwa $n = 350$, woraus $T_1 \approx 30 \text{ min}$ folgen würde. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Kristall bereits mit unpolarisiertem Xenon einer unbekanntem Schichtdicke vorbelegt war, die bei der Spindiffusion zur Grenzfläche zwischen Xenon und Metall mit überwunden werden muss, so dass in diese Richtung T_1 deutlich länger würde. Auch die Spindiffusion in Richtung Xenonoberfläche wird durch die Xenonvorbelegung beeinflusst, da die Polarisation in gleichem Maße auch von der Oberfläche weg diffundiert, so dass die im Mittel zu überwindende Schichtdicke größer wird. Demnach können auch für das Xenon auf dem Kristall Oberflächenprozesse nur dann bestimmend sein, wenn die Spindiffusion schneller ist, als es obige Abschätzung erwarten lässt.

Es bleibt zu klären, welche Prozesse für die schnelle Grenzflächenrelaxation überhaupt in Frage kommen. Nach Abschnitt 2.4.1 ist in der ersten und auch noch in der zweiten Lage Xenon auf dem Iridiumkristall zwar eine schnelle Korringa-Relaxation zu erwarten, die Knight-Shift (siehe Abschnitt 2.6.2) führt aber dazu, dass die Resonanzfrequenzen dieser beiden Lagen so weit gegenüber dem restlichen Festkörper verschoben sind, dass hier kein Polarisationsaustausch durch

Spindiffusion möglich ist. In der dritten Lage ist dagegen schon nicht mehr mit einer merklichen Korringa-Relaxation zu rechnen.

Eine hohe Konzentration ($\geq 10^{-4}$) paramagnetischer Zentren in der Grenzschicht könnte ähnlich wie im vorigen Abschnitt beschrieben zu einer schnellen Relaxation im Bereich der Grenzschicht führen. Auf der Glasoberfläche ist eine solche Konzentration denkbar. Auf dem Iridiumkristall ist sie dagegen eher unwahrscheinlich, da Sauerstoff als einziges auf der ungereinigten Oberfläche in Frage kommendes Adsorbat bei 45 K eher chemisorbiert als physisorbiert und damit nicht mehr paramagnetisch bleibt³.

Auch wenn im Volumen bei 45 K und bei 77 K keine Diffusion mehr stattfindet, ist es doch möglich, dass die Diffusion der Atome auf der Oberfläche zu Relaxation führt. Nach Abschnitt 2.4.2 reicht die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den Xenonkernen allerdings nicht aus, um eine Relaxation im Sekundenbereich oder schneller zu erklären. Die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den ^{129}Xe -Kernen und den Elektronenmomenten paramagnetischer Verunreinigungen ist allerdings viel größer. Die Größenordnung dieses Relaxationsmechanismus⁴ kann abgeschätzt werden, wenn man Gleichung 2.59 mit $(\gamma_S/\gamma_{129})^2 N_S/[^{129}\text{Xe}]$ multipliziert. Der $2\omega_0$ -Term müsste durch einen Term mit $\omega_S + \omega_0$ ersetzt werden, kann aber genauso wie der zusätzlich auftretende Term mit $\omega_S - \omega_0$ wegen der großen Frequenz ω_S vernachlässigt werden. Bei einer Konzentration von $N_S = 10^{-5}$ ergibt sich damit eine minimale Relaxationszeit von $T_{1,\min} \approx 40$ s. Dieser Prozess kann demnach eine entsprechend schnelle Relaxation hervorrufen. Wegen der großen Temperaturabhängigkeit von τ_c (siehe Gleichung 2.56) kann er jedoch nur entweder auf dem 45 K kalten Kristall oder in der 77 K kalten Kühlfalle für die Relaxation verantwortlich sein.

In der Kühlfalle besteht darüber hinaus noch die Möglichkeit, dass die Relaxation nicht in der Oberflächenschicht selbst, sondern im Gasraum stattfindet, da bei einem Partialdruck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar jedes Atom in der Oberfläche im Mittel etwa 10^3 -mal in der Sekunde gegen ein Atom aus dem Gasraum ausgetauscht

³Von Pt(111) ist bekannt, dass adsorbierter Sauerstoff unterhalb von 30 K im Wesentlichen physisorbiert und oberhalb von 30 K chemisorbiert vorliegt [LGF89, PNH⁺95, EER97]. Die Sauerstoffadsorption auf der Ir(111)-Oberfläche sollte sich nicht wesentlich von der Sauerstoffadsorption auf der Pt(111)-Oberfläche unterscheiden.

⁴Im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen Relaxation durch statische paramagnetische Verunreinigungen fluktuiert hier nicht mehr der Elektronenspin \vec{S} mit der Elektronenrelaxationszeit $T_{1,e}$, sondern aufgrund der Diffusion die Ortsfunktion $F(r, \theta, \phi)$ mit der Korrelationszeit τ_c .

wird. Bei einem Kühlfallenvolumen von ungefähr 8 cm^3 , einer Gastemperatur von 200 K (Der größte Teil des Kühlfallenvolumens befindet sich nicht in dem mit Flüssigstickstoff gekühlten Dewar und ist deshalb mit Sicherheit deutlich wärmer als 77 K) und einem Druck von etwa $3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ befinden sich etwa $1 \cdot 10^{15}$ Atome im Gasraum, also genauso viele wie in der Oberflächenschicht. Die Relaxationszeit in der Oberfläche wäre daher doppelt so lang wie die Gasrelaxationszeit. Damit die Oberfläche im Sekundenbereich relaxiert muss demnach auch die Gasrelaxation von dieser Größenordnung sein. Bei Niederdruckbelegung beträgt der Gasfluss aus der Kühlfalle $5 \cdot 10^{14}$ Atome/s (siehe Abschnitt 4.2.1). Daraus folgt, dass sich die Atome im Mittel etwa 2 s im Gasraum der Kühlfalle aufhalten, bevor sie in den Glasfinger und auf die Oberfläche gelangen. Aus der Tatsache, dass dabei kein Polarisationsverlust beobachtet werden konnte (siehe Abschnitt 5.2.1), folgt somit, dass die Gasrelaxationszeit $T_{1,Gas} \gg 2 \text{ s}$ sein muss.

Die in [MBS⁺01] identifizierten intrinsischen durch Xenon-Xenon-Stöße verursachten Relaxationsprozesse im Gas (die Kopplung der ^{129}Xe -Kernspins an den Relativdrehimpuls mit $1/T_{1,SR} \approx 2 \cdot 10^{-25} n \text{ cm}^3/\text{s}$ und die Fluktuationen der anisotropen chemischen Verschiebung mit $1/T_{1,CSA} \approx 1 \cdot 10^{-27} B^2 n \text{ cm}^3/\text{T}^2\text{s}$) führen bei einer Gasteilchendichte von $n \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und einem Magnetfeld von etwa $1,75 \text{ T}$ zu einer Relaxationszeit von über 1500 Jahren und sind damit absolut zu vernachlässigen.

Auch im Gas können Sauerstoffverunreinigungen zu Relaxation führen. Nach [JJH88] gilt

$$\frac{1}{T_{1,Xe-O_2}} \approx \frac{2}{\pi^2} S(S+1) \gamma_I^2 \gamma_S^2 \frac{\hbar^2}{d^2} \sqrt{\frac{\pi \mu}{8k_B T N_A}} n_{O_2} . \quad (6.4)$$

Dabei ist $\mu = 0,026 \text{ g/mol}$ die reduzierte Masse von ^{129}Xe und O_2 und $d = 3,65 \text{ \AA}$ eine charakteristische Länge der Xenon-Sauerstoff-Wechselwirkung. Selbst bei einer Sauerstoffdichte von der Größe der Xenondichte $n = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ erhält man noch eine Relaxationszeit von $T_{1,Xe-O_2} \approx 270 \text{ Std}$, so dass auch dieser Prozess keinen Einfluss auf die Xenonrelaxation haben kann.

Die Kühlfalle befindet sich nicht in der Mitte der Polschuhe des Magneten, sondern in einem Bereich, in dem das Magnetfeld bereits große Inhomogenitäten aufweist. Die Bewegung der Xenonatome durch das inhomogene Feld führt zu Feldfluktuationen und trägt so auch zur Relaxation bei. Nach [CSH88] gilt im

Hochdruck- und Hochfeldbereich mit $\omega_0 R^2/D_{Gas} \gg 1$

$$\frac{1}{T_{1,\vec{v}B}} = D_{Gas} \frac{|\vec{\nabla}B_x|^2 + |\vec{\nabla}B_y|^2}{B_0^2(1 + \omega_0^2\tau_c^2)}. \quad (6.5)$$

B_x und B_y sind die Komponenten des Felds senkrecht zum mittleren Feld \vec{B}_0 . Nur deren Inhomogenitäten tragen zur Relaxation bei. $D_{Gas} = \lambda\bar{v}/3$ ist die Diffusionskonstante im Xenongas. Bei 200 K und $3 \cdot 10^{-3}$ mbar betragen die mittlere Geschwindigkeit der Xenonatome $\bar{v} = 180$ m/s [HG91] und die mittlere freie Weglänge $\lambda \approx 0,7$ cm [WAWJ00]. Bei einer mittleren Larmorfrequenz von $\omega_0 = 2\pi \cdot 20$ MHz und einer charakteristischen Ausdehnung des Gefäßes (der Kühlfalle) von $R \approx 1$ cm ist demnach die Bedingung $\omega_0 R^2/D_{Gas} \gg 1$ erfüllt. Die Korrelationszeit beträgt $\tau_c \approx \lambda/\bar{v}$. Um eine Relaxationszeit von $T_{1,\vec{v}B} < 60$ s zu bewirken, müsste allerdings nach Gleichung 6.5 der transversale Feldgradient $\sqrt{|\vec{\nabla}B_x|^2 + |\vec{\nabla}B_y|^2} > 1,6$ T/cm sein. Dieser Wert ist viel zu groß, selbst der longitudinale Feldgradient (nur dieser kann aus einer Hallsondenmessung des Magnetfelds abgeschätzt werden) beträgt im Bereich der Kühlfalle nur $|\vec{\nabla}B_z| \approx 0,1$ T/cm. Auch die Magnetfeldinhomogenitäten sind demnach nicht für die Xenonrelaxation in der Kühlfalle verantwortlich.

Schließlich ist bekannt, dass bei niedrigen Drücken Wandstöße einen wesentlichen Beitrag zur Relaxation des Xenongases liefern [DCH95, BLM⁺99, BLM⁺00, MBS⁺01]. Die Relaxationsrate im Gas kann dabei maximal $(N_{Ads}/N_{Gas})1/T_{1,Ads}$ betragen, wobei N_{Ads} der adsorbierte Anteil, N_{Gas} die Gesamtzahl der Gasteilchen und $T_{1,Ads}$ die Relaxationsrate der adsorbierten Atome ist. Als Relaxationsmechanismus kommen wieder alle bereits für die Xenonoberfläche diskutierten Prozesse in Betracht. Da in der Kühlfallenwand alle Temperaturen von 77 K bis fast Zimmertemperatur vorkommen, stehen auf der Glasoberfläche beliebige Korrelationszeiten für Diffusionsprozesse zur Verfügung. Allerdings tragen Wandbereiche unterschiedlicher Temperatur auch deshalb unterschiedlich zur Relaxation bei, da zum einen bei niedrigerer Temperatur ein größerer Xenonanteil adsorbiert, zum anderen aber bei Temperaturen, die so niedrig sind, dass die Aufenthaltsdauer deutlich länger ist als die Oberflächenrelaxationszeit, der Austausch mit dem Gas zu langsam wird. Es ist daher schwierig die Wandrelaxation abzuschätzen. Sollte es allerdings einen sehr schnellen Mechanismus, z.B. aufgrund von Diffusion und der Dipol-Dipol-Kopplung der Xenonkerne an paramagnetische Zentren auf der Oberfläche geben, so können die Wandstöße tatsächlich Gasrelaxationszeiten im Bereich einiger Sekunden zur Folge haben, da sich bei einem

Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar nur etwa 10^{15} Atome im Gasraum befinden und daher $(N_{Ads}/N_{Gas}) \ll 1$ für den schnell relaxierenden Wandbereich möglich ist.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der dominierende Relaxationsmechanismus in der Xenonschicht auf dem Kristall und in der Kühlfalle nicht eindeutig zu identifizieren ist. Es kommen sowohl Grenzflächenprozesse als auch eine Volumenrelaxation aufgrund der Sauerstoffverunreinigung als Ursache in Frage. Letztere ist aufgrund der dafür benötigten relativen Sauerstoffkonzentration von etwa 10^{-5} im Xenonfestkörper eher unwahrscheinlich. Auch andere Volumenprozesse wie z.B. die Relaxation aufgrund der Spin-Phonon-Kopplung sind nicht ausgeschlossen, da sich die schnell kondensierte Xenonschicht in ihrer Morphologie vom üblicherweise aus der Gasphase kondensierten Xenonfestkörper unterscheiden könnte. Um festzustellen, ob es sich bei der Relaxation um einen Grenzflächenprozess handelt, könnte man die Relaxationszeit sowohl auf dem Kristall als auch in der Kühlfalle nochmal mengenabhängig und damit auch schichtdickenabhängig messen. Zeigt sich keine Abhängigkeit von der Schichtdicke, so weist das auf einen Volumenprozess hin. Dann ließe sich eventuell durch eine Reduktion der Sauerstoffverunreinigung die Relaxationsrate in der Kühlfalle noch weiter reduzieren. Allerdings ist die Relaxationszeit von $T_{1,Kühlfalle} \approx 20$ min bislang für alle Experimente ausreichend lang.

6.3 Kontinuierlicher Xenongasfluss

In Abschnitt 5.1.1 wurden unter anderem Experimente vorgestellt, deren Grundidee darin bestand, dass bei einem ständigen Austausch der auf der Oberfläche relaxierten Atome mit polarisierten Atomen aus dem Gas zum einen im Mittel eine ausreichend hohe Kernspinpolarisation der ^{129}Xe -Atome auf der Oberfläche vorhanden ist und zum anderen durch die Möglichkeit, eine große Zahl von Einzelspektren in kurzer Zeit zu messen und aufzuaddieren, trotz Relaxationszeiten im ms-Bereich ein NMR-Signal gemessen werden kann. Dazu muss der Kristall während der Messung einem kontinuierlichen Fluss an Xenongas ausgesetzt werden. Die mittlere Aufenthaltsdauer (und damit die Gleichgewichtspolarisation auf der Oberfläche und die Oberflächenbedeckung) der Xenonatome auf der Oberfläche muss über die Kristalltemperatur so eingestellt werden, dass das

gemessene NMR-Signal maximal wird. Anhand eines einfachen Modells, das eine Abschätzung für das bei einem solchen Experiment zu erwartende Signal zu Rausch Verhältnis liefert, soll geklärt werden, warum einerseits bei den hier durchgeführten Experimenten kein Signal gemessen werden konnte und wie andererseits zukünftige Experimente in Abhängigkeit von der zu erwartenden Kernspinrelaxationszeit hinsichtlich Gasfluss, Temperatur und Messdauer dimensioniert sein müssen, damit dann ein Signal gemessen werden kann. Grundlage dieses Modells sind einfache Annahmen zur Beschreibung von Adsorption und Desorption von Xenon auf bzw. von einer Oberfläche. Nach [Sch90] ist die Abhängigkeit des Haftfaktors s von der Xenonbedeckung θ bei Xenonadsorption auf der Ru(001)-Oberfläche zu beschreiben durch $s = s_0(1 - q_1\theta) + s_1(q_1\theta - q_2\theta) + s_2\theta^2$ mit $s_0 = 0,71$; $s_1 = 0,97$; $s_2 = 0,99$; $q_1 = 1,4$ und $q_2 = 1$. Allerdings wurden diese Werte für Temperaturen ermittelt, die deutlich unterhalb von 60 K liegen, so dass Multilagenwachstum beobachtet wurde. Bei den hier betrachteten Experimenten soll dagegen davon ausgegangen werden, dass nur maximal die untersuchte (in der Regel die erste, eventuell auch die zweite) Lage auf dem Kristall haftet. Deshalb wird vereinfacht von $s = s_0(1 - \theta) = 1 - \theta$ ausgegangen.

Von der Ru(001)-Oberfläche ist nach [Sch90] die Xenondesorption für eine Bedeckung $\theta < 0,1$ 1. Ordnung und für $\theta > 0,1$ 0. Ordnung. Allerdings wird schon dort darauf hingewiesen, dass bei den durchgeführten TDS-Messungen der Tripelpunkt, oberhalb dessen die Xenoninseln auf der Oberfläche schmelzen und sich eine 2D-Flüssigkeit ausbildet, nicht erreicht wurde. Dieser liegt z.B. bei Xenon auf Pt(111) und auch bei Xenon auf Graphit bei etwa 100 K [HHS⁺80, PVC85, Sch90]. Viele der hier diskutierten Experimente werden dagegen im Bereich um den oder oberhalb des Tripelpunkts durchzuführen sein, so dass vereinfacht temperatur- und bedeckungsunabhängig von einer Desorptionsordnung $O = 1$ ausgegangen wird.

Modell

Um die folgenden Überlegungen knapp und übersichtlich zu halten, sind die verwandten Symbole im Kasten 6.1 aufgelistet und definiert. Die oben beschriebenen einfachen Ansätze für den Haftfaktor und die Desorptionsordnung ergeben

Ansätze für die Adsorptions- und die Desorptionsrate:

$$n_A = \alpha_A(\phi)N_{max}(1 - \theta) , \quad (6.6)$$

$$n_D = \alpha_D(T)N_{max}\theta . \quad (6.7)$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt für die Austauschrate

$$n = n_A = n_D \Rightarrow \theta = \frac{\alpha_A}{\alpha_A + \alpha_D} . \quad (6.8)$$

Bei Flüssigstickstoff gekühltem Manipulator wird der Kristall aus dem Gasraum im Glasfinger belegt. Im Gleichgewicht lassen sich Ratengleichungen aufstellen, zum einen für die Kernspinpolarisation auf der Oberfläche:

$$-\alpha_R P_{Of} + \frac{n}{N_{Of}}(P_{Gas} - P_{Of}) = 0 \quad (6.9)$$

$$\Leftrightarrow -(\alpha_D + \alpha_R) P_{Of} + \alpha_D P_{Gas} = 0 \quad (6.10)$$

und zum anderen für die im Gasraum:

$$\frac{\phi}{N_{Gas}}(P_{Kf} - P_{Gas}) + \frac{n}{N_{Gas}}(P_{Of} - P_{Gas}) = 0 \quad (6.11)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\alpha_A \alpha_D}{\alpha_A + \alpha_D} N_{max} P_{Of} - \left(\phi + \frac{\alpha_A \alpha_D}{\alpha_A + \alpha_D} N_{max} \right) P_{Gas} = -\phi P_{Kf} . \quad (6.12)$$

Das System aus Gleichung 6.10 und 6.12 lässt sich nach P_{Of} und P_{Gas} auflösen:

$$P_{Of} = \frac{\alpha_D}{\alpha_D + \alpha_R(1 + \frac{n}{\phi})} P_{Kf} , \quad (6.13)$$

$$P_{Gas} = \frac{\alpha_D + \alpha_R}{\alpha_D + \alpha_R(1 + \frac{n}{\phi})} P_{Kf} . \quad (6.14)$$

Das Verhältnis n/ϕ bestimmt demnach die depolarisierende Rückwirkung der Oberfläche auf den Gasraum.

Bei Flüssighelium gekühltem Manipulator bildet sich vor dem Kristall kein Gasraum. Desorbierte Atome werden vom kalten Manipulator gepumpt und haben im Wesentlichen keine Gelegenheit, noch einmal auf der Oberfläche zu adsorbieren. Nur Atome, die direkt aus der Kühlfalle kommen, erreichen den Kristall. In diesem Fall gilt $P_{Gas} = P_{Kf}$ und man erhält

$$P_{Of} = \frac{\alpha_D}{\alpha_D + \alpha_R} P_{Kf} . \quad (6.15)$$

Mit Gleichung 2.37 folgt das Signal zu Rausch Verhältnis eines Einzelspektrums bei angepasster Gewichtung mit Stickstoffkühlung⁵

$$S_{f,a}/N_{f,a} = c \frac{P_{Of}N_{Of}}{\sqrt{\Delta}} \quad (6.16)$$

$$= c \frac{\alpha_A \alpha_D}{\alpha_D^2 + \left(\alpha_A + \alpha_R + \alpha_A \alpha_R \frac{N_{max}}{\phi} \right) \alpha_D + \alpha_A \alpha_R} \frac{P_{Kf} N_{max}}{\sqrt{\Delta}} \quad (6.17)$$

und mit Heliumkühlung

$$S_{f,a}/N_{f,a} = c \frac{\alpha_A \alpha_D}{\alpha_D^2 + (\alpha_A + \alpha_R) \alpha_D + \alpha_A \alpha_R} \frac{P_{Kf} N_{max}}{\sqrt{\Delta}}. \quad (6.18)$$

In beiden Fällen wird das Signal zu Rausch Verhältnis maximal für

$$\boxed{\alpha_D^{max} = \sqrt{\alpha_A \alpha_R}}. \quad (6.19)$$

Bei Stickstoffkühlung wird die Oberfläche aus dem Gas belegt, es gilt [HG91]

$$\alpha_A = \frac{A}{N_{max} \sqrt{2\pi m_{Xe} k_B T_{Gas}}} p_{Gas} = \frac{A R}{N_{max} \sqrt{2\pi m_{Xe} k_B T_{Gas}}} \phi. \quad (6.20)$$

Als maximales Signal zu Rausch Verhältnis bei gegebener Relaxationsrate und gegebenem Xenongasfluß ergibt sich

$$S_{f,a}^{max}/N_{f,a} = c \frac{1}{\left(1 + \sqrt{\frac{N_{max} \sqrt{2\pi m_{Xe} k_B T_{Gas}}}{A R} \frac{\alpha_R}{\phi}} \right)^2 + N_{max} \frac{\alpha_R}{\phi}} \frac{P_{Kf} N_{max}}{\sqrt{\Delta}}. \quad (6.21)$$

Mit Heliumkühlung gilt dagegen $\alpha_A = f \phi / N_{max}$, es folgt⁶

$$S_{f,a}^{max}/N_{f,a} = c \frac{1}{\left(1 + \sqrt{\frac{N_{max}}{f} \frac{\alpha_R}{\phi}} \right)^2} \frac{P_{Kf} N_{max}}{\sqrt{\Delta}}. \quad (6.22)$$

Im Rahmen dieses Modells wird noch nicht berücksichtigt, dass die Resonanzli-

⁵Bei der hier verwandten Appratur ist $c = 4,3 \cdot 10^{-15} \sqrt{\text{kHz}}$ (siehe Abschnitt 2.3.3). Das maximal mögliche Signal zu Rausch Verhältnis im Einzelspektrum erhält man bei voll bedeckter Oberfläche, wenn keine Relaxation stattfindet:

$$S_{f,a}^0/N_{f,a} = c \frac{P_{Kf} N_{max}}{\sqrt{\Delta}}.$$

⁶Bei der hier verwandten Appratur ist $f = 12 \%$ (siehe Abschnitt 4.2). Bei der neuen Glasapparatur befindet sich allerdings die Einlassöffnung im Glasfinger näher am Kristall, so dass für diese $f > 12 \%$ zu erwarten ist.

n	Gleichgewichtsaustauschrate der Xenonatome auf der Oberfläche
$n_A = s(\theta)r_A(\phi)$	Adsorptionsrate
$s(\theta)$	Haftfaktor des Xenons auf der Oberfläche
θ	relative Bedeckung der Oberfläche
$r_A(\phi) = \alpha_A(\phi)N_{max}$	Stoßzahl: Xenonatome, die pro Zeit die Oberfläche treffen
$\alpha_A(\phi)$	relative Stoßzahl pro Adsorptionsplatz, im Text auch als Adsorptionsrate bezeichnet
ϕ	Xenonfluß durch den Glasfinger
N_{max}	Zahl der Adsorptionsplätze auf der Oberfläche
$n_B = -k(T_{Of})\theta^O$	Desorptionsrate
$k(T_{Of}) = \alpha_D(T_{Of})N_{max}$	Geschwindigkeitskonstante der Desorption
$\alpha_D(T_{Of})$	relative Geschwindigkeitskonstante, im Text auch als Desorptionsrate bezeichnet
T_{Of}	Oberflächentemperatur
O	Ordnung der Desorption
$N_{Of} = \theta N_{max}$	Xenonatome auf der Oberfläche
P_{Of}	^{129}Xe -Kernspinpolarisation auf der Oberfläche
N_{Gas}	Xenonatome im Glasfinger (Gasraum)
P_{Gas}	^{129}Xe -Kernspinpolarisation im Gasraum vor der Oberfläche
P_{Kf}	^{129}Xe -Kernspinpolarisation, mit der die Atome den Gaseinlass verlassen
$\alpha_R = 1/T_1$	Spin-Gitter-Relaxationsrate der ^{129}Xe -Kernspins auf der Oberfläche
Δ	Linienbreite der NMR-Resonanzlinie
m_{Xe}	Masse eines Xenonatoms
T_{Gas}	Xenongastemperatur
k_B	Boltzmannkonstante
A	Oberfläche des Kristalls
R	Strömungswiderstand des Glasfingers
f	Adsorbierender Anteil des Xenons bei heliumgekühltem Manipulator

Kasten 6.1: Definitionen für das Modell zur Bestimmung der NMR-Signalgröße bei kontinuierlichem Austausch des adsorbierten Xenons.

nie breiter wird, wenn bei entsprechend hoher Oberflächentemperatur die Aufenthaltsdauer $\tau_{Of} = 1/\alpha_D$ der Atome auf der Oberfläche in die Größenordnung der Zerfallskonstanten des FIDs kommt. Im einfachen Fall eines exponentiell abfallenden FIDs ließe sich dieses durch den Ansatz $\Delta = \Delta_0 + \alpha_D/\pi$ berücksichtigen. Solange jedoch $\Delta_0 > \alpha_D$ bzw. $T_2^* < 3\tau_{Of}$, kann dieser Effekt vernachlässigt werden. Darüberhinaus berücksichtigt das Modell im Fall der Stickstoffkühlung auch keine depolarisierende Wirkung auf den Gasraum, die von Oberflächen ausgeht, von denen kein NMR-Signal gemessen werden kann, weil sie entweder außerhalb der Spule liegen, eine besonders breite Linie erzeugen oder besonders stark relaxierend wirken. Es wird davon ausgegangen, dass die dafür in Frage kommenden Oberflächen der Halterung entweder so warm sind, dass das Xenon zu kurz auf ihnen haftet, um zu relaxieren, oder so kalt sind, dass das relaxierte Xenon nicht wieder in den Gasraum gelangt. Auch auf der Rückseite des Kristalls sollte Xenon nur schwach adsorbieren und deshalb im Mittel deutlich kürzer haften als auf der Vorderseite, da die Rückseite nicht gereinigt wird.

Experimente mit sich abkühlendem Kristall

Mit dem obigen Modell lässt sich nun im Prinzip das maximal mögliche Signal zu Rausch Verhältnis der in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Experimente mit Stickstoffkühlung, bei denen in schneller Folge NMR-Spektren aufgenommen wurden, während sich der Kristall abkühlte, abschätzen. Dabei müssen jedoch zwei Punkte berücksichtigt werden:

Erstens, dass der Kristall beim Abkühlen nur für höchstens 30 s in dem Temperaturbereich war, in dem Gleichung 6.19 annähernd erfüllt ist, so dass zum einen Xenon bereits auf der Oberfläche adsorbiert, während zum anderen die Kernspins auf der Oberfläche noch nicht vollständig relaxiert sind. Nur die während dieser 30 s aufgenommenen Spektren sollten zur Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses addiert werden. Wieviele das sind, hängt von der jeweiligen Repetitionsrate ab, mit der die Spektren aufgenommen wurden.

Zweitens, dass das maximal mögliche Signal zu Rausch Verhältnis nur dann erreicht wird, wenn die Wartezeit zwischen den Hochfrequenzpulsen ausreicht, um die durch den Puls depolarisierten Atome sowohl auf der Oberfläche als auch im Gasraum vor der Oberfläche auszutauschen. Diese Erholungszeit des Systems ist in etwa gleich dem vierfachen Mittelwert aus Aufenthaltsdauer auf der Oberfläche

τ_{Of} und der Aufenthaltsdauer im Glasfinger $\tau_{Gas} = N_{Gas}/\phi$:

$$t_{Erholung} \approx 2(\tau_{Gas} + \tau_{Of}) . \quad (6.23)$$

Das Volumen des Glasfingers beträgt etwa 125 ml. Damit ergibt sich $\tau_{Gas} \approx 30$ ms. Von den 125 ml befinden sich allerdings nur etwa 20 % in der Hochfrequenzspule. Wegen des Druckgradienten im Glasfinger entspricht das etwa 40 % der Gasatome. Nur dieser Anteil wird durch den Hochfrequenzpuls depolarisiert. Insofern kann die Depolarisation des Gases durch den Puls vernachlässigt werden, wenn die Wartezeit zwischen den Pulsen nicht sehr viel kleiner gewählt wird als τ_{Gas} . Auf die Kerne auf der Oberfläche wirken die Hochfrequenzpulse im Mittel wie eine zusätzliche Relaxationsrate $\alpha_{HF}(1 - \cos(\varphi_{HF}))$, wobei $\alpha_{HF} = 1/t_{warten}$ die Repetitionsrate der Hochfrequenzpulse und φ_{HF} der Pulswinkel ist. Diese Rate kann vernachlässigt werden, solange sie klein ist gegen die sonstige Relaxation auf der Oberfläche. Die minimal nötige Wartezeit zwischen den Pulsen beträgt dann

$$t_{warten}^{min} \approx 2(1 - \cos(\varphi_{HF}))T_1 . \quad (6.24)$$

Bei der Messung mit 200 Pulsen/s können demnach zwar etwa 6000 Spektren addiert werden, die im richtigen Temperaturbereich aufgenommen wurden, die Wartezeit zwischen den Pulsen wäre mit 5 ms jedoch erst bei einer Relaxationszeit von weniger als 2,5 ms länger als t_{warten}^{min} . Die depolarisierende Wirkung der Hochfrequenzpulse muss also in den Gleichungen 6.9 und 6.11 als zusätzliche Rate berücksichtigt werden, man erhält dann folgende Ratengleichungen:

$$-\alpha_R P_{Of} + \frac{n}{N_{Of}}(P_{Gas} - P_{Of}) - \alpha_{HF}\delta P_{Of} = 0 , \quad (6.25)$$

$$\frac{\phi}{N_{Gas}}(P_{Kf} - P_{Gas}) + \frac{n}{N_{Gas}}(P_{Of} - P_{Gas}) - \alpha_{HF}\delta b P_{Gas} = 0 . \quad (6.26)$$

Dabei ist $\delta = (1 - \cos(\varphi_{HF}))$ der durch den Hochfrequenzpuls zerstörte Anteil der Polarisation und b der Bruchteil des Gases, der sich in der Hochfrequenzspule befindet. Mit der Einführung einer effektiven Relaxationsrate $\tilde{\alpha}_R$, eines effektiven Gasflusses $\tilde{\phi}$ und einer effektiven Eingangspolarisation \tilde{P}_{Kf} , entsprechend den Definitionen

$$\tilde{\alpha}_R = \alpha_R + \alpha_{HF}\delta , \quad \tilde{\phi} = \phi + \alpha_{HF}\delta b N_{Gas} \quad \text{und} \quad \tilde{P}_{Kf} = \frac{1}{1 + \alpha_{HF}\delta b \tau_{Gas}} P_{Kf} , \quad (6.27)$$

erhält man wieder die ursprünglichen Ratengleichungen 6.10 und 6.12. Für das mit N Einzelspektren maximal erreichbare Signal zu Rausch Verhältnis ergibt

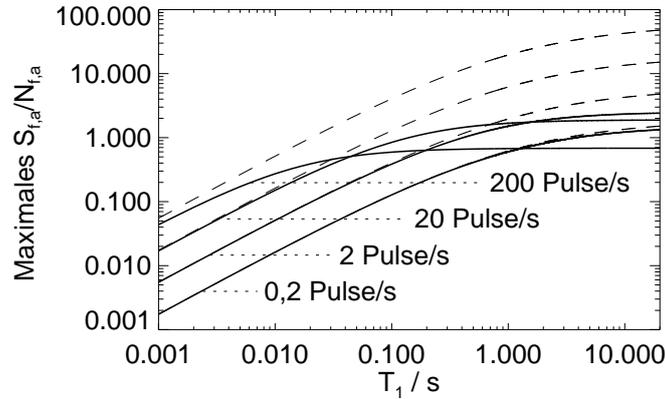


Abbildung 6.1: Modelliertes Signal zu Rausch Verhältnis der Abkühlexperimente, bei denen jeweils über 30 s lang gemessene Spektren summiert werden konnten, abhängig von der Relaxation auf der Oberfläche für verschiedene Hochfrequenzpulsraten mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) Berücksichtigung der Depolarisation durch die Hochfrequenzpulse.

sich dann analog zu Gleichung 6.21:

$$S_{f,a}^{max}/N_{f,a} = \frac{\sqrt{N} \sin(\varphi_{HF}) c}{\left(1 + \sqrt{\frac{N_{max} \sqrt{2\pi m_X c k_B T_{Gas}}}{AR} \frac{\tilde{\alpha}_R}{\phi}}\right)^2 + N_{max} \frac{\tilde{\alpha}_R}{\phi}} \frac{\tilde{P}_{Kf} N_{max}}{\sqrt{\Delta}}. \quad (6.28)$$

In Abbildung 6.1 ist für eine Resonanzlinie der Breite $\Delta = 0,3$ kHz das nach Gleichung 6.28 zu erwartende maximale Signal zu Rausch Verhältnis⁷ für unterschiedliche Pulsraten α_{HF} als Funktion der Relaxationszeit $T_1 = 1/\alpha_R$ aufgetragen (durchgezogene Linien), wobei berücksichtigt ist, dass jeweils $N = \alpha_{HF} \cdot 30$ s Spektren im relevanten Temperaturbereich addiert werden können. Daneben zeigen die gestrichelten Linien das maximale Signal zu Rausch Verhältnis, das von der jeweils gleichen Anzahl addierter Spektren zu erwarten wäre, wenn der depolarisierende Effekt der Hochfrequenzpulse nicht zu berücksichtigen wäre. In diesem Fall hätte ab einer Relaxationszeit von $T_1 \approx 100$ ms eine Chance bestanden, ein NMR-Signal von der Oberfläche zu messen. Durch den depolarisierenden Effekt der Hochfrequenzpulse wird diese für den ganzen Bereich $T_1 < 10$ s zu nichte gemacht. Bei $T_1 > 10$ s müsste ein Signal bereits durch Addieren weniger

⁷Die für die Berechnung des maximalen Signal zu Rausch Verhältnisses verwandten Parameter stehen in Tabelle 6.1.

c	$4,3 \cdot 10^{-15} \sqrt{\text{kHz}}$	Gleichung 2.37
ϕ	$5 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{s}}$	Abschnitt 4.2.1
$p = R\phi$	$1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$	Abschnitt 4.2.1
P_{Kf}	0,35	Abschnitt 3.1.1 (kein Verlust beim Einlass: Abschnitt 5.2.1)
T_{Gas}	300 K	Annahme: Temperaturengleich durch Wandstöße im Gaseinlass
$N_{Gas} = \frac{\bar{p} V_{Gas}}{k_B T_{Gas}}$	$1,4 \cdot 10^{13} \text{ Atome}$	Abschnitt 4.2.1
$\bar{p} = \frac{1}{2} p$	$7 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$	Mittlerer Druck im Glasfinger
b	0,4	
N_{max}	$4 \cdot 10^{14} \text{ Atome}$	Abschnitt 4.2.1
A	$0,75 \text{ cm}^2$	

Tabelle 6.1: Messparameter für die in Abbildung 6.1 dargestellte Modellrechnung zum Abkühlexperiment.

Einzelspektren zu gewinnen sein, die nicht mit einer Gleichgewichtspolarisation im Fluss, sondern durch Messung an der statisch belegten, kalten Oberfläche gewonnen wurden. Da diese Experimente aber zu keinem Signal führten, muss davon ausgegangen werden, dass $T_1 < 10 \text{ s}$ und somit keine Chance bestand, ein NMR-Signal zu messen.

Zukünftige Experimente mit konstanter Kristalltemperatur

Geht man davon aus, dass es in Zukunft möglich sein wird, den Kristall über längere Zeit konstant auf einer Temperatur zu halten und gleichzeitig NMR-Spektren aufzunehmen (siehe Abschnitt 4.3.1), so lässt sich mit obigem Modell vorhersagen, welches Signal zu Rausch Verhältnis bei welcher Wahl der Messparameter zu erwarten ist. Im Folgenden wird dieses für eine Auswahl möglicher Experimente gezeigt. Dabei sollen möglichst viele Einflüsse auf das Signal zu Rausch Verhältnis berücksichtigt werden:

Werden in schneller Folge Hochfrequenzpulse eingestrahlt, so führen diese zu einer zusätzlichen Depolarisation der Kerne auf der Oberfläche (siehe oben).

Deshalb werden in den Gleichungen 6.17 und 6.18 α_R , ϕ und P_{Kf} durch $\tilde{\alpha}_R$, $\tilde{\phi}$ und \tilde{P}_{Kf} ersetzt.

Die endliche Verweildauer der Kerne auf der Oberfläche führt zu einer Verbreiterung der Resonanzlinie entsprechend $\Delta = \Delta_0 + \alpha_D/\pi$. Werden die Spektren mit sehr hoher Pulsrate α_{HF} aufgenommen, so kann das gemessene Zeitsignal maximal die Länge $1/\alpha_{HF}$ besitzen. Dieser Effekt auf das Signal zu Rausch Verhältnis ist nur sehr schwer exakt in das Modell zu integrieren, kann aber mit ausreichender Genauigkeit durch den Ansatz $\Delta \approx \Delta_0 + (\alpha_D + \alpha_{HF})/\pi$ berücksichtigt werden.

Mit einer Kühlfallenbefüllung von $N_{Kf} = 1 \cdot 10^{18}$ Atomen lassen sich abhängig vom Xenongasfluss nur über eine begrenzte Zeit τ_{Mess} Spektren aufnehmen. Für die Gesamtzahl der zu messenden Spektren N gilt dann

$$N = \alpha_{HF} \tau_{Mess} = \frac{\alpha_{HF} N_{Kf}}{\phi} . \quad (6.29)$$

Das Signal zu Rausch Verhältnis der Summe aller N Spektren ist \sqrt{N} mal das Signal zu Rausch Verhältnis des Einzelspektrums aus Gleichung 6.17 oder 6.18.

Durch einen zusätzlichen Faktor $\sin(\varphi_{HF})$ wird berücksichtigt, dass bei einem Pulswinkel kleiner 90° nicht das maximale Signal gemessen wird. In $\tilde{\alpha}_R$, $\tilde{\phi}$ und \tilde{P}_{Kf} geht bereits ein, dass dann auch die Depolarisation durch den Hochfrequenzpuls geringer ausfällt als bei einem 90° -Puls, so dass das maximale Signal zu Rausch Verhältnis der Summe aller N Spektren nicht unbedingt mit einem 90° -Puls zu erwarten ist.

Neben den festen apparativen Parametern, die in Tabelle 6.2 zusammengefasst sind, und der (in der Regel unbekannt) Relaxationszeit der ^{129}Xe -Kerne auf der Oberfläche hängt das Signal zu Rausch Verhältnis von vier Parametern ab, die zumindest ansatzweise variiert werden können: der Kristalltemperatur T_{Of} , der Hochfrequenzpulsrate α_{HF} , dem Hochfrequenzpulswinkel φ_{HF} und dem Xenongasfluss ϕ (Letzterer ist nur bedingt variabel: zum einen sollte die neue Glasapparatur einen fünfmal höheren Fluss liefern als die alte (Abschnitt 3.4.4) und zum anderen lässt sich der Fluss wahrscheinlich noch durch mäßiges Heizen der Kühlfalle erhöhen.). Die Kristalltemperatur geht über α_D in das Signal zu Rausch Verhältnis ein. Es gilt

$$\alpha_D = k_0 e^{-E_B/k_B T} . \quad (6.30)$$

Dabei ist E_B die Bindungsenergie des Xenons auf der Oberfläche. Nach [Sch90] sind für Xenon auf der Ru(001)-Oberfläche $E_B = k_B \cdot 2700$ K und $k_0 = 2 \cdot 10^{12}$ 1/s.

Eine eventuelle Temperaturabhängigkeit von k_0 kann vernachlässigt werden. Es soll darauf hingewiesen werden, dass dieses und natürlich die Relaxationszeit der ^{129}Xe -Kerne auf der Oberfläche, abgesehen von dem sehr allgemeinen Ansatz für den Haftfaktor, die einzigen Stellen sind, an denen Eigenschaften des Substrats in das Modell eingehen. Insofern ist in den anschließend diskutierten Abbildungen lediglich die Temperaturskala substratabhängig. Darüberhinaus sind die Ergebnisse allgemein gültig.

In Abbildung 6.2 ist das berechnete Signal zu Rausch Verhältnis bei Stickstoffkühlung für den Gasfluss der alten und in Abbildung 6.3 der neuer Glasapparatur für verschiedene Relaxationszeiten dargestellt. Der Hochfrequenzpulswinkel wurde jeweils optimiert. Die Anzahl der aufzunehmenden Spektren ergibt sich mit Gleichung 6.29 aus dem Gasfluss und der Pulsrate. In Abbildung 6.4 ist für verschiedene Hochfrequenzpulswinkel das Signal zu Rausch Verhältnis bei nochmals um einen Faktor fünf höherem Fluss für eine Relaxationszeit von 10 ms aufgetragen. Man sieht, dass sich das Maximum mit kleinerem Pulswinkel zu höheren Pulsraten hin verschiebt. Der Maximalwert hängt nur wenig vom Pulswinkel ab. Den Abbildungen ist zu entnehmen, dass bei einer kurzen Relaxationszeit von 10 ms ein fünfmal höherer Fluss ein etwa zweimal größeres maximales Signal zu Rausch Verhältnis liefert, während bei einer langen Relaxationszeit von 1 s fast keine Abhängigkeit vom Fluss mehr zu erkennen ist. Tatsächlich ist nach den Gleichungen 6.17 und 6.18 (bzw. Gleichung 6.28) für $N_{max}\tilde{\alpha}_R \gg \tilde{\phi}$ das Einzelsignal proportional zu ϕ , während für $N_{max}\tilde{\alpha}_R \ll \tilde{\phi}$ das Einzelsignal nicht mehr vom Fluss abhängt. Reicht der Fluss nämlich erst einmal aus, um bei einer Desorptionsrate $\alpha_D \ll \alpha_R$ eine Bedeckung $\theta \approx 1$ zu ermöglichen, so ist mit einer weiteren Erhöhung des Flusses kein Signal mehr zu gewinnen. Da die zur Verfügung stehende Messzeit entgegengesetzt proportional zum Fluss ist, ist das Signal zu Rausch Verhältnis für große α_R proportional zu $\sqrt{\phi}$, während für kleine α_R sogar $S/N \propto 1/\sqrt{\phi}$ zu erwarten ist. $\alpha_R = 1 \text{ s}^{-1}$ befindet sich in diesem Sinne gerade im Übergangsbereich zwischen großen und kleinen α_R . Während mit dem Fluss der neuen Glasapparatur bei einer Relaxationszeit von 10 ms unter den gegebenen apparativen Bedingungen wahrscheinlich noch kein Signal gemessen werden kann, sollte mit einem fünfmal höheren Fluss ein ausreichendes Signal zu Rausch Verhältnis knapp erreichbar sein.

In den Abbildungen 6.5 bis 6.7 sind für die gleichen Mess- und Substratparameter wie bei der Stickstoffkühlung die zu erwartenden Signal zu Rausch Verhältnisse mit Heliumkühlung aufgetragen. Obwohl in diesem Fall keine depo-

larisierende Rückwirkung der Oberfläche auf das Xenongas berücksichtigt wird, sind die Signal zu Rausch Verhältnisse deutlich kleiner. Die Ursache ist der kleine Anteil $f = 0,12$ des Xenons, der auf der Oberfläche landet, während bei Stickstoffkühlung jedes Atom im Mittel 2,8-mal die Oberfläche trifft, bevor es den Glasfinger verlässt. Unter den gegebenen Bedingungen kann mit der neuen Glasapparatur bei Heliumkühlung noch nicht einmal bei einer Relaxationszeit von 100 ms ein Signal von einer Oberfläche gemessen werden und auch ein noch fünfmal höherer Fluss reicht nicht aus, um bei $T_1 = 10$ ms ein Signal zu messen. Für die Heliumkühlung wäre es dringend nötig, den Faktor f zu erhöhen. Da bei der neuen Glasapparatur der Gaseinlass näher am Kristall liegt, besteht allerdings die Hoffnung, dass f hier bereits größer als 0,12 ist.

Um das Signal zu Rausch Verhältnis zu erhöhen stehen, darüberhinaus mehrere Möglichkeiten zur Verfügung:

Wenn es gelingt, ohne Polarisationsverlust die eingesetzte Xenonmenge N_{Kf} zu erhöhen, so kann im Summenspektrum das Signal zu Rausch Verhältnis wegen $N \propto N_{Kf}$ entsprechend $S_{f,a}/N_{f,a} \propto \sqrt{N_{Kf}}$ verbessert werden, solange es möglich ist, die entsprechend große Anzahl an Spektren aufzunehmen oder „online“ zu addieren.

Durch die Verwendung eines Kristalls mit größerer Oberfläche bei gleichem Hochfrequenzspulenvolumen lässt sich das Signal bei Stickstoffkühlung proportional zur Oberfläche erhöhen. Nutzt man bei einem Kristall Vor- und Rückseite, so gewinnt man einen Faktor zwei. Bei Heliumkühlung ist der Gewinn davon abhängig, inwiefern die zusätzliche Oberfläche auch belegt wird, d.h. wie sich der Faktor f ändert.

Die Verwendung von auf 70 % angereichertem ^{129}Xe bringt noch einmal etwa einen Faktor drei im Signal (vergleiche Abschnitt 2.3.5).

Kann die Eingangspolarisation P_{Kf} auf 70 % gesteigert werden (dieser Wert erscheint aufgrund früherer Erfolge durchaus realistisch [Rut98, RHS⁺99]), so gewinnt man einen weiteren Faktor zwei.

Darüberhinaus empfiehlt es sich, den Versuch zu unternehmen, das Rauschen der Apparatur zu minimieren. Nach Gleichung 2.21 sollte das Rauschen proportional sein zur Wurzel der Temperatur der Hochfrequenzspule, vorausgesetzt der ohmsche Widerstand der Spule stellt tatsächlich die wesentliche Rauschquelle dar. Letzteres wurde noch nicht ausreichend untersucht. Möglicherweise gibt es noch weitere wesentliche Rauschquellen, die es auszuschalten gilt. Durch Kühlen des Messkopfs lässt sich dann auch das Rauschen der Hochfrequenzspule reduzieren.

c	$4,3 \cdot 10^{-15} \sqrt{\text{kHz}}$	Gleichung 2.37
f	0,12	Abschnitt 4.2.1
R	$2,8 \cdot 10^{-20} \frac{\text{mbar s}}{\text{Atom}}$	Abschnitt 4.2.1
P_{Kf}	0,35	Abschnitt 3.1.1 (kein Verlust beim Einlass: Abschnitt 5.2.1)
N_{Kf}	$1 \cdot 10^{18}$ Atome	
T_{Gas}	300 K	Annahme: Temperatenausgleich durch Wandstöße im Gaseinlass
$N_{Gas} = \frac{\bar{p} V_{Gas}}{k_B T_{Gas}}$	$1,4 \cdot 10^{13}$ Atome	Abschnitt 4.2.1
b	0,4	
N_{max}	$4 \cdot 10^{14}$ Atome	Abschnitt 4.2.1
A	$0,75 \text{ cm}^2$	
Δ_0	0,3 kHz	Festkörperlinienbreite [YN63]
E_B	$k_B \cdot 2700 \text{ K}$	Bindungsenergie von Xe/Ru(001) [Sch90]
k_0	$2 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{s}}$	Preexponential der Desorption von Xe/Ru(001) [Sch90]

Tabelle 6.2: *Apparative und substratabhängige Parameter für die in den Abbildungen 6.2 bis 6.7 dargestellten Modellrechnungen zu Experimenten mit kontinuierlichem Xenongasfluss bei konstanter Kristalltemperatur.*

Die Analysen in diesem Abschnitt haben gezeigt, dass unter Berücksichtigung der zusätzlichen Möglichkeiten zur Steigerung des Signal zu Rausch Verhältnisses bei Experimenten mit kontinuierlichem Gasfluss vor allem bei Verwendung der Stickstoffkühlung trotz der Relaxationszeiten im ms-Bereich auch auf Metalloberflächen eine gute Chance besteht, ein ^{129}Xe -NMR-Signal zu messen.

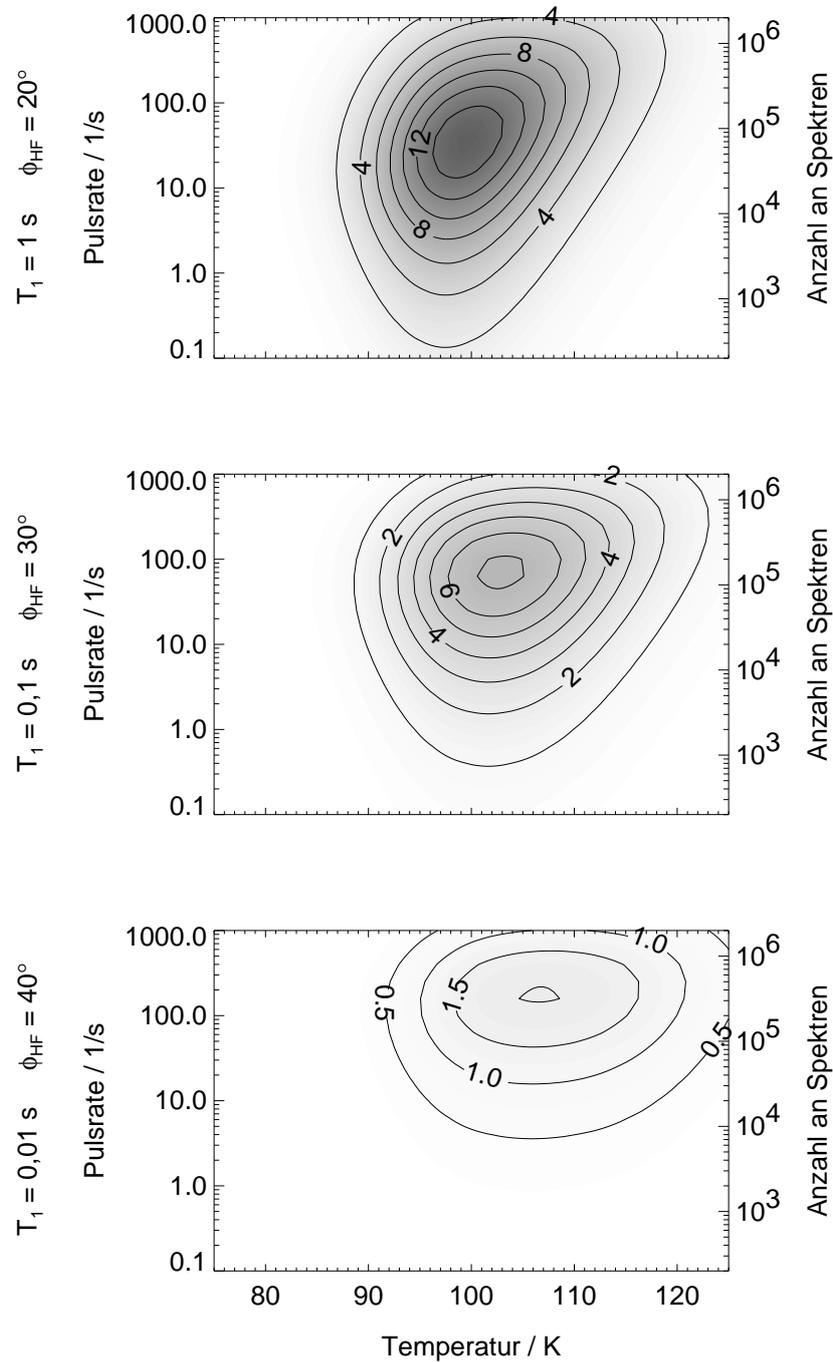


Abbildung 6.2: *Modelliertes Signal zu Rausch Verhältnis für ein natürliches Isotopengemisch bei Stickstoffkühlung für den Gasfluss der alten Glasapparatur: $\phi = 5 \cdot 10^{14}$ Atome/s (weitere Parameter siehe Tabelle 6.2).*

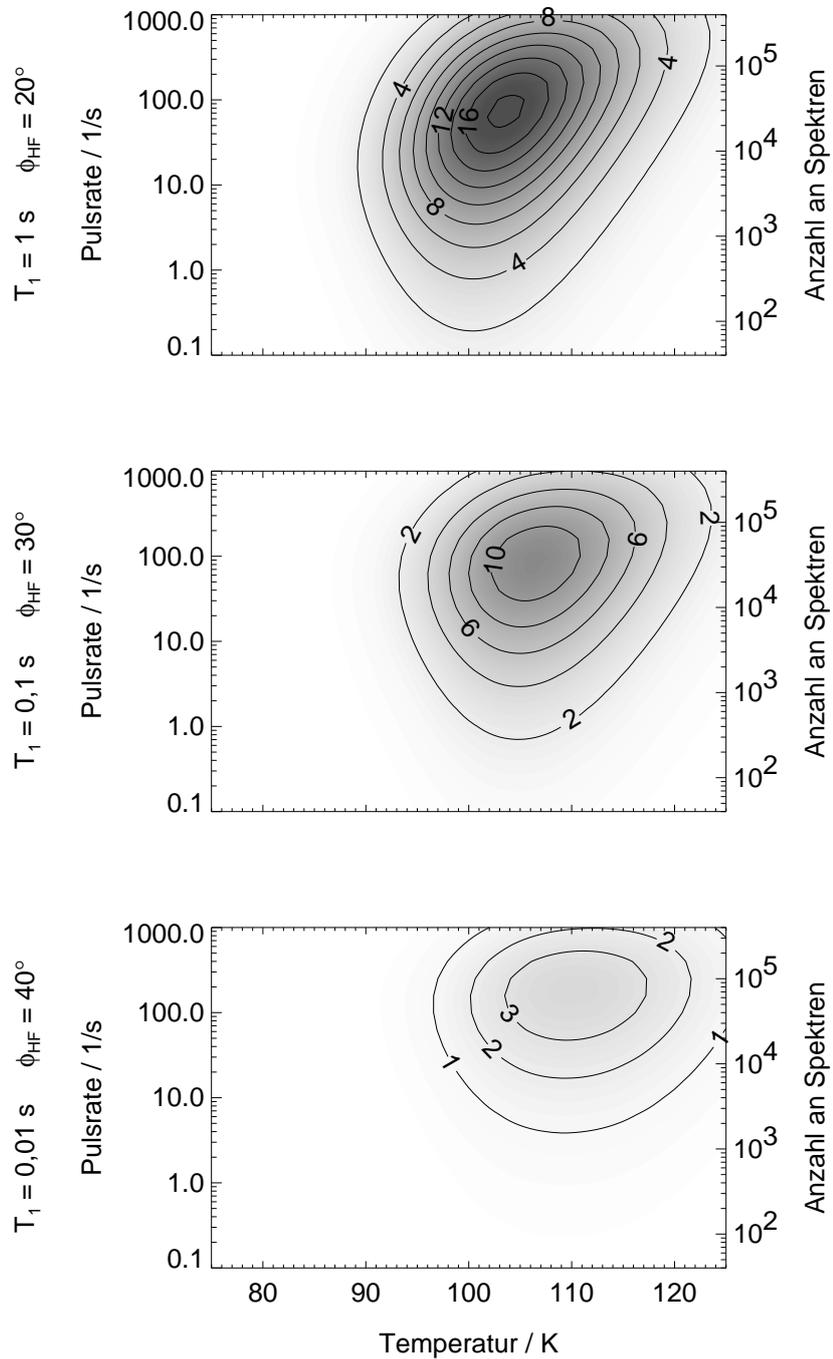


Abbildung 6.3: Modelliertes Signal zu Rausch Verhältnis für ein natürliches Isotopengemisch bei Stickstoffkühlung für den zu erwartenden Gasfluss der neuen Glasapparatur: $\phi = 2,5 \cdot 10^{15}$ Atome/s (weitere Parameter siehe Tabelle 6.2).

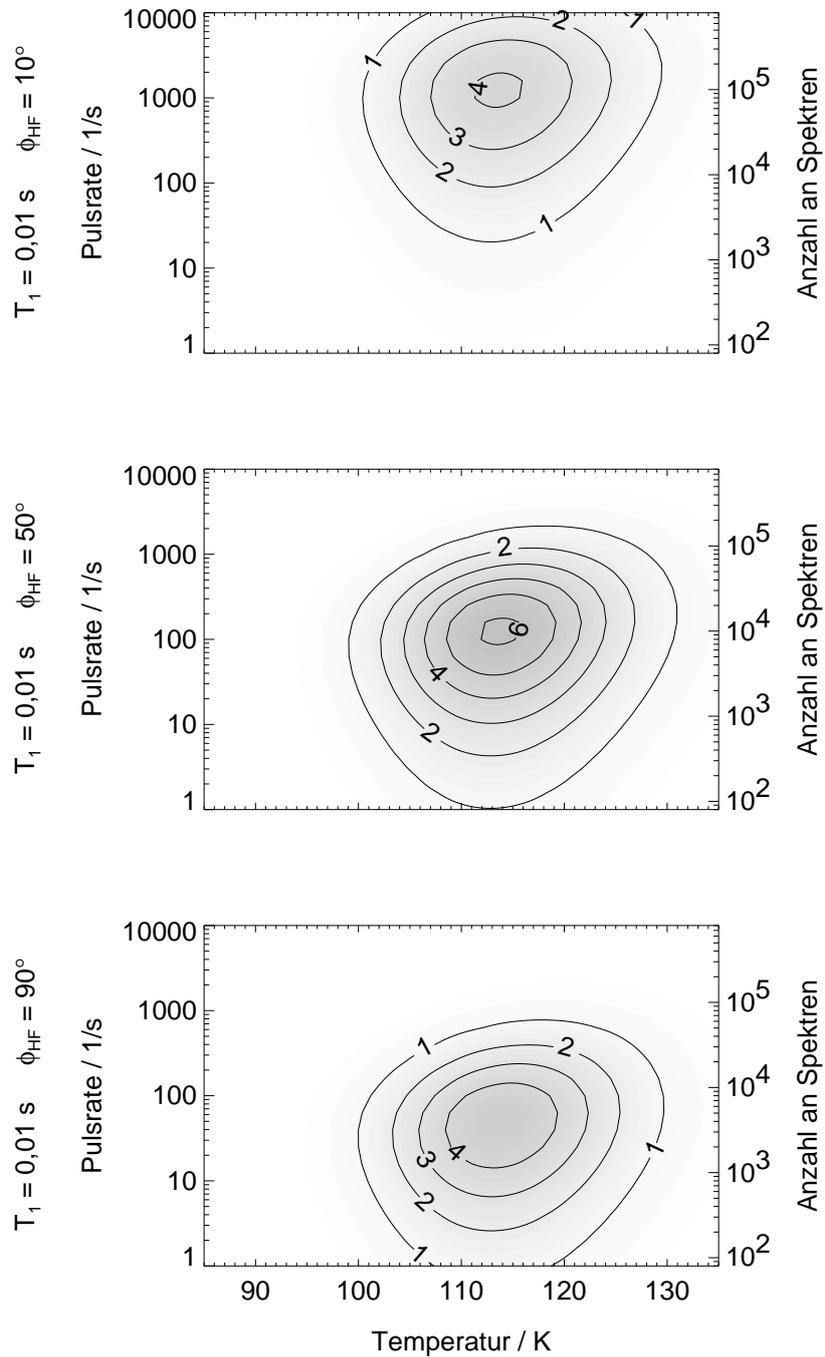


Abbildung 6.4: Modelliertes Signal zu Rausch Verhältnis für ein natürliches Isotopengemisch bei Stickstoffkühlung für einen Gasfluss von $\phi = 1,25 \cdot 10^{16}$ Atomen/s (weitere Parameter siehe Tabelle 6.2).

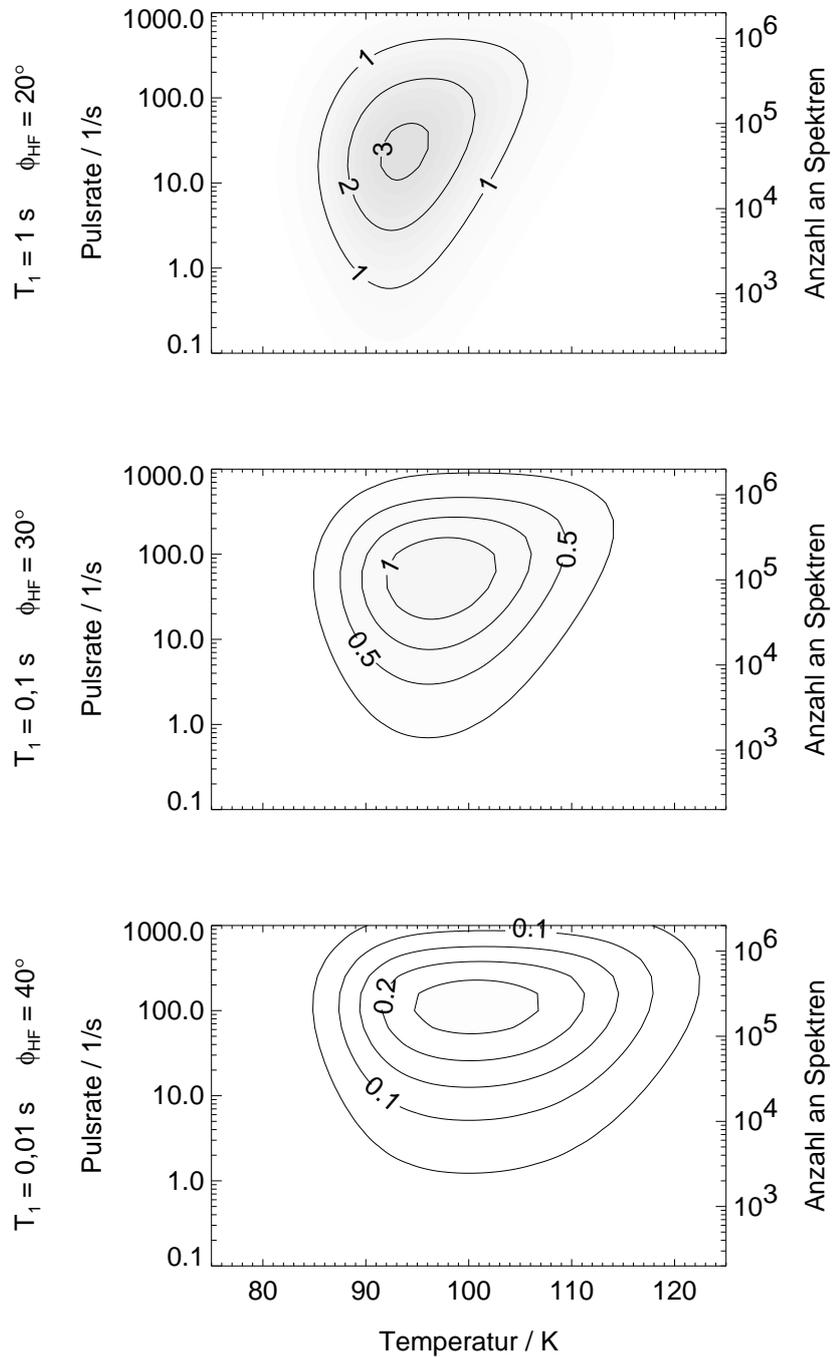


Abbildung 6.5: Modelliertes Signal zu Rausch Verhältnis für ein natürliches Isotopengemisch bei Heliumkühlung für den Gasfluss der alten Glasapparatur: $\phi = 5 \cdot 10^{14}$ Atome/s (weitere Parameter siehe Tabelle 6.2).

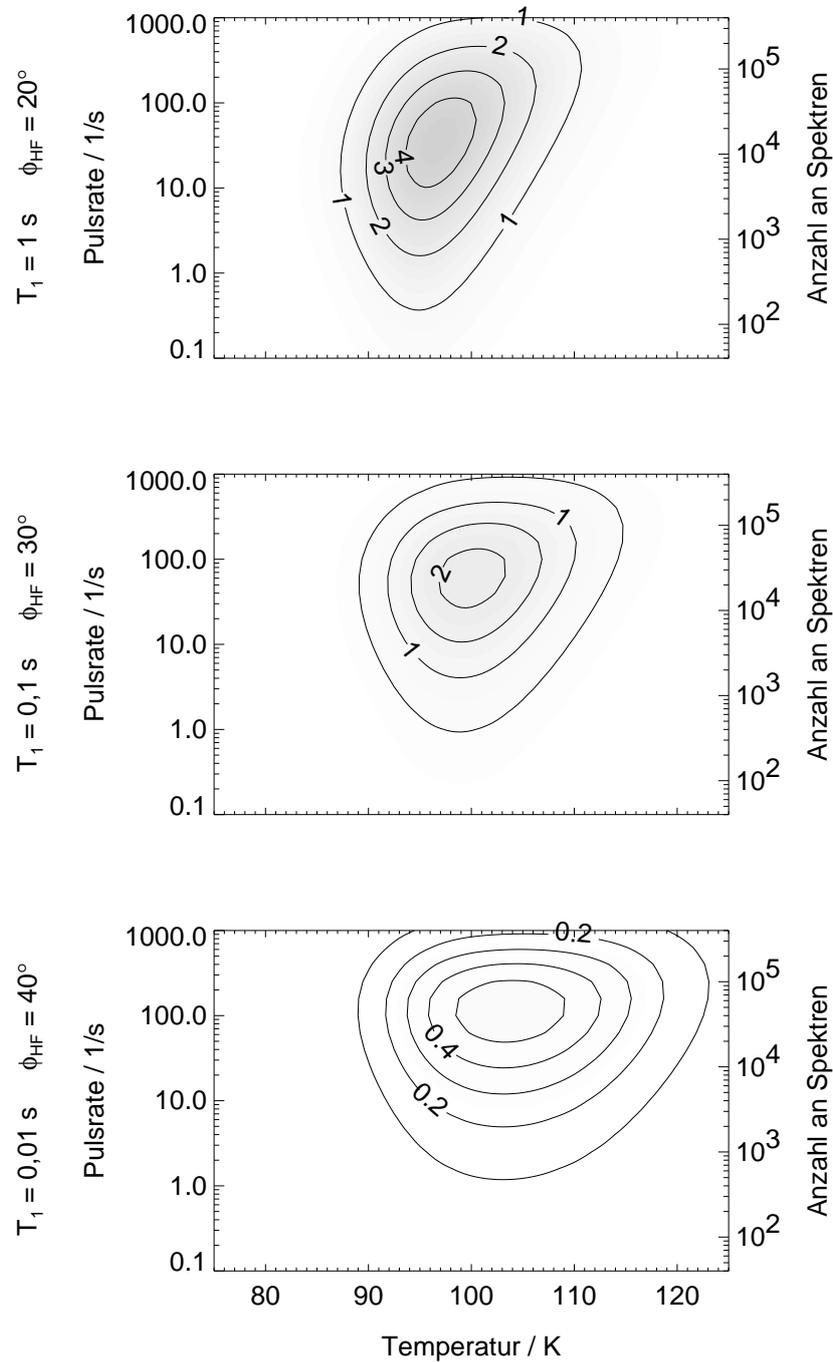


Abbildung 6.6: Modelliertes Signal zu Rausch Verhältnis für ein natürliches Isotopengemisch bei Heliumkühlung für den zu erwartenden Gasfluss der neuen Glasapparatur: $\phi = 2,5 \cdot 10^{15}$ Atome/s (weitere Parameter siehe Tabelle 6.2).

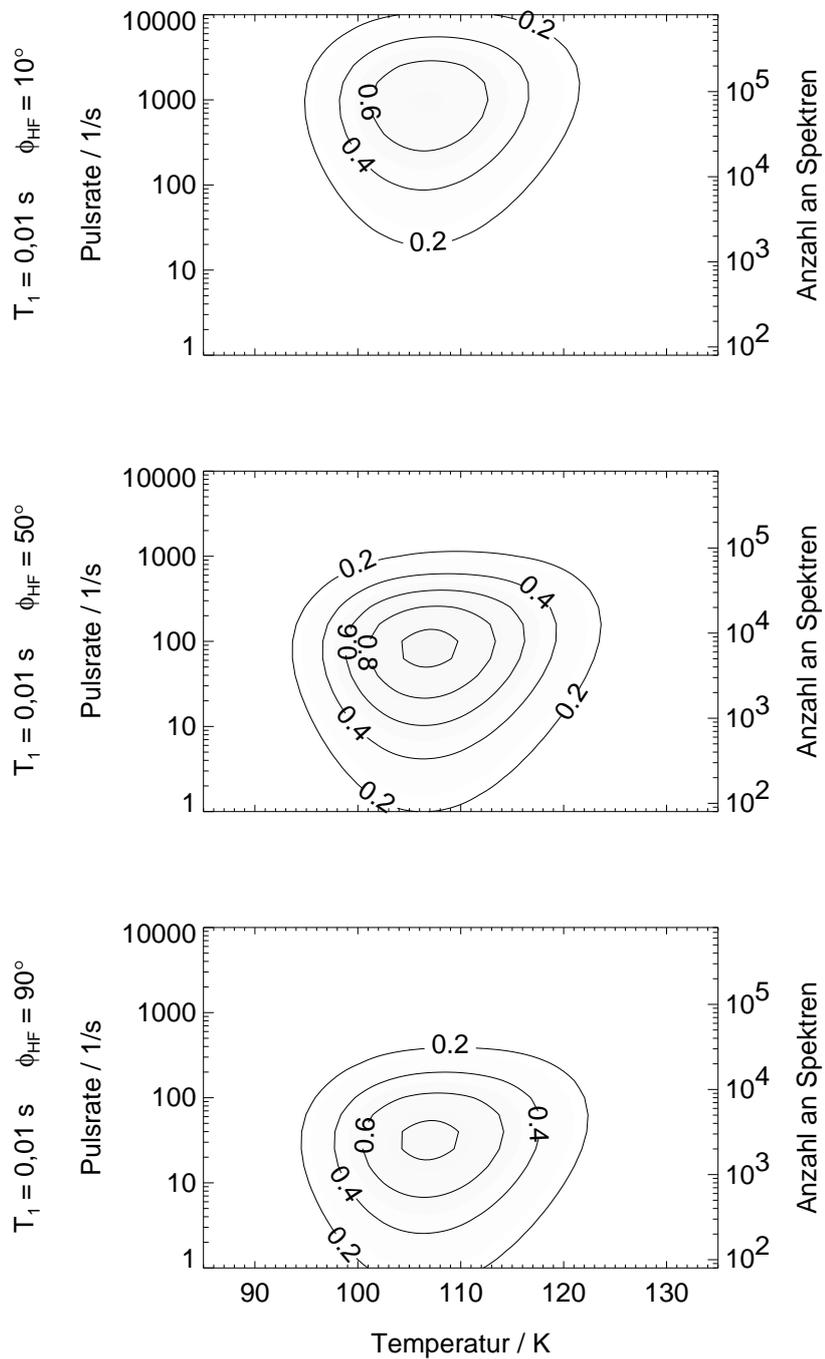


Abbildung 6.7: Modelliertes Signal zu Rausch Verhältnis für ein natürliches Isotopengemisch bei Heliumkühlung für einen Gasfluss von $\phi = 1,25 \cdot 10^{16}$ Atomen/s (weitere Parameter siehe Tabelle 6.2).

Literaturverzeichnis

- [AB98] ALBERT, M. S. und D. BALAMORE: *Development of hyperpolarized noble gas MRI*. Nucl. Instrum. Meth. A, 402:441–453, 1998.
- [ABE⁺98] APPELT, S., A. B.-A. BARANGA, C. J. ERICKSON, M. V. ROMALIS, A. R. YOUNG und W. HAPPER: *Theory of spin-exchange optical pumping of ^3He and ^{129}Xe* . Phys. Rev. A, 58:1412–1439, 1998.
- [Abr61] ABRAGAM, A.: *The Principles of Nuclear Magnetism*, Band 32 der Reihe *International Series of Monographs on Physics*. Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [AFU⁺98] ARNOLDS, H., D. FICK, H. UNTERHALT, A. VOSS und H. J. JÄNSCH: *Particle detected Fourier transform NMR at single crystal surfaces – ^6Li on Ru(001)*. Solid State Nucl. Mag. Res., 11:87–102, 1998.
- [AG82] ABRAGAM, A. und M. GOLDMAN: *Nuclear Magnetism: Order and Disorder*. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press, Oxford, 1982.
- [AJ97] ARNOLDS, H. und H. J. JÄNSCH: *Fourier Transform NMR at Single Crystal Surfaces – ^6Li on Ru(001)*. Chem. Phys. Lett., 272:13–17, 1997.
- [Ard62] ARDENNE, M. VON: *Tabellen zur angewandten Physik*, 2. Auflage. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1962.
- [Arn96] ARNOLDS, H.: *Fourier-Transform NMR an $^6\text{Li}/\text{Ru}(001)$ – Einführung einer neuen Methode für die Oberflächenphysik und Experimente zur transversalen Kernspinrelaxation*. Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1996.

- [BBE⁺98] BECKER, J., J. BERMUTH, M. EBERT, T. GROSSMANN, W. HEIL, D. HOFMANN, H. HUMBLLOT, M. LEDUC, E. W. OTTEN, D. ROHE und R. SURKAU: *Interdisciplinary experiments with polarized ³He*. Nucl. Instrum. Meth. A, 402:327–336, 1998.
- [BBW85] BEHM, R. J., C. R. BRUNDLE und K. WANDEL: *The under-layer influence on photoemission and thermal desorption of xenon adsorbed on Ag(111)*. J. Chem. Phys., 85:1061–1073, 1985.
- [BC66] BRINKMANN, D. und H. Y. CARR: *Local Magnetic Field Shift in Liquid and Solid Xenon*. Phys. Rev., 150:174–179, 1966.
- [BCV78] BOUCHIAT, M. A., T. R. CARVER und C. M. VARNUM: *Nuclear polarization in He³ gas induced by optical pumping and dipolar exchange*. Phys. Rev. Lett., 5:373–375, 1978.
- [Ber01] BERTHOLD, W., persönliche Mitteilung, Philipps-Universität, Marburg, 2001.
- [BFGSH99] BONARDET, J. L., J. FRAISSARD, A. GEDEON und M. A. SPRINGUEL-HUET: *Nuclear magnetic resonance of physisorbed ¹²⁹Xe used as a probe to investigate porous solids*. Catal. Rev., 41:115–225, 1999.
- [BHP46a] BLOCH, F., W. W. HANSEN und M. PACKARD: *Nuclear Induction*. Phys. Rev., 69:127, 1946.
- [BHP46b] BLOCH, F., W. W. HANSEN und M. PACKARD: *The Nuclear Induction Experiment*. Phys. Rev., 70:474–485, 1946.
- [BHP⁺98] BRUNNER, E., M. HAAKE, A. PINES, J. A. REIMER und A. SEYDOUX: *Enhancement of ¹³C NMR signals in solid C₆₀ and C₇₀ using laser-polarized xenon*. Chem. Phys. Lett., 290:112–116, 1998.
- [BK92] BARRIE, P. J. und J. KLINOWSKI: *¹²⁹Xe NMR as a probe for the study of microporous solids: a critical review*. Progr. NMR Spectrosc., 24:91–108, 1992.
- [BLM⁺99] BREEZE, S. R., S. LANG, I. MOUDRAKOVSKI, C. I. RATCLIFFE, J. A. RIPMEESTER und B. SIMARD: *Coatings for optical pumping*

- cells and extending the lifetime of hyperpolarized xenon.* J. Appl. Phys., 86:4040–4042, 1999.
- [BLM⁺00] BREEZE, S. R., S. LANG, I. MOUDRAKOVSKI, C. I. RATCLIFFE, J. A. RIPMEESTER, G. SANTYR, B. SIMARD und I. ZUGER: *Coatings for optical pumping cells and short-term storage of hyperpolarized xenon.* J. Appl. Phys., 87:8013–8017, 2000.
- [Blo46] BLOCH, F.: *Nuclear Induction.* Phys. Rev., 70:460–474, 1946.
- [BMFV88] BOUDART, M., L.-C. DE MÉNORVAL, J. FRAISSARD und G. P. VALENÇA: *Study by Xenon NMR of Platinum Particles Supported on Alumina.* J. Phys. Chem., 92:4033–4035, 1988.
- [BPK⁺95] BIFONE, A., T. PIETRASS, J. KRITZENBERGER, A. PINES und B. F. CHMELKA: *Surface Study of Supported Metal Particles by ¹²⁹Xe NMR.* Phys. Rev. Lett., 74:3277–3280, 1995.
- [BPP48] BLOEMBERGEN, N., E. M. PURCELL und R. V. POUND: *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption.* Phys. Rev., 73:679–712, 1948.
- [CBG⁺90] CATES, G. D., D. R. BENTON, M. GATZKE, W. HAPPER, K. C. HASSON und N. R. NEWBURY: *Laser Production of Large Nuclear-Spin Polarization in Frozen Xenon.* Phys. Rev. Lett., 65:2591–2594, 1990.
- [CN72] COWGILL, D. F. und R. E. NORBERG: *Local-Magnetic-Field Shift in Natural Xenon.* Phys. Rev. B, 6:1636–1638, 1972.
- [CP54] CARR, H. Y. und E. M. PURCELL: *Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments.* Phys. Rev., 94:630–638, 1954.
- [CRM⁺91] CHMELKA, B. F., D. RAFTERY, A. V. MCCORMICK, L. C. DE MENORVAL, R. D. LEVINE und A. PINES: *Measurement of Xenon Distribution Statistics in Na-A Zeolite Cavities.* Phys. Rev. Lett., 66:580–583, 1991.
- [CS00] CHUPP, T. und S. SWANSON: *Medical Imaging with Laser Polarized Noble Gases.* Adv. Atom. Mol. Opt. Phys., 45:1–60, 2000.

- [CSH88] CATES, G. D., S. R. SCHAEFER und W. HAPPER: *Relaxation of spins due to field inhomogeneities in gaseous samples at low magnetic fields and low pressures*. Phys. Rev. A, 37:2877–2885, 1988.
- [CSW63] COLEGROVE, F. D., L. D. SCHEARER und G. K. WALTERS: *Polarization of He³ Gas by Optical Pumping*. Phys. Rev., 132:2561–2572, 1963.
- [DBD91] DYBOWSKI, C., N. BANSAL und T. M. DUNCAN: *NMR Spectroscopy of xenon in confined spaces: clathrates, intercalates, and zeolites*. Annu. Rev. Phys. Chem., 42:433–464, 1991.
- [DCH95] DRIEHUYS, B., G. D. CATES und W. HAPPER: *Surface Relaxation Mechanisms of Laser-Polarized ¹²⁹Xe*. Phys. Rev. Lett., 74:4943–4946, 1995.
- [DCM⁺96] DRIEHUYS, B., G. D. CATES, E. MIRON, K. SAUER, D. K. WALTER und W. HAPPER: *High-volume production of laser-polarized ¹²⁹Xe*. Appl. Phys. Lett., 69:1668–1670, 1996.
- [DMY74] DRESSER, M. J., T. E. MADEY und J. T. YATES, JR.: *The adsorption of xenon by W(111), and its interaction with preadsorbed oxygen*. Surf. Sci., 42:533–551, 1974.
- [DRP⁺95] DETJE, M., M. RÖCKELEIN, W. PREYSS, H. D. EBINGER, H. J. JÄNSCH, H. REICH, R. VEITH, W. WIDDRA und D. FICK: *Adsorption of β -radioactive ⁸Li on Single Crystal Surfaces: TDS and NMR experiments*. J. Vac. Sci. Technol. A, 13:2532, 1995.
- [EAP⁺98] EBINGER, H. D., H. ARNOLDS, C. POLENZ, B. POLIVKA, W. PREYSS, R. VEITH, D. FICK und H. J. JÄNSCH: *Adsorption and diffusion of Li on a Ru(001) surface: An NMR study*. Surf. Sci., 412/413:586–615, 1998.
- [Ebi94] EBINGER, H. D.: *NMR-Untersuchungen mit der Sonde ⁸Li an unterschiedlich präparierten Ru(001)-Oberflächen*. Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1994.
- [EBW89] ERNST, R. R., G. BODENHAUSEN und A. WOKAUN: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Band 14

- der Reihe *International Series of Monographs on Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [EER97] ELG, A.-P., F. EISERT und A. ROSÉN: *The temperature dependence of the initial sticking probability of oxygen on Pt(111) probed with second harmonic generation*. Surf. Sci., 382:57–66, 1997.
- [EJP⁺96] EBINGER, H. D., H. J. JÄNSCH, C. POLENZ, B. POLIVKA, W. PREYSS, V. SAIER, R. VEITH und D. FICK: *NMR Observation of Diffusion Barriers for Lithium adsorbed on Ru(001)*. Phys. Rev. Lett., 76:656, 1996.
- [Fan57] FANO, U.: *Description of States in Quantum Mechanics by Density Matrix and Operator Techniques*. Rev. Mod. Phys., 29:74–93, 1957.
- [Fic89] FICK, D.: *Surface Physics with Nuclear Probes*. Appl. Phys. A, 49:343–350, 1989.
- [FR81] FUKUSHIMA, E. und S. B. W. ROEDER: *Experimental Pulse NMR – A Nuts and Bolts Approach*. Addison–Wesley, Reading, Mass., 1981.
- [Fra99] FRAISSARD, J.: *NMR studies of supported metal catalysts*. Catalysis Today, 51:481–499, 1999.
- [Fro98] FROSSATI, G.: *Polarization of ³He, D₂ (and possibly ¹²⁹Xe) using cryogenic techniques*. Nucl. Instrum. Meth. A, 402:479–483, 1998.
- [GCD⁺93] GATZKE, M., G. D. CATES, B. DRIEHUYS, D. FOX, W. HAPPER und B. SAAM: *Extraordinarily Slow Nuclear Spin Relaxation in Frozen Laser–Polarized ¹²⁹Xe*. Phys. Rev. Lett., 70:690–693, 1993.
- [Ger99] GERHARD, P.: *Bau und Inbetriebnahme einer UHV–Apparatur für NMR–Messungen auf Einkristalloberflächen*. Diplomarbeit, Philipps–Universität, Marburg, 1999.
- [Ger02] GERHARD, P. Doktorarbeit, Philipps–Universität, Marburg, 2002. In Vorbereitung.
- [Gom90] GOMER, R.: *Diffusion of adsorbates on metal surfaces*. Rep. Prog. Phys., 53:917, 1990.

- [Gro78] GROVER, B. C.: *Noble-Gas NMR Detection through Noble-Gas-Rubidium Hyperfine Contact Interaction*. Phys. Rev. Lett., 40:391–392, 1978.
- [HG91] HENZLER, M. und W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.
- [HHS⁺80] HAMMONDS, E. M., P. HEINEY, P. W. STEPHENS, R. J. BIRGENEAU und P. HORN: *Structure of liquid and solid monolayer xenon on graphite*. J. Phys. C Solid State, 13:L301–l306, 1980.
- [HMS⁺84] HAPPER, W., E. MIRON, S. SCHAEFER, D. SCHREIBER, W. A. VAN WIJNGAARDEN und X. ZENG: *Polarization of the nuclear spins of noble-gas atoms by spin-exchange with optically pumped alkali-metal atoms*. Phys. Rev. A, 29:3092–3110, 1984.
- [Hof98] HOF, T.: *NMR und Photoelektronenspektroskopie an adsorbiertem Xenon*. Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1998.
- [Jä97a] JÄNSCH, H. J.: *NMR at single crystal surfaces*. Appl. Phys. A, 65:567–572, 1997.
- [Jä97b] JÄNSCH, H. J.: *Single crystal surfaces probed by polarized nuclei*. Hyperfine Interact., 106:219–228, 1997.
- [JHR⁺98] JÄNSCH, H. J., T. HOF, U. RUTH, J. SCHMIDT, D. STAHL und D. FICK: *NMR of surfaces: sub-monolayer sensitivity with hyperpolarized ¹²⁹Xe*. Chem. Phys. Lett., 296:146–150, 1998.
- [JJC73] JAMESON, C. J., A. K. JAMESON und S. M. COHEN: *Temperature and density dependence of ¹²⁹Xe chemical shift in xenon gas*. J. Chem. Phys., 59:4540–4546, 1973.
- [JJH88] JAMESON, C. J., A. K. JAMESON und J. K. HWANG: *Nuclear spin relaxation by intermolecular magnetic dipole coupling in the gas phase. ¹²⁹Xe in oxygen*. J. Chem. Phys., 89:4074–4081, 1988.
- [JKK⁺00] JÄNSCH, H. J., G. KIRCHNER, O. KÜHLERT, M. LISOWSKI, J. J. PÄGGEL, R. PLATZER, R. SCHILLINGER, H. TILSNER, C. WEINDEL, H. WINNEFELD und D. FICK: *A UHV compatible source for*

- a highly polarized thermal atomic beam of radioactive ^8Li .* Nucl. Instrum. Meth. B, 171:537–550, 2000.
- [Kaa94] KAACK, M.: *Kernspinrelaxation von Lithium auf Metalloberflächen mit hoher Austrittsarbeit.* Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1994.
- [Kas57] KASTLER, A.: *Optical Methods of Atomic Orientation and of Magnetic Resonance.* J. Opt. Soc. Am., 47:460–465, 1957.
- [KB00] KLINK, J. J. VAN DER und H. B. BROM: *NMR in metals, metal particles and metal cluster compounds.* Prog. Nucl. Mag. Res. Sp., 36:89–201, 2000.
- [KF01] KLEINE, H. und D. FICK: *Electric-field gradients from NMR measurements on the $\text{Si}(111)3\times 1\text{-Li}$ reconstruction.* New J. Phys., 3:1.1–1.11, 2001.
- [KGS+94] KRITZENBERGER, J., H. C. GAEDE, J. S. SHORE, A. PINES und A. T. BELL: *^{129}Xe Study of TiO_2 (Anatase)-Supported V_2O_5 Catalysts.* J. Phys. Chem., 98:10173–10179, 1994.
- [Kli96] KLINK, J. J. VAN DER: *A local-density formulation for NMR parameters in metals.* J. Phys. Condens. Mat., 8:1845–1850, 1996.
- [Koc00] KOCH, M.: *Bau und Inbetriebnahme einer Heliumkühlung: TDS-Messungen bei tiefen Temperaturen.* Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 2000.
- [LFH66] LURIE, J., J. L. FELDMAN und G. K. HORTON: *Nuclear Magnetic Resonance Local-Magnetic-Field Shift in Solid Xenon.* Phys. Rev., 150:180–185, 1966.
- [LGF89] LUNTZ, A. C., J. GRIMBLOT und D. E. FOWLER: *Sequential precursors in dissociative chemisorption: O_2 on $\text{Pt}(111)$.* Phys. Rev. B, 39:12903–12906, 1989.
- [LGS+93] LONG, H. W., H. C. GAEDE, J. SHORE, L. REVEN, C. R. BOWERS, J. KRITZENBERGER, T. PIETRASS, A. PINES, P. TANG und J. A. REIMER: *High-Field Cross Polarization NMR from*

- Laser-Polarized Xenon to a Polymer Surface.* J. Am. Chem. Soc., 115:8491–8492, 1993.
- [LMC⁺99] LUO, J., X. MAO, J. CHEN, S. WANG, M. ZHAO, L. FU und X. ZENG: *Frequency-selective laser optical pumping and spin exchange of cesium with ¹²⁹Xe and ¹³¹Xe in a high magnetic field.* Appl. Magn. Reson., 17:587–595, 1999.
- [LWA⁺98] LEVRON, D., D. K. WALTER, S. APPELT, R. J. FITZGERALD, D. KAHN, S. E. KORBLY, T. L. EARLES, L. J. MAWST, D. BOTEZ, M. HARVEY, L. DIMARCO, J. C. CONNOLLY, H. E. MÖLLER, X. J. CHEN, G. P. COFER und G. A. JOHNSON: *Magnetic resonance imaging of hyperpolarized ¹²⁹Xe produced by spin exchange with diode-laser pumped Cs.* Appl. Phys. Lett., 73:2666–2668, 1998.
- [Man00] MANNSTADT, W.: Vortrag O 20.6: *Ab initio Theorie zur Adsorption von Xe an Metalloberflächen.* In: Sitzung O 20: *Elektronische Struktur (II)*, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 2000.
- [Man01] MANNSTADT, W. , persönliche Mitteilung, Philipps-Universität, Marburg, 2001.
- [MBS⁺01] MOUDRAKOVSKI, I. L., S. R. BREEZE, B. SIMARD, C. I. RATCLIFFE, J. A. RIPMEESTER, T. SEIDEMAN, J. S. TSE und G. SANTYR: *Gas-phase nuclear magnetic relaxation in ¹²⁹Xe revisited.* J. Chem. Phys., 114:2173–2181, 2001.
- [Mei96] MEISTER, D.: *Entwicklung eines NMR-Probenkopfes und des zugehörigen Hochfrequenz-Netzwerkes.* Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1996.
- [MFS⁺99] MACNAMARA, E., G. FISHER, J. SMITH, C. V. RICE, S.-J. HWANG und D. RAFTERY: *Cross Polarization and Cross Relaxation from Laser-Polarized Xenon to Surface Species.* J. Phys. Chem., 103:1158–1160, 1999.
- [MG58] MEIBOOM, S. und D. GILL: *Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times.* Rev. Sci. Instrum., 29:688–691, 1958.

- [MG93] MEIXNER, D. L. und S. M. GEORGE: *Surface diffusion of xenon on Pt(111)*. J. Chem. Phys., 98:9115–9125, 1993.
- [MV93] MANSFELD, M. und W. S. VEEMAN: *The use of ^{129}Xe NMR exchange spectroscopy for probing the microstructure of porous materials*. Chem. Phys. Lett., 213:153–157, 1993.
- [NSR⁺96] NAVON, G., Y.-G. SONG, T. ROOM, S. APPELT, R. E. TAYLOR und A. PINES: *Enhancement of Solution NMR and MRI with Laser-Polarized Xenon*. Science, 271:1848–1851, 1996.
- [PBP95] PIETRASS, T., A. BIFONE und A. PINES: *Adsorption properties of porous silicon characterized by optically enhanced ^{129}Xe NMR spectroscopy*. Surf. Sci. Lett., 334:L730–L734, 1995.
- [PG95] PIETRASS, T. und H. C. GAEDE: *Optically Polarized ^{129}Xe in NMR Spectroscopy*. Adv. Mater., 7:826–838, 1995.
- [PNH⁺95] PUGLIA, C., A. NILSSON, B. HERNNÄS, O. KARIS, P. BENNICHT und N. MÅRTENSSON: *Physisorbed, chemisorbed and dissociated O_2 on Pt(111) studied by different core level spectroscopy methods*. Surf. Sci., 342:119–133, 1995.
- [PPB46] PURCELL, E. M., R. V. POUND und N. BLOEMBERGEN: *Nuclear Magnetic Resonance Absorption in Hydrogen Gas*. Phys. Rev., 70:986–987, 1946.
- [PPT46] POUND, R. V., E. M. PURCELL und H. C. TORREY: *Measurement of Magnetic Resonance Absorption by Nuclear Moments in a Solid*. Phys. Rev., 69:681, 1946.
- [PTP46] PURCELL, E. M., H. C. TORREY und R. V. POUND: *Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid*. Phys. Rev., 69:37–38, 1946.
- [PVC85] POELSEMA, B., L. K. VERHEIJ und G. COMSA: *Adsorption, 2D phase transition and commensurate 2D phase of Xe on Pt(111)*. Surf. Sci., 152/153:851–858, 1985.
- [Ram52] RAMSEY, N. F.: *Chemical Effects in Nuclear Magnetic Resonance and in Diamagnetic Susceptibility*. Phys. Rev., 86:243–246, 1952.

- [RAS⁺97] ROOM, T., S. APPELT, R. SEYDOUX, E. L. HAHN und A. PINES: *Enhancement of surface NMR by laser-polarized noble gases*. Phys. Rev. B, 55:11604–11610, 1997.
- [RHS⁺99] RUTH, U., T. HOF, J. SCHMIDT, D. FICK und H. J. JÄNSCH: *Production of nitrogen-free, hyperpolarized ¹²⁹Xe gas*. Appl. Phys. B, 68:93–97, 1999.
- [RLM⁺91] RAFTERY, D., H. LONG, T. MEERSMANN, P. J. GRANDINETTI, L. REVEN und A. PINES: *High-field NMR of Adsorbed Xenon Polarized by Laser Pumping*. Phys. Rev. Lett., 66:584–587, 1991.
- [RLR⁺92] RAFTERY, D., H. LONG, L. REVEN, P. TANG und A. PINES: *NMR of optically pumped xenon thin films*. Chem. Phys. Lett., 191:385–390, 1992.
- [Rut98] RUTH, U.: *Präparation höchstpolarisierten Xenongases für neue Anwendungen der NMR-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1998.
- [Sch69] SCHEARER, L. D.: *Optical Pumping of ³P₂ Argon and Xenon Atoms*. Phys. Lett., 28A:660–661, 1969.
- [Sch90] SCHLICHTING, H.: *Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption: Adsorptions-, Desorptions-Kinetik, Epitaxie und Ordnung von Edeltgasschichten auf Ru(001)*. Doktorarbeit, Technische Universität, München, 1990.
- [Sch97] SCHMIDT, J.: *NMR an laserpolarisiertem ¹²⁹Xe – Untersuchungen zu einer neuen Analysemethode für Einkristalloberflächen*. Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1997.
- [SGP⁺95] SONG, Y.-Q., H. C. GAEDE, T. PIETRASS, G. A. BARRALL, G. C. CHINGAS, M. R. AYERS und A. PINES: *Spin-Polarized ¹²⁹Xe Gas Imaging of Materials*. J. Magn. Reson. A, 115:127–130, 1995.
- [SHBF95] SPRINGUEL-HUET, M. A., J. L. BONARDET und J. FRAISSARD: *¹²⁹Xe-NMR of Physisorbed Xenon Used as a Probe for the Study of Microporous Solids*. Appl. Magn. Reson., 8:427–456, 1995.

- [SHBGF97] SPRINGUEL-HUET, M. A., J. L. BONARDET, A. GÉDÉON und J. FRAISSARD: ^{129}Xe NMR for Studying Surface Heterogeneity: Well-Known Facts and New Findings. *Langmuir*, 13:1229–1236, 1997.
- [SJ00] STAHL, D. und H. J. JÄNSCH: An apparatus for NMR of laser-polarized ^{129}Xe on single crystal surfaces. *Hyperfine Interact.*, 127:469–474, 2000.
- [Sli86] SLICHTER, C. P.: *Probing Phenomena at Metal Surfaces by NMR*. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 37:25–51, 1986.
- [Sli92] SLICHTER, C. P.: *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, Berlin, 1992.
- [Sta97] STAHL, D.: *Kernspinresonanzspektroskopie an ^{129}Xe und ^{23}Na zur Vorbereitung von Oberflächenexperimenten*. Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1997.
- [SW85] SCHATZ, G. und A. WEIDINGER: *Nukleare Festkörperphysik*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1985.
- [Tor49] TORREY, H. C.: *Transient Nutations in Nuclear Magnetic Resonance*. *Phys. Rev.*, 76:1059–1068, 1949.
- [TPN⁺97] TSENG, C. H., S. PELED, L. NASCIMBEN, E. OTEIZA, R. L. WALSWORTH und F. A. JOLESZ: NMR of Laser-Polarized ^{129}Xe in Blood Foam. *J. Magn. Reson.*, 126:79–86, 1997.
- [WAWJ00] WUTZ, M., H. ADAM, W. WALCHER und K. JOUSTEN: *Handbuch Vakuumtechnik – Theorie und Praxis*. Vieweg und Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 7. Auflage, 2000.
- [WCC⁺98] WELSH, R. C., T. E. CHUPP, K. P. COULTER, M. S. ROSEN, S. D. SWANSON und B. W. AGRANOFF: *Magnetic resonance imaging with laser-polarized ^{129}Xe* . *Nucl. Instrum. Methods*, 402:461–463, 1998.
- [WDE⁺95] WIDDRA, W., M. DETJE, H. D. EBINGER, H. J. JÄNSCH, W. PREYSS, H. REICH, R. VEITH, D. FICK, M. RÖCKELEIN und

- H.-G. VÖLK: β -NMR on single-crystal surfaces: *Method. Rev. Sci. Instrum.*, 66:2465–2475, 1995.
- [Wea76] WEAST, R. C. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Cleveland, Ohio, 57 Auflage, 1976.
- [WG80] WANG, C. und R. GOMER: *Adsorption and coadsorption with oxygen of xenon on the (110) and (100) planes of tungsten*. *Surf. Sci.*, 91:533–550, 1980.
- [WH84] WANDELT, K. und J. E. HULSE: *Xenon adsorption on palladium. I. The homogeneous (110), (100) and (111) surfaces*. *J. Chem. Phys.*, 80:1340–1352, 1984.
- [WH97] WALKER, T. G. und W. HAPPER: *Spin-exchange optical pumping of noble-gas nuclei*. *Rev. Mod. Phys.*, 69:629–642, 1997.
- [WHK81] WANDELT, K., J. HULSE und J. KÜPPERS: *Site-selective adsorption of xenon on a stepped Ru(0001) surface*. *Surf. Sci.*, 104:212–239, 1981.
- [XJY93] XU, J., H. J. JÄNSCH und J. T. YATES, JR.: *Cryogenic trick for enhanced cooling using liquid nitrogen*. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11:726–727, 1993.
- [YJ64] YAFET, Y. und V. JACCARINO: *Nuclear Spin Relaxation in Transition Metals; Core Polarization*. *Phys. Rev.*, 133:A1630–A1637, 1964.
- [YN63] YEN, W. M. und R. E. NORBERG: *Nuclear Magnetic Resonance of Xe^{129} in Solid and Liquid Xenon*. *Phys. Rev.*, 131:269–275, 1963.

Lebenslauf

Name: Dirk Walter Stahl
Geburtsdatum: 18.07.1970
Geburtsort: Neumünster, Schleswig-Holstein

Ausbildung

1977 – 1990 **Schule** in Fallersleben und Gifhorn
Mai 1990 Abitur am Otto-Hahn-Gymnasium Gifhorn
1991 – 1997 **Studium der Physik**
1991 – 1992 Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
1992 – 1997 Philipps-Universität Marburg
Oktober 1993 Vordiplom
Oktober 1997 Diplom, Titel der Diplomarbeit: *Kernspinresonanzspektroskopie an ^{129}Xe und ^{23}Na zur Vorbereitung von Oberflächenexperimenten*
seit 1998 **Doktorand** am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg

Berufliche Tätigkeit

1990 – 1991 Zivildienst in Gifhorn und Braunschweig
1997 – 1998 Wissenschaftliche Hilfskraft mit Abschluss am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg
seit 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik des Fachbereichs Physik der Philipps-Universität Marburg.

Ich danke vor allem dem Leiter dieser Arbeitsgruppe Herrn Prof. Dr. Dieter Fick, der über die gesamte Zeit meiner Promotion immer wieder eine Finanzierung für mich organisieren konnte.

Mein ganz besonderer Dank gilt auch dem Leiter des Xenonprojekts Herrn PD. Dr. Heinz J. Jänsch für die engagierte und freundschaftliche Betreuung und für die vielen fruchtbaren Diskussionen nicht nur zum Thema dieser Arbeit.

Für ihre Unterstützung, die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre danke ich allen aktuellen und ehemaligen Kollegen sowohl aus dem **Xenonprojekt**: Peter Gerhard, Dr. Thorsten Hof, Matthias Koch, Walter Krauß, Dirk Meister, Urs Ruth, Dr. Jürgen Schmidt und Dominique Schneider als auch aus den **anderen Projekten der AG Fick**: Dr. Heike Arnolds, Oliver Breitschädel, Christian Bromberger, Gregor Delleman, Dr. Hans Ebinger, Andreas Eisele, Lars Hildebrandt, Lars Hufnagel, Dr. Gerhard Kirchner, Dr. Hubertus Kleine, Oliver Kühler, Martin Lisowski, Henning Löser, Dr. Wolfgang Mannstadt, Volker Matschl, Dr. Jens Paggel, Dr. Roland Platzer, Jutta Roth, Thomas Rückes, Richard Schillinger, Dr. Claus Schwab, Markus Schwalm, Frank Siesenop, Holger Unterhalt, Dr. Andrea Voß, Dr. Christian Weindel und Dr. Heribert Winnefeld und aus der **AG Höfer**: Wolfram Berthold, Dr. Michael Dürr, Dr. Jens Gütde, Prof. Dr. Ulrich Höfer, Manfred Preis, Inge Schmidt und Carsten Völkman.

Unserer Sekretärin Frau Irene Dippel danke ich für die gute Zusammenarbeit und speziell dafür, dass sie mit der prompten Aktualisierung der Literaturdatenbank zu einer zeitigen Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch unserem Techniker Herrn Jürgen-Henrich Meier, der allzeit hilfsbereit viele kleinere und größere Probleme zu überwinden half.

Ganz herzlich danken möchte ich auch den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und des Elektroniklabors des Fachbereichs Physik sowie der Glasbläserwerkstatt der Physikalischen Chemie, deren hervorragende Arbeit ganz wesentlich zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen hat.

Besonders dem Leiter der feinmechanischen Werkstatt Herrn Günther Brüssel

danke ich dafür, dass er immer ein offenes Ohr für Probleme und Wünsche hatte und dass es ihm trotz chronischen Mitarbeitermangels immer gelang, letztere prompt zu erfüllen.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch dem Leiter des Elektroniklabors Herrn Dr. Matthias Born und seinen Ingenieuren Herrn Gert Ehlers und Herrn Carsten Schindler, die für Fragen und Diskussionen vor allem zu dem für die NMR so wichtigen Thema Hochfrequenz jederzeit zur Verfügung standen und die sich alle Jahre wieder bereitwillig mit den Macken eines alternden Pulsverstärkers auseinandergesetzt haben.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Weiser danke ich ganz herzlich für die drei Monate „Asyl“ im Sonderforschungsbereich 383 *Unordnung in Festkörpern auf mesoskopischen Skalen*.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung des Xenonprojekts unter den Titeln Ja 712/1-1, 1-2 und 1-4.

Darüberhinaus gilt mein Dank allen Freunden und Bekannten, die dafür gesorgt haben, dass ich in Zukunft gerne an meine Marburger Zeit zurückdenken werde.

Meinen Eltern und meinen Brüdern danke ich dafür, dass sie mich auf meinem Weg durch Schule, Zivildienst und Studium bis hin zur Promotion begleitet und unterstützt haben.

Schließlich gilt ein ganz besonderer Dank meiner Freundin Anne, die alle Erfolge, aber vor allem auch alle Misserfolge im Rahmen dieser Arbeit mit mir geteilt und die es als Nichtphysikerin auf sich genommen hat, diese Dissertation Korrektur zu lesen.