

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

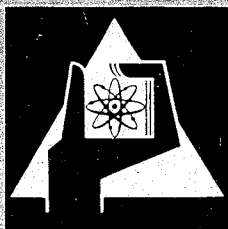
Januar 1968

KFK 733

Institut für Kernverfahrenstechnik

Temperatur- und Druckeinfluß bei der optischen Polarisation
des He^3 -Kernspins

P. Bley, P. Turowski



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Temperatur- und Druckeinfluß bei der optischen Polarisation des He³-Kernspins

P. BLEY und P. TUROWSKI

Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Eingegangen am 18. Oktober 1967

By NMR measurements with optically polarized He³ it is shown that the pumping time is the same at 77° K and room temperature. However, the decay time of the nuclear polarisation in the rf discharge at 77° K is longer by a factor of 1,8 compared to its value at room temperature. The variation of the degree of polarization with gas density is qualitatively the same for both temperatures, but the value of polarization at 77° K is higher by a factor of 1,2. This increase in polarization corresponds to the measured temperature dependence of pumping and decay times. When the rf discharge is turned off the nuclear polarization of the He³-Gas in the Pyrex glass bulbs used in this investigation decays at 77° K with a time constant of approximately 20 h. From the observed decrease of this decay time with increasing temperature the activation energy is estimated to 0,4 kcal/Mol.

Durch Kernresonanzmessungen an optisch polarisiertem He³-Gas wird gezeigt, daß die Pumpgeschwindigkeit bei 77° K mit der bei Zimmertemperatur innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt. Dagegen ist die mit brennender Entladung gemessene Zerfallsgeschwindigkeit der Polarisation bei 77° K um den Faktor 0,55 kleiner als bei Zimmertemperatur. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Dichte ist bei beiden Temperaturen qualitativ die gleiche. Bei 77° K wird ein etwa um den Faktor 1,2 größerer Polarisationsgrad erreicht als bei Zimmertemperatur, was mit dem gefundenen Unterschied in der Temperaturabhängigkeit von Pump- und Zerfallszeit bei brennender Entladung erklärt werden kann. Die Kernspinpolarisation zerfällt in den verwendeten Pyrexglaskugeln bei abgeschalteter Gasentladung bei 77° K mit einer Zeitkonstanten von etwa 20 h. Aus der beobachteten positiven Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit ohne Gasentladung ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 0,4 kcal/Mol

1. Einleitung

Für Untersuchungen über den Einfluß einer Kernspinpolarisation des He³ auf seine gaskinetischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen interessiert die Frage, mit welcher Geschwindigkeit die von COLGROVE, SCHEARER und WALTERS [1] beschriebene optische Polarisierung des He³-Kernspins bei tiefen Temperaturen verläuft und mit welcher Geschwindigkeit die Polarisation bei tiefen Temperaturen zerfällt. Von GAMBLIN und CARVER [2] wurde bereits gezeigt, daß sich bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit dem erwähnten Verfahren etwa derselbe stationäre Polarisationsgrad erreichen läßt, wie bei Zimmertemperatur. Systematische Messungen der fraglichen Zeitkonstanten bei tiefen Temperaturen sind jedoch bisher nicht bekannt geworden.

In der vorliegenden Arbeit werden entsprechende Untersuchungen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, des festen CO₂ und bei Zimmertemperatur unter Variation des Gasdruckes durchgeführt. Der Polarisationsgrad wird dabei mit einer Doppel-T-Brücke [3] durch Messung des Kernresonanz-Signals bestimmt.

2. Die Versuchsanordnung

Die Abb. 1 zeigt schematisch die Versuchsanordnung. Das Licht einer He⁴-Lampe wird mit einem Kondensator auf die mit He³ gefüllte Absorptionskugel konzentriert, in der eine schwache HF-Entladung (25 kHz) zur Erzeugung der metastabilen Zustände angeregt ist. Im Strahlengang hinter dem Kondensator befindet sich der Zirkularpolarisator, der aus einem Polaroid-Linearpolarisator vom Typ HR und einem $\lambda/4$ Plättchen aus Cellophan besteht. Die Absorptionskugel befindet sich in einem Dewargefäß, das seitlich mit einem Sichtstreifen versehen ist, um das Pumplicht durchzulassen. Das zur Kernresonanzmessung erforderliche Magnetfeld H_0 von etwa 140 Gauß wird von einem endkorrigierten

Helmholtz-Spulensystem [4] mit einem maximalen Spulendurchmesser von 30 cm erzeugt. Mit einem weiteren Helmholtz-Spulenpaar kann dem stationären Hauptfeld H_0 ein zeitlich veränderliches Feld H_z überlagert werden.

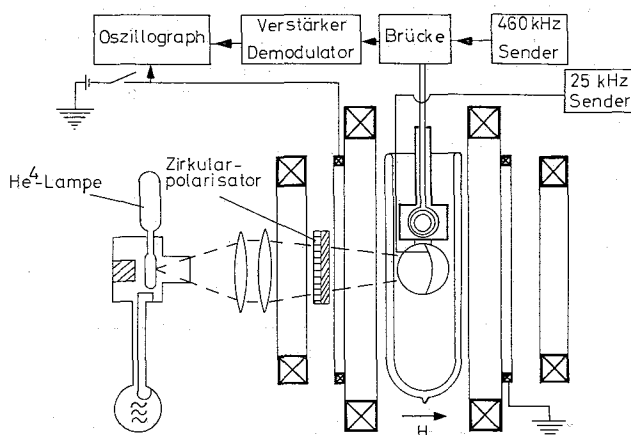


Abb. 1. Schematische Darstellung der optischen Polarisations-einrichtung mit Kernresonanzanordnung

Als Absorptionszellen werden abgeschmolzene Pyrexglaskugeln [5] von 5 cm Durchmesser benutzt, die einen hakenförmigen Rohrfortsatz von 5 mm lichter Weite besitzen (Abb. 2). Der Rohrfortsatz befindet sich in einer Spule, die Teil einer Doppel-T-Resonanzbrücke ist. Die Spule ist gegen Störstrahlungen von außen, insbesondere gegen das für die Entladung benutzte HF-Feld, durch einen Kupfermantel abgeschirmt.¹

¹ Durch den dicht aufgebrauchten Kupfermantel wird gleichzeitig das Eindringen des beim Auftauen anfallenden Kondenswassers in die Spule verhindert. Kondenswasser in der Spule würde die Hochfrequenzeigenschaften der Brücke in unkontrollierbarer Weise verändern.

Die Brücke wird aus einem quarzstabilisierten 460 kHz-Sender gespeist. Das Signal wird von einem Resonanzverstärker mit einer Bandbreite von etwa 1 kHz und einem Verstärkungsfaktor etwa $6 \cdot 10^3$ verstärkt und nach der Demodulation auf den y -Eingang eines Oszillographen gegeben.

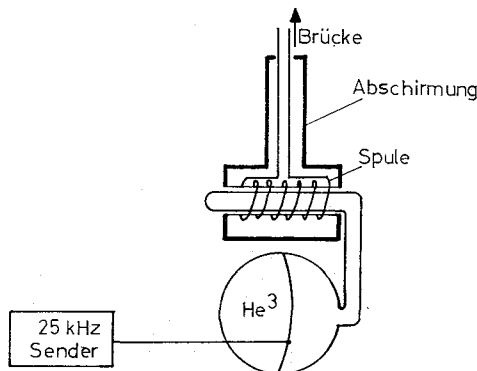


Abb. 2. Schematische Darstellung der Polarisationsschaltung mit hakenförmigem Fortsatz und abgeschirmter Kernresonanzspule

3. Durchführung und Auswertung der Versuche

Wie frühere Untersuchungen [5] gezeigt haben, breitet sich der Polarisationszustand des He³-Kernspins von dem Pumpaum in angeschlossene Räume ungestört aus, sofern sich der gesamte Raumbereich in einem genügend homogenen Magnetfeld befindet. Es kann daher gerechnet werden, daß sich im Rohrfortsatz dieselbe Gleichgewichtspolarisation wie in der Polarisationskugel einstellt. Ein Kernresonanzsignal im Rohrfortsatz gibt demnach Auskunft über den Polarisationszustand im gesamten Volumen.

Die Doppel-T-Brücke ist so abgestimmt, daß an ihrem Ausgang beim Resonanzdurchgang das reine Emissions- bzw. Absorptionssignal², das sich beim teilweisen Abbau der Kernspin-Polarisation ergibt, gemessen wird. Der Meßvorgang wird durch Einschalten des Stromes in dem zusätzlichen Spulenpaar eingeleitet, wobei gleichzeitig die Zeitablenkung am Oszillographen ausgelöst und der Verschluß der Kamera vor dem Oszillographenschirm geöffnet wird. Wegen der in den metallischen Spulenkörpern induzierten Ströme steigt das zusätzliche Magnetfeld H_z relativ langsam an. Es durchläuft dabei die Resonanzstelle der He³-Kerne. Abb. 3 zeigt als Beispiel eines

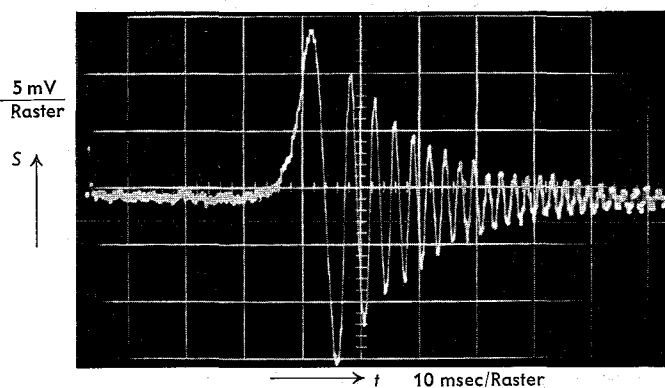


Abb. 3. Oszillogramm eines Kernresonanzsignals (59,4 Torr, 1,4% Polarisation)

² Ob das Absorptions- oder Emissionssignal vorliegt, hängt vom Drehsinn des zirkularpolarisierten Lichtes in bezug auf die Magnetfeldrichtung ab.

der beim Resonanzdurchgang registrierten Oszillogramme. Die schnelle Oszillation der Brückenspannung ergibt sich durch die Interferenz des eingestrahlten HF-Feldes mit dem von den präzedierenden Kernspins induzierten Feld („wiggles“). Zur Bestimmung des Polarisationsgrades wird die Anfangsamplitude benutzt.

Die Anfangsamplitude des Kernresonanzsignals hängt sowohl von der Stärke des eingestrahlten Resonanzfeldes H_1 als auch von der Geschwindigkeit des Resonanzdurchganges ab. Sie läuft bei Variation dieser beiden Parameter über einen Maximalwert. Sämtliche Kernresonanzsignale wurden mit dem zum Maximalwert gehörenden Parametern aufgenommen.

Zur Bestimmung des Absolutwertes der He³-Kernspinpolarisation wurde die Apparatur in bekannter Weise mit den Protonen des flüssigen Wassers geeicht. Wegen der hohen Spindichte der Protonen im flüssigen Wasser kann dabei die sehr geringe Gleichgewichtspolarisation benutzt werden, die sich aus dem angelegten Magnetfeld, dem gyromagnetischen Verhältnis und der Temperatur berechnen läßt. Da die Linienbreiten, sowohl für He³-Kerne als auch für Protonen im vorliegenden Fall durch die Inhomogenität des Magnetfeldes bestimmt sind, ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Resonanzdurchgang gleich, so daß man für den Vergleich der Polarisationsgrade die oben definierte Anfangsamplitude nehmen kann. Der Maximalwert der Anfangsamplitude wird für Protonen praktisch bei denselben Werten von H_1 -Feldstärke und Geschwindigkeit des Resonanzdurchganges erreicht wie für He³. Zwischen dem Polarisationsgrad P_{He} des He³ und dem Polarisationsgrad P_H der Protonen ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$P_{He} = \frac{\gamma_H^2 N_H}{\gamma_{He}^2 N_{He}} \frac{S_{He}}{S_H} P_H.$$

Darin bedeuten γ_H , γ_{He} die gyromagnetischen Verhältnisse der He³- und H-Kerne, N_{He} , N_H die Dichten beider Kerne und S_{He} , S_H die entsprechenden Signalamplituden.

Da Wasser wie die übrigen gängigen Protoneneichsubstanzen bei tiefen Temperaturen fest wird und wegen der bekannten Linienverbreiterung in Festkörpern bei den kleinen Magnetfeldern keine meßbaren Signale ergibt, wurde die Eichung bei Zimmertemperatur durchgeführt.³ Wie zu erwarten, verhielten sich die Signalamplituden ein und derselben polarisierten He³-Probe bei Zimmertemperatur und 77° K wie die durch die Temperatur veränderten Kreisgüten.⁴

4. Pumpzeit und Zerfallszeit bei brennender HF-Entladung

Zur Ermittlung der Pumpzeit T_p wurde das Anwachsen des Polarisationsgrades nach dem Einschalten des Pumplichtes durch wiederholtes Messen des Kernresonanzsignals bestimmt. Nach dem Ausschalten des

³ Die in der vorliegenden Arbeit benutzte Kernresonanzmethode ergab im Mittel einen um den Faktor 0,65 kleineren Polarisationsgrad als die in der früheren Arbeit [5] verwendete optische Meßmethode.

⁴ Da die Zerfallszeiten im polarisierten He³-Gas bei abgeschalteter Entladung in der Größenordnung von Stunden liegen (s. unten), war es möglich, eine bei 297° K polarisierte Probe praktisch ohne Polarisationsverluste auf 77° K abzukühlen. Pro Vor- und Rücklauf durch die Resonanzstelle wurde etwa 1/120 der vorhandenen Polarisation zerstört.

Pumplichtes konnte durch entsprechende Messungen auch die Zerfallszeit T_R^* bei brennender Entladung gemessen werden. Abb. 4 zeigt entsprechende Kurven

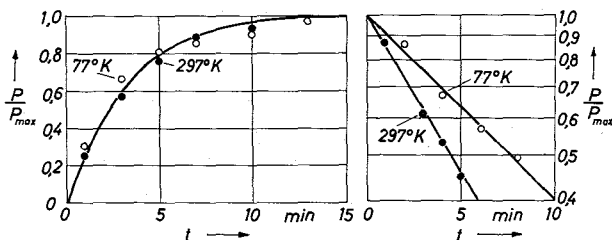


Abb. 4. Zeitlicher Anstieg des Polarisationsgrades P während des optischen Pumpens (links) zeitlicher Zerfall der Polarisation bei brennender Entladung (rechts); auf beiden Abbildungen wurde der Polarisationsgrad auf den stationären Maximalwert P_{max} normiert. Fülldruck bei Zimmertemperatur 10,4 Torr

für 77° K und 297° K, die mit einem bei 297° K gemessenen Fülldruck von 10,4 Torr aufgenommen wurden. Für die beiden Temperaturen ergeben sich innerhalb der Fehlergrenze die gleichen Pumpzeiten T_p , während die Zerfallszeit T_R^* bei 77° K etwa um den Faktor 1,8 größer ist als bei 297° K.⁵

Wie man aus Tab. 1 ersieht⁶, ist die Pumpzeit auch bei anderen Fülldrücken von der Temperatur prak-

Tabelle 1. Pumpzeit T_p und Zerfallszeit T_R^* bei brennender Entladung für 297° K und 77° K in Abhängigkeit vom Fülldruck

Fülldruck bei 297° K Torr	Pumpzeit T_p min		$(T_p)_{77^\circ K} / (T_p)_{297^\circ K}$
	297° K	77° K	
5,1	2,5	2,7	1,1
10,4	3,2	3,2	1,0
39,9	7,0	6,0	0,9
59,4	4,7	4,2	0,9

Fülldruck bei 297° K Torr	Zerfallszeit T_R^* min		$(T_R^*)_{77^\circ K} / (T_R^*)_{297^\circ K}$
	297° K	77° K	
3,7	8,7	15,2	1,8
10,4	6,5	10,8	1,7
20,0	12,3	22,0	1,8
39,9	5,5	10,0	1,8
59,4	4,8	8,7	1,8

tisch unabhängig. Das Verhältnis der Zerfallszeiten bei 77 und 297° K bleibt nach Tab. 1 bei einer Variation des Fülldruckes innerhalb der Fehlergrenze konstant.

Nach Abb. 5 zeigt der stationäre Polarisationsgrad eine ähnliche Abhängigkeit vom Fülldruck wie die Pump- bzw. Zerfallszeit. Die stationären Polarisationsgrade liegen bei 77° K im gesamten untersuchten Bereich des Fülldruckes über denen bei 297° K. Der Anstieg des Polarisationsgrades mit fallender Tem-

peratur ist eine unmittelbare Folge der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten von Pumpzeit und Zerfallszeit (Tab. 1).

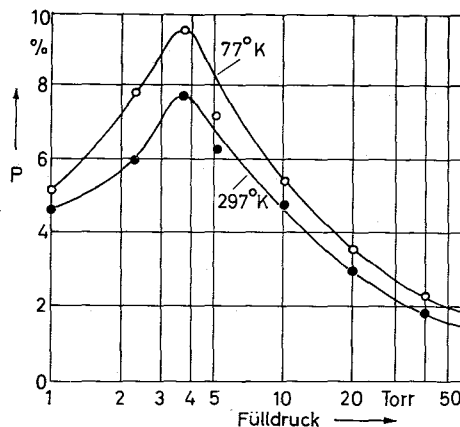


Abb. 5. Stationärer Polarisationsgrad in Abhängigkeit von dem bei Zimmertemperatur gemessenen Fülldruck für 297° K und 77° K

5. Zerfallszeit bei abgeschalteter Entladung

Während die bei brennender Gasentladung gemessene Zerfallszeit T_R^* lediglich wegen ihres Einflusses auf den erreichbaren Polarisationsgrad interessiert, ist die bei abgeschalteter Entladung gemessene Zerfallszeit T_R ein Maß dafür, wie lange die polarisierten He³-Atome für Experimente außerhalb der Entladung zur Verfügung stehen.

Die Zerfallszeit T_R wurde bei der Temperatur des festen CO₂, des flüssigen Stickstoffs und bei Zimmertemperatur nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Das He³-Gas wurde bei Zimmertemperatur polarisiert und nach Abschalten des Lichtes und der Entladung⁷ eingekühlt. Nach dem Einstellen des Temperaturgleichgewichtes (etwa 10 min) konnte mit der Messung der zeitlichen Abnahme der Polarisation begonnen werden. In den Pausen zwischen den Messungen wurde das Resonanzfeld abgeschaltet. Bei der

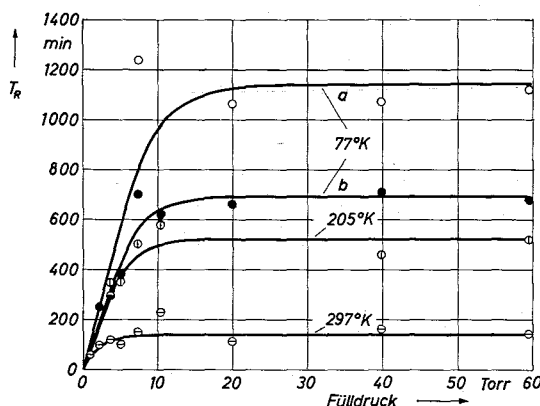


Abb. 6. Zerfallszeit ohne Entladung (T_R) von polarisiertem He³-Gas in Abhängigkeit von dem bei Zimmertemperatur gemessenen Fülldruck. Die Kurven für 297° K, 205° K und die Kurve a für 77° K wurden mit He³-Gas aufgenommen, das bei Zimmertemperatur polarisiert worden war. Die Kurve b bei 77° K ergab sich mit He³-Gas, das bei 77° K polarisiert wurde

⁷ Bei abgeschalteter Entladung hat das Pumplicht keinen Einfluß auf den Polarisationszustand, da die optische Wechselwirkung über die metastabilen Zustände verläuft, die beim Abschalten der Entladung in etwa 10⁻³ sec zerfallen.

Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurde zusätzlich eine Versuchsreihe mit He³-Gas durchgeführt, das in eingekühltem Zustand polarisiert worden war.

In Abb. 6 sind die Zerfallszeiten T_R als Funktion des bei Zimmertemperatur gemessenen Fülldruckes mit der Temperatur als Parameter aufgetragen. Mit steigendem Fülldruck nimmt T_R zunächst zu, um oberhalb von etwa 10 Torr für alle untersuchten Temperaturen in einen von der Dichte unabhängigen Sättigungswert überzugehen. Die bei abgeschalteter Entladung gemessenen Zerfallszeiten T_R nehmen mit abnehmender Temperatur wesentlich stärker zu, als die bei brennender Entladung gemessenen Zerfallszeiten T_R^* (vgl. Tab. 1). Bei 77° K wird mit dem bei Zimmertemperatur polarisierten Gas eine Zerfallszeit von rund 20 h erreicht. Bemerkenswert ist, daß die bei 77° K gemessene Zerfallszeit um etwa 40% vermindert wird, wenn man die Polarisation nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei 77° K durchführt (Abb. 6).

6. Diskussion der Ergebnisse

Eine Interpretation der Druckabhängigkeit von Pumpzeit T_p und Zerfallszeit mit Entladung T_R^* (Tab. 1) ist schwierig, da beide Größen in komplizierter Weise von der mit der Gasdichte veränderlichen Entladungsstärke abhängen.

Nach den Vorstellungen von COLEGROVE, SCHEARER und WALTERS ist die Polarisationsrate umgekehrt proportional der Dichte der metastabilen Atome, dem Austauschquerschnitt für Metastabilität und der mittleren gaskinetischen Geschwindigkeit. Im Rahmen dieser Vorstellung würde die Temperaturunabhängigkeit der Pumpzeit darauf schließen lassen, daß das bei tiefen Temperaturen kleinere Produkt aus mittlerer gaskinetischer Geschwindigkeit und Austauschquerschnitt [6] durch ein Ansteigen der Dichte der metastabilen Atome gerade kompensiert wird.

Die negative Temperaturabhängigkeit von T_R^* (Tab. 1) spricht dafür, daß der Polarisationszerfall bei brennender Entladung durch einen Diffusionsprozeß zumindest mitbestimmt wird. Da die Zerfallszeit beim Abschalten der Entladung um etwa 2 Größenordnungen ansteigt, (Übergang von T_R^* zu T_R) müssen die für den Zerfall bei brennender Entladung maßgeblichen Teilchen durch die Entladung fortlaufend erzeugt werden. Um welche Teilchen es sich dabei handelt, ist nicht mit Sicherheit bekannt.⁸

⁸ Vergl. dazu [7, 8].

Die Zerfallszeit ohne Entladung T_R ist nach Abb. 6 bei hohen Dichten in einem weiten Bereich von der Gasdichte unabhängig. Da spontane und induzierte Prozesse als Ursache der Depolarisation schon wegen der starken Temperaturabhängigkeit von T_R nicht infrage kommen, muß angenommen werden, daß der Zerfall bei hohen Dichten an der Wand mit einer zur Gasdichte proportionalen Rate erfolgt. Für diese Erklärung spricht auch die Tatsache, daß die Zerfallszeit ohne Entladung davon abhängt, bei welcher Temperatur die optische Polarisation durchgeführt wurde (Abb. 6). Der Effekt kann dadurch erklärt werden, daß die während des Polarisationsvorganges brennende Entladung die Wand der Entladungskugel in temperaturabhängiger Weise bleibend verändert.⁹

Eine Auftragung von $\ln(1/T_R)$ gegen den Reziprokwert der absoluten Temperatur liefert annähernd eine Gerade, deren Steigung einer Aktivierungsenergie von 0,4 kcal/Mol entspricht.

Die Abnahme der Relaxationszeit bei einer Verminderung des Fülldruckes im Bereich unter 10 Torr kann qualitativ mit der vom Druck abhängigen depolarisierenden Wirkung einer schwachen Magnetfeldinhomogenität erklärt werden [5].

Herrn Prof. Dr. E. W. BECKER danken wir für die stete Förderung dieser Arbeit. Die Arbeit wurde durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literatur: 1. COLEGROVE, F. D., L. D. SCHEARER, and G. K. WALTERS: *Phys. Rev.* **132**, 2561 (1963). — 2. GAMBLIN, R. L., and T. R. CARVER: *Phys. Rev.* **138**, A 946 (1965). — 3. ANDERSON, H. L.: *Phys. Rev.*, **76**, 1460 (1949). — 4. GARRET, M. W.: *J. Appl. Phys.* **22**, 1091 (1951). — 5. ESCHER, G., u. P. TUROWSKI: *Z. angew. Physik* **21**, 500 (1966). — 6. COLEGROVE, F. D., L. D. SCHEARER, and G. K. WALTERS: *Phys. Rev.* **135**, A 353 (1964). — 7. SCHEARER, L. D.: Thesis Rice University, Houston, Texas 1966. — 8. WALTERS, G. K.: *Bull. Am. Phys. Soc.* **12**, 224 (1967). — 9. DUSHMAN, S.: *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, 2nd. ed., p. 659 "Clean-up in electrodeless discharges". New York: John Wiley 1962.

Dipl.-Phys. PETER BLEY und
Dr. PETER TUROWSKI
Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kerforschungszentrums
7500 Karlsruhe

⁹ Wegen bleibender Veränderung der Glaswände in elektrodenlosen Gasentladungen vergleiche z. B. [9].