



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 078**

51 Int. Cl.:
G01R 33/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06722683 .7**

96 Fecha de presentación : **25.03.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1880227**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2008**

54 Título: **Hiperpolarización de Li y de otros núcleos.**

30 Prioridad: **18.04.2005 DE 10 2005 017 927**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2011

73 Titular/es: **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH**
52425 Jülich, DE

72 Inventor/es: **Appelt, Stephan;**
Häsing, Wolfgang;
Sieling, Ulrich y
Kühn, Holger

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 359 078 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Hiperpolarización de Li y de otros núcleos

Memoria descriptiva

5 El invento se refiere a la hiperpolarización de litio así como de otros espines nucleares, que están caracterizados por unos largos períodos de tiempo de relajación T_1 longitudinal, p.ej. ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P .

10 Los recientes descubrimientos en la tomografía por resonancia magnética (TRM) así en la espectroscopia por resonancia magnética (RMN) con gases nobles polarizados han proporcionado muchas aplicaciones en la medicina, en la física y en las ciencias de materiales. La polarización de núcleos de gases nobles se puede conseguir mediante un bombeo óptico con ayuda de átomos de metales alcalinos, tal como se puede deducir de la publicación de Happer y colaboradores, Phys. Rev. A, 29, 3092 (1984).

15 El concepto del bombeo óptico abarca el procedimiento desarrollado por Kastler, de aumentar significativamente, mediante iluminación con luz en una materia, los números de ocupación de determinados estados de energía frente al estado de equilibrio. Por bombeo óptico se pueden modificar los números relativos de ocupación de niveles de energía en átomos, iones, moléculas y cuerpos sólidos y provocar unos estados de ordenación. La densidad de ocupación del estado bombeado ópticamente se desvía manifiestamente de su probabilidad de ocupación térmica de acuerdo con la distribución de Boltzmann. Mediante un bombeo óptico de niveles de Zeeman se puede conseguir p.ej. una posición paralela de los momentos magnéticos de los electrones y respectivamente de los núcleos de átomos.

20 Típicamente, en la práctica, el átomo del metal alcalino rubidio se emplea en presencia de los gases nobles helio y nitrógeno. Es conocido conseguir con ello una polarización de espines nucleares de p.ej. el ^{129}Xe de aproximadamente un 20 por ciento. Una tal polarización de espines nucleares es aproximadamente 100.000 mayor que la polarización en equilibrio en tomógrafos de resonancia magnética clínicos a 1 T y 300 °K El drástico aumento, vinculado con esto, de la relación entre señal y ruido explica porqué en el futuro se esperan nuevas posibilidades de aplicación en la medicina, la ciencia y la técnica.

25 Como polarización se entiende el grado de la orientación (ordenación) de los espines nucleares de átomos, electrones o fotones. Por ejemplo, un 100 por ciento de polarización significa que todos los núcleos o electrones están orientados de la misma manera. Con la polarización de núcleos o electrones está vinculado un momento magnético.

Se designa como hiperpolarización a un grado de polarización de espines nucleares o electrónicos, que es mayor que el grado de polarización térmica de los espines en un campo magnético establecido a la temperatura ambiente.

30 Los gases nobles hiperpolarizados se emplean como agentes de contraste o para la espectroscopia por RMN. Un ^{129}Xe hiperpolarizado es inhalado por ejemplo por un ser humano o es inyectado en él. A los 10 hasta 15 segundos más tarde, el xenón polarizado se acumula en el cerebro. Con ayuda de la tomografía por resonancia magnética se comprueba la distribución del gas noble en el cerebro. El resultado es usado para ulteriores análisis.

35 La elección del gas noble depende cada vez del caso de utilización. El ^{129}Xe tiene un desplazamiento químico grande. Si el xenón se adsorbe p.ej. sobre una superficie, entonces se modifica significativamente su frecuencia de resonancia. Además, el xenón se disuelve en líquidos lipófilos. Cuando son deseadas tales propiedades, se emplea el xenón.

El gas noble helio apenas se disuelve en líquidos. El isótopo ^3He es utilizado por lo tanto regularmente en el caso de que sean afectadas unas cavidades. El pulmón de un ser humano constituye un ejemplo de una cavidad.

40 Algunos gases nobles tienen otras valiosas propiedades distintas de las antes mencionadas. Así, p.ej. los isótopos ^{83}Kr , ^{21}Ne y ^{131}Xe poseen un momento cuadrupolar, que es interesante p.ej. para experimentos en la investigación de los fundamentos o respectivamente en la física de las superficies. No obstante, estos gases nobles son muy caros, por lo que éstos son inapropiados para unas aplicaciones en las que se utilizan cantidades más grandes.

A partir de la publicación de Driehuys y colaboradores (Appl. Phys. Lett. (1996). 69, 1668) es conocido polarizar los gases nobles en un polarizador de la siguiente manera.

45 Partiendo de un abastecimiento de gases, una corriente gaseosa, que se compone de una mezcla de ^{129}Xe , ^4He y N_2 , se enriquece con vapor de Rb en un recipiente para Rb y se conduce a través de una celda de bombeo. Con ayuda de un láser se pone a disposición una luz polarizada circularmente, es decir una luz, en la cual el impulso de rotación y respectivamente el espín de los fotones apuntan todos ellos en la misma dirección. En la celda de bombeo, los átomos de Rb como especie bombeable se bombean ópticamente con el rayo de láser ($\lambda \sim 795 \text{ nm}$, línea D1 de Rb) en dirección longitudinal con respecto a un campo magnético y de esta manera se polarizan los espines electrónicos de los átomos

de Rb. En este caso el impulso de rotación de los fotones es transferido a electrones libres de átomos de metales alcalinos. Los espines de los electrones de los átomos de metales alcalinos presentan por consiguiente una gran desviación desde el equilibrio térmico. Como consecuencia de esto, los átomos de metales alcalinos son polarizados. Mediante un choque de un átomo de un metal alcalino con un átomo de un gas noble se transfiere la polarización de los espines electrónicos desde el átomo del metal alcalino al átomo de gas noble. De esta manera, resulta un gas noble polarizado en los espines nucleares. La polarización de los espines electrónicos de los átomos de metales alcalinos, producida mediante el bombeo óptico de átomos de metales alcalinos, se transfiere por lo tanto mediante intercambio de espines desde el electrón del metal alcalino al espín nuclear de los gases nobles, tal como se mostró por primera vez por Bouchiat en el sistema de Rb y ^3He .

A partir del documento de solicitud de patente internacional WO 99/08766 es conocido emplear, junto a un primer metal alcalino bombeable ópticamente, un metal alcalino auxiliar como segunda especie polarizable. La especie de metal alcalino bombeado ópticamente transfiere en este caso la polarización de los espines electrónicos a la especie de metal alcalino auxiliar, con lo cual se transfiere más efectivamente y con mayor rapidez la polarización de los metales alcalinos a los núcleos de los gases nobles, p.ej. para el ^3He .

Se emplean átomos de metales alcalinos, puesto que éstos disponen de un momento dipolar óptico grande, que interactúa con la luz. Además, los átomos de metales alcalinos tienen en cada caso un electrón libre, de manera tal que no pueden aparecer interacciones desventajosas de ningún tipo entre dos y más electrones por cada átomo.

El cesio sería asimismo un átomo de metal alcalino bien apropiado, que es superior con respecto al rubidio para la consecución de los efectos antes mencionados. Los láseres con la longitud de onda óptica conveniente del Cs y con una potencia suficientemente alta, como se necesitarían para la polarización del xenón mediante el cesio, están sin embargo poco propagados en el mercado, en comparación con los correspondientes láseres para Rb.

Con el fin de poder aprovechar el mayor número de fotones en el caso de la utilización de un láser de semiconductores de alta potencia y de banda ancha, en el caso del bombeo óptico de gases nobles se trabaja a unas presiones de varias atmósferas. En tal caso, el bombeo óptico de átomos de metales alcalinos se diferencia según sea el tipo del gas noble que se ha de polarizar.

Para la polarización del ^{129}Xe se conduce una mezcla gaseosa de manera continua o semicontinua a través de una celda de vidrio cilíndrica bajo una presión de aproximadamente 7.000 hasta 10.000 hPa. La mezcla gaseosa se compone en un 94 por ciento de ^4He , en un 5 % de nitrógeno y en un 1 % de xenón. La velocidad típica de circulación de la mezcla gaseosa es de 1 cm por segundo.

Los espines nucleares y electrónicos hiperpolarizados se relajan con mayor o menor rapidez en dependencia de su entorno. Se establece diferencia entre el período de tiempo de relajación T_1 longitudinal (abreviadamente tiempo T_1), la denominada relajación de espín - retículo de espines contiguos y el período de tiempo de relajación T_2 transversal, es decir la denominada relajación de espín - espín.

En el caso de la polarización del ^3He , la necesaria presión dentro del polarizador se genera mediante el ^3He propiamente dicho, dado que la velocidad de relajación de espines electrónicos de los choques entre ^3He y Rb es pequeña. En el caso del bombeo con intercambio de espines de Rb y ^{129}Xe esto no ocurre, puesto que la presión es generada por un gas amortiguador adicional tal como ^4He . A partir de las diferentes velocidades de relajación y de intercambio de espines se establecen diferentes requisitos en cuanto a la polarización.

Así, en el caso del ^3He , los períodos de tiempo de constitución de la polarización de espines nucleares en el caso de ^3He están situados en el margen de varias horas. Puesto que, no obstante, también es relativamente pequeña la velocidad de destrucción de espines de rubidio para choques entre rubidio y ^3He , aquí se puede trabajar a unas altas presiones de ^3He que son > 5.000 hPa (> 5 bares).

Para el ^{129}Xe , por el contrario, los períodos de tiempo de constitución de la polarización de espines nucleares, a causa de la mayor sección transversal de acción del intercambio de espines, están situados entre 20 y 40 segundos. A causa de la muy grande velocidad de relajación de espines electrónicos de rubidio para choques entre rubidio y xenón, en el caso del bombeo óptico con intercambio de espines la presión parcial de xenón debe solamente ser menor que 100 mbar, para que se pueda conservar una polarización suficientemente alta del rubidio. Por lo tanto, en tales polarizadores se emplea el ^4He para el esparcimiento lineal como gas amortiguador.

Los polarizadores pueden estar estructurados como polarizadores de flujo p.ej. para la polarización del ^{129}Xe o como polarizadores con una celda cerrada para muestras p.ej. para el ^3He .

En un polarizador de flujo de paso la mezcla gaseosa atraviesa en primer lugar un recipiente, en lo sucesivo denominado "recipiente de reserva", dentro del cual se encuentra una cierta cantidad de Rb. El recipiente de reserva con el rubidio que se encuentra allí dentro, es calentado a aproximadamente 100 hasta 170 grados Celsius

conjuntamente con la celda de vidrio que le sigue. Mediante puesta a disposición de estas temperaturas, el rubidio se evapora. La concentración de los átomos de rubidio evaporados en la fase gaseosa es determinada por la temperatura existente en el recipiente de reserva. La corriente gaseosa transporta a los átomos de rubidio evaporados desde el recipiente de reserva, p.ej. hasta una celda cilíndrica para muestras. Un láser que pone a disposición una luz polarizada circularmente de fuerte potencia, con una potencia de aproximadamente 50-100 vatios en funcionamiento continuo atraviesa por irradiación la celda para muestras axialmente, es decir en la dirección del flujo, y bombea ópticamente los átomos de rubidio en un estado polarizado en alto grado. La longitud de onda del láser debe ser adaptada en tal caso a la línea de absorción óptica de los átomos de rubidio (línea D1).

Con otras palabras: con el fin de transferir ópticamente la polarización de una luz a un átomo de metal alcalino, la frecuencia de la luz debe coincidir con la frecuencia de resonancia de la transición óptica.

La celda para muestras se encuentra situada dentro de un campo magnético estático B_0 de aproximadamente 0,0001 T, que es generado por unas bobinas, en particular por un denominado par de bobinas de Helmholtz. La dirección del campo magnético discurre paralelamente al eje del cilindro de la celda para muestras o respectivamente de modo paralelo a la dirección de la radiación del láser. El campo magnético sirve para la conducción de los átomos polarizados. Los átomos de rubidio, polarizados ópticamente en alto grado por la luz del láser, chocan en la celda de vidrio, entre otros, con los átomos de xenón y entregan su polarización a los átomos de xenón.

A la salida de la celda para muestras, el rubidio, a causa del punto de fusión alto en comparación con los puntos de fusión de los demás gases, se deposita junto a la pared. El xenón polarizado o respectivamente la mezcla de gases residuales se transfiere desde la celda para muestras a una unidad de congelación. Ésta se compone de un matraz de vidrio, cuyo extremo está sumergido en nitrógeno líquido. El matraz de vidrio se encuentra además en un campo magnético con una intensidad de $> 0,1$ T. El gas xenón polarizado en alto grado se deposita en forma de hielo junto a la paredes internas de vidrio de la unidad de congelación.

La velocidad de flujo en la disposición total se puede regular a través de una válvula de aguja y se puede medir con un aparato de medición.

Si la velocidad de flujo sube demasiado, entonces no queda nada de tiempo para la transferencia de la polarización desde los átomos de rubidio a los átomos de xenón. Por lo tanto, se consigue solamente una pequeña polarización. Si la velocidad de flujo es demasiado baja, entonces transcurre demasiado tiempo hasta que se haya congelado la cantidad deseada de xenón polarizado en alto grado. Mediante una relajación en la mezcla de Xe y hielo disminuye de nuevo, en efecto, la polarización de los átomos de xenón. La relajación de los átomos de xenón es decelerada fuertemente por la congelación así como por un fuerte campo magnético, al que está sometida la unidad de congelación. Por lo tanto, es necesario, después de la polarización, congelar el gas noble xenón con la mayor rapidez que sea posible y sin pérdidas. Ciertamente, la relajación no puede ser evitada totalmente mediante la congelación. Sin embargo, a 77 °K queda un período de tiempo de aproximadamente 1 a 2 horas, antes de que la polarización del xenón haya disminuido tan grandemente que ya no sea posible una utilización ulterior del gas, que al comienzo está polarizado en alto grado.

Con el fin de polarizar a un átomo de metal alcalino libre individual, se necesita una determinada energía. La energía necesaria corresponde a la frecuencia de resonancia para la elevación del electrón libre del átomo de metal alcalino desde un estado fundamental a un estado excitado. Con el fin de transferir ópticamente la energía de un láser a un átomo de metal alcalino, la frecuencia de la luz del láser debe ser adaptada a la frecuencia de resonancia del átomo de metal alcalino. Algunos láseres emiten su luz dentro de un determinado espectro de frecuencias. En tal caso, no se trata por lo tanto de una frecuencia individual sino de una distribución de frecuencias. El espectro de un láser que está a disposición, es caracterizado por la denominada anchura de líneas. Con el fin de polarizar rentablemente a los átomos de metales alcalinos, se prevén unos láseres de semiconductores de banda ancha, cuya frecuencia y cuya anchura de líneas están adaptadas a la frecuencia de resonancia o respectivamente a la anchura óptica de líneas del átomo de metal alcalino.

Con el fin de poder transferir mejor la energía desde un láser a unos átomos de metales alcalinos, durante la polarización están previstos unos partícipes en los choques para los átomos de metales alcalinos. Como partícipes en los choques sirven en particular los átomos de ^4He . Mediante la interacción o respectivamente mediante los choques con los átomos de helio se ensancha la anchura de líneas ópticas de un átomo de metal alcalino. Cuanto más ancho sea este espectro atómico, tanto mejor se pueden emplear unos láseres anchos espectralmente y por lo tanto baratos.

El número de los choques entre un átomo de metal alcalino y un partícipe en los choques, tal como el ^4He , es tanto más alto cuanto más alta sea la presión. Para el ^4He , por ejemplo, el ensanchamiento de la anchura de líneas ópticas del átomo de metal alcalino es proporcional a la presión del gas helio. Además, el ^4He posee la valiosa propiedad de que él tiene solamente poca influencia destructora sobre la polarización de los átomos de metales alcalinos. En el caso de la polarización del ^{129}Xe se trabaja por lo tanto regularmente con una mezcla gaseosa, que se compone de ^4He en un 94 por ciento y posee una presión de aproximadamente 10.000 hPa.

En el caso del láser con una potencia de 100 vatios, que es conocido de acuerdo con el estado de la técnica para la hiperpolarización de los electrones de Rb, se trata de un láser de diodos acoplado por fibras de vidrio, que tiene una

- anchura espectral típica de 2 a 4 nanómetros. En el caso de una presión del gas de 10 bares, la anchura de líneas de la transición óptica de átomos de rubidio se ensancha hasta aproximadamente 0,3 nanómetros. Por lo tanto, en los existentes polarizadores de rubidio y xenón, en los cuales para el bombeo óptico se emplean unos láseres de diodos de alta potencia con una anchura de líneas que típicamente es de 2 nanómetros, se usa solamente una fracción de la luz de láser.
- Las presiones parciales de ^4He son en la mezcla gaseosa hasta de 10.000 hPa. En la comparación con las demás presiones parciales (de xenón o respectivamente nitrógeno) este valor es muy alto. Esto debe dar lugar a que unos átomos polarizados de metales alcalinos o de gases nobles lleguen raramente a la pared interna de la celda de vidrio y allí pierdan su polarización p.ej. por una interacción con centros paramagnéticos.
- Con una presión parcial creciente del ^4He disminuye por lo tanto la probabilidad de que unos átomos polarizados choquen desventajosamente con la pared interna de la celda.
- Un átomo de metal alcalino polarizado, tal como p.ej. de rubidio, es capaz de generar una radiación fluorescente. Si tal radiación es capturada por otro átomo de metal alcalino polarizado adicional, entonces esta captura conduce a la despolarización del átomo de metal alcalino. El nitrógeno, empleado en la mezcla gaseosa en el caso de la polarización de gases nobles, sirve para la evitación de la luz fluorescente y por consiguiente de la captura de radiación. El elemento nitrógeno presente en la mezcla gaseosa tiene, al igual que el xenón, solamente una pequeña presión parcial. Esta presión parcial es típicamente de alrededor de 100 hPa.
- Los átomos de gases nobles pesados, tales como p.ej. átomos de xenón, causan, en el caso de choques con los átomos de metales alcalinos, una fuerte relajación de la polarización de los átomos de metales alcalinos. Con el fin de mantener a la polarización de los átomos de metales alcalinos, en el caso del bombeo óptico, tan grande como sea posible, la presión parcial del gas xenón en la mezcla gaseosa debe de ser correspondientemente pequeña. Incluso en el caso de una presión parcial de xenón en la mezcla gaseosa de 0,1 bares se necesitan unas potencias de láser situadas en torno a los 100 vatios, con el fin de conseguir en todo el volumen de una muestra una polarización de los átomos de metales alcalinos de aproximadamente 70 por ciento.
- Un volumen de un gas con una composición apropiada es comprimido de acuerdo con el estado de la técnica a través de una celda para muestras con forma cilíndrica. La luz del láser, que produce la polarización, es absorbida en la celda para muestras. En tal caso, el rayo bombeado atraviesa por irradiación a la celda para muestras en la dirección de circulación de la mezcla, que abarca la especie bombeable ópticamente y los núcleos de átomos que se han de hiperpolarizar, paralelamente al campo magnético.
- A partir del documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2002/0107439 A1, por el contrario, es conocido introducir por irradiación una luz de láser en contracorriente con la mezcla circulante dentro de la celda para muestras.
- En sistemas biológicos, unos breves tiempos T_1 longitudinales de los núcleos de los gases nobles en la sangre, así como la pequeña solubilidad en soluciones acuosas, restringen en gran manera el empleo de gases nobles hiperpolarizados. Por ejemplo, para finalidades médicas hasta ahora no se ha conseguido transportar el ^{129}Xe con una suficiente densidad de polarización hasta el cerebro, puesto que los tiempos T_1 en la sangre son solamente breves (~10 s) y la tecnología de transporte para esto es muy costosa o respectivamente todavía no ha sido desarrollada en absoluto. Algo similar es válido para los restantes gases nobles que están en discusión.
- En el documento de solicitud de patente alemana DE 102 38 637 A1 se expone un procedimiento para la producción de líquidos polarizados por espines nucleares. En este caso, un rayo polarizado de átomos Li es producido mediante bombeo óptico o con una disposición de Stern-Gerlach y es conducido hasta el líquido. Son desventajas, por consiguiente, sin embargo, unas densidades de como máximo 10^{13} cm^{-3} de átomos de litio en el rayo de átomos. El procedimiento funciona además solamente a unas bajas presiones de $< 0,1 \text{ hPa}$. Esto restringe de manera considerable ($a < 10^{15}$) el número total de los átomos o respectivamente iones de Li polarizados producidos.
- Para un empleo de ^6Li y también de ^7Li hiperpolarizado en las ciencias de la vida y de los materiales es deseable la producción y el almacenamiento de grandes cantidades, de aproximadamente 10^{19} iones de Li^+ o átomos de Li hiperpolarizados.
- Es misión del invento poner a disposición un procedimiento para la hiperpolarización de litio, que conduzca a una densidad o respectivamente a un número total mucho más alta/o de átomos o respectivamente iones de litio polarizados.
- Además de esto, una misión adicional del invento es la de desarrollar un procedimiento general para la producción de grandes cantidades de sustancias hiperpolarizadas en un estado sólido o líquido.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante los procedimientos con la totalidad de las características de la reivindicación 1 así como de las reivindicaciones secundarias. Unas ventajosas formas de realización se establecen a partir de las reivindicaciones que se refieren a ellas.

5 El procedimiento conforme al invento para la hiperpolarización de átomos de litio en una mezcla mediante un bombeo óptico en una celda para muestras, está caracterizado por un bombeo óptico de un primer tipo de metal alcalino por medio de una luz de láser. Entonces se realiza un intercambio de espines desde el electrón bombeado ópticamente del primer tipo de metal alcalino hasta el electrón del átomo de litio en el estado fundamental.

10 Como seguidamente se explica, de esta manera se pueden reemplazar como agentes de contraste los gases nobles hiperpolarizados que son conocidos a partir del estado de la técnica y que, como más arriba se ha mostrado, van acompañados por considerables desventajas.

Tal como se puede deducir de la Tabla 1, ciertamente se pueden polarizar ópticamente toda una serie de metales alcalinos en su fase de vapor, con diferentes grados de dificultad. Cuando los metales alcalinos se presentan como unos iones cargados con una carga positiva, p.ej. en sales, entonces ellos son también perfectamente solubles en agua, con pocas excepciones (tal como p.ej. el LiF).

15 Todos los núcleos de los átomos de metales alcalinos tienen un momento cuadrupolar eléctrico nuclear. Los iones de ${}^7\text{Li}^+$, ${}^{23}\text{Na}^+$, ${}^{41}\text{K}^+$ y Rb^+ tienen sin embargo unos momentos cuadrupolares nucleares relativamente grandes, que son del orden de magnitud de $0,1 \text{ e} \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, de manera tal que su polarización de los espines nucleares en una solución acuosa, a causa de la fuerte interacción de los cuadrupolos, se descompone de una manera relativamente rápida, es decir después de aproximadamente 10 ms (para el Na^+) hasta 18 segundos (para el ${}^7\text{Li}^+$). Ciertamente el ${}^{133}\text{Cs}^+$ tiene un pequeño momento cuadrupolar nuclear (de $4 \cdot 10^{-3} \text{ e} \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$), pero, a pesar de todo, la polarización de los espines nucleares se descompone con rapidez a causa de gran factor de Sternheimer. El factor de Sternheimer describe refuerzo del gradiente de campo eléctrico a través de choques con la envoltura electrónica del ion de Cs.

25 Se reconoció que, desde estos puntos de vista, el candidato sobresaliente es el ion de ${}^6\text{Li}^+$. Éste tiene un muy pequeño momento cuadrupolar nuclear ($4,6 \cdot 10^{-4} \text{ e} \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$) y un pequeño factor de Sternheimer. Además de esto, él tiene un pequeña relación giromagnética de 0,062 de hz/T.

A partir de esto se establece que los tiempos T_1 del ion de ${}^6\text{Li}^+$ pueden ser muy largos. Ellos se extienden desde aproximadamente 10 min en la fase acuosa hasta más de 2.000 h para el cuerpo sólido de ${}^6\text{LiD}$ (en el caso de $B = 0,4 \text{ T}$ y $T < 1 \text{ °K}$).

30 Puesto que el ${}^6\text{Li}^+$ hiperpolarizado es comparativamente barato, tiene un largo tiempo T_1 y es tan pequeño que se difunde casi sin pérdidas en lo que se refiere a la polarización de espines nucleares en células, en una materia porosa y en canales nanométricos y respectivamente iónicos, constituye como trazador en la RMN una mejor alternativa con respecto a todos los gases nobles hiperpolarizados.

En el marco del invento, se reconoció además que los átomos de Li en el caso de unas altas densidades no se pueden bombear ópticamente de manera directa.

35 Como se puede deducir de la Tabla 1, para el átomo de litio los niveles D_1 y D_2 de energía óptica están muy cerca unos de otros (solo a 0,12 nm).

40 Esto significa que ya en el caso de unas moderadas presiones del gas amortiguador ($> 5.000 \text{ Pa}$ de gas He) y en el caso de unas mayores concentraciones de litio ($> 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) las líneas D_1 y respectivamente D_2 del litio se solapan mediante el ensanchamiento por los choques. Esto tiene la consecuencia de que, p.ej. en el caso de una luz de bombeo polarizada circularmente, ambos estados fundamentales del átomo de Li son simultáneamente despoblados y por consiguiente la resultante polarización global del estado fundamental del Li es prácticamente igual a cero.

Tabla 1: Propiedades físicas de los átomos de metales alcalinos

con η_{alk} : frecuencia de los isótopos I : espín nuclear γ_{alk} : relación giromagnética línea D ₁ : transición óptica de $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ línea D ₂ : transición óptica de $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ ω_{hf} : desdoblamiento hiperfino del estado fundamental						
Especie	η_{alk}	I	$\gamma_{alk}/2\pi$ [kHz/G]	Línea D ₁ [nm]	Línea D ₂ [nm]	$\omega_{hf}/2\pi$ [MHz]
6Li	0,075	1	934,16	670,78	670,66	228,2
7Li	0,925	3/2	700,621	670,78	670,66	803,5
^{23}Na	1,0	3/2	700,621	589,59	588,99	1771,6
^{39}K	0,931	3/2	700,621	769,90	766,49	461,72
^{41}K	0,0688	3/2	700,621	769,90	766,49	254,01
^{85}Rb	0,7215	5/2	467,081	794,76	780,02	3.035,73
^{87}Rb	0,2785	3/2	700,621	794,76	780,02	6.834,68
^{133}Cs	1,0	7/2	350,31	894,35	852,11	9.192,63

5 En el transcurso del procedimiento conforme al invento, por lo tanto, de una manera ventajosa se bombea ópticamente en primer lugar un primer tipo de metal alcalino (AM), p.ej. Rb o K o también Cs. Este primer tipo de metal alcalino es bombeado muy eficazmente en el caso de unas densidades moderadas de $< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, es decir que el grado de polarización es muy alto ($> 80 \%$).

10 En el marco del invento se reconoció además que puede efectuarse un intercambio de espines entre el electrón, bombeado ópticamente del átomo de metal alcalino del primer tipo en el estado fundamental y el electrón del átomo de Li en el estado fundamental, pudiendo ser muy alta la densidad de los átomos de Li. Este intercambio de polarización entre el Rb y el Li se efectúa con una velocidad $\gamma_{ex}^{Rb, Li}$.

15 Se reconoció que un bombeo óptico indirecto entre los mencionados átomos de metales alcalinos y los átomos de litio funciona especialmente bien, siempre y cuando que se controle al vapor de litio caliente muy agresivo, es decir se le conduzca a la celda para muestras, ampliamente con evitación del contacto con las paredes y de la relajación junto a las paredes del Li y pueda entrar en interacción con el metal alcalino del primer tipo, p.ej. Rb, K o Cs. Con este objetivo se adaptó un dispositivo a la realización del procedimiento, tal como se expone más adelante.

Comparado con el estado de la técnica, en el caso del procedimiento conforme al invento para los procesos de polarización y acumulación de Li no se necesita ningún vacío y la densidad de los átomos de Li puede ajustarse p.ej. en un factor 10^3 más alto que en el estado de la técnica.

20 En el caso del bombeo óptico indirecto conforme al invento, mediante el primer metal alcalino se puede escoger ventajosamente muy alta la concentración de partículas de Li en la celda para muestras, p.ej. de por lo menos 10^{15} cm^{-3} a una temperatura de $\sim 600^\circ\text{C}$.

Preferiblemente se ajustan 10^{16} - 10^{18} cm^{-3} a unas temperaturas de ~ 750 - 1200°C . Los átomos de litio, a pesar de todo, se polarizan indirectamente de una manera eficiente con una densidad moderada del primer tipo de metal alcalino.

25 Para esto, es posible emplear los Cs, Rb y K con una densidad comprendida entre aproximadamente 10^{12} y 10^{15} cm^{-3} (temperaturas de evaporación de los metales alcalinos: para el Cs: $T = 70$ - 180°C , para el Rb: $T = 100$ - 200°C , para el K: $T = 200$ - 300°C) puesto que entonces la velocidad de intercambio de espines, $\gamma_{ex}^{AM, Li}$ es mayor que las velocidades γ_{SA} de destrucción de la polarización de los espines electrónicos de los metales alcalinos.

30 Mediante el procedimiento conforme al invento se ponen a disposición de una manera especialmente ventajosa unos átomos de litio hiperpolarizados en una densidad correspondientemente alta y con un alto grado de polarización de $> 50 \%$.

Los átomos de litio hiperpolarizados son oxidados en una etapa adicional del procedimiento. De esta manera se ponen a disposición y acumulan ventajosamente las correspondientes cantidades de iones de Li^+ .

35 La ventaja de ambas oxidaciones consiste en que los tiempos T_1 de los núcleos de los iones de Li son más largos en varios órdenes de magnitud, p.ej. por lo menos 10^5 veces más largos que el período de tiempo de relajación T_1 de los átomos de Li.

De esta manera se hace posible de un modo especialmente ventajoso la acumulación de iones de Li^+ . Los iones de Li^+ se pueden utilizar como un agente de contraste para TRM hiperpolarizado, mediante el recurso de que son incorporados por disolución en apropiados disolventes, en particular biocompatibles.

Partiendo del vapor de litio polarizado, presente en una alta densidad, mediante una oxidación se elimina de los átomos de litio en cada caso un electrón, sin destruir en tal caso la polarización de los espines nucleares de Li. De manera especialmente ventajosa, durante el proceso de transferencia de electrones se conserva la polarización de los espines nucleares del átomo de Li a pesar de la reacción redox.

5 Para esto, en el marco del invento, se reconoció aprovechar la constante de acoplamiento hiperfino de los átomos de Li participantes.

La conexión consiste en que el espín nuclear del átomo de ${}^6\text{Li}$ está acoplado a su electrón de envoltura con una constante de acoplamiento hiperfino de 228 MHz (véase la Tabla 1). Esto significa que un período hiperfino del intercambio hiperfino dura aproximadamente 4,3 ns (nanosegundos). Puesto que este período es más largo en más que 10 1.000 veces que el período de tiempo para la transferencia de electrones (que es de algunos ps = picosegundos) el espín nuclear permanece sin influir prácticamente de modo total y por lo tanto se conserva la polarización de los espines nucleares. De esta manera se pueden generar, acumular y almacenar grandes cantidades de polarización de espines nucleares de ${}^6\text{Li}$.

15 En este contexto se puede conseguir sin dificultades un grado de polarización de 1-90 % de los núcleos de Li en un cuerpo sólido o también en un líquido apropiado.

Como agentes de oxidación entran en consideración p.ej. los gases de D_2 , H_2 o Cl_2 . El agente de oxidación es conducido p.ej. a la salida de la celda para muestras y oxida a los átomos de litio hiperpolarizados para formar moléculas o respectivamente sales de Li. Las moléculas (sales) de litio polares que resultan según sea el agente de oxidación, p.ej. LiD , LiH , LiCl , se conducen dentro de una trampa refrigerante. Según sea la fase del agente refrigerante, 20 las moléculas de litio se disuelven o se depositan directamente como una sal de litio en forma de un cuerpo sólido en la trampa refrigerante.

En particular los núcleos de ${}^6\text{Li}$ hiperpolarizados pueden tener en el cuerpo sólido un tiempo T_1 extremadamente largo, que p.ej. para el LiD es de más de 2.000 h en el caso de un campo magnético de 0,4 T y en el caso de unas temperaturas $< 1^\circ\text{K}$. En el caso de $T = 77^\circ\text{K}$ T_1 es ~ de varias h.

25 La finalidad de utilización ulterior determina el tipo del tratamiento que se ha de llevar a cabo a continuación de la producción de estos iones de litio polarizados.

El valor potencial del invento, sin embargo, no está agotado sin embargo todavía de ninguna de las maneras.

30 En vez de ello es posible aprovechar la sal de Li hiperpolarizada, producida de esta manera, para la producción de otras sustancias hiperpolarizadas en estados líquidos o sólidos, transmitiendo la polarización de los espines nucleares de los iones de Li^+ a un espín nuclear de un anión, tal como se expone seguidamente,

Un procedimiento general para esto abarca las etapas siguientes:

- unos átomos de litio son hiperpolarizados mediante bombeo óptico de un primer tipo de metal alcalino en una celda para muestras mediante una luz de láser e intercambio de espines desde el electrón bombeado ópticamente del primer átomo de metal alcalino hasta el electrón del átomo de litio,
- 35 - los átomos de litio son oxidados para formar iones de Li^+ , conservándose la polarización de los espines nucleares de los iones de litio
- la polarización de los iones de Li es transferida a los espines nucleares de un anión en el correspondiente cuerpo sólido Li_xA_y ($x, y = \text{números naturales}$).

40 Las siguientes explicaciones se refieren por consiguiente de manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con la reivindicación principal y de las reivindicaciones secundarias.

Para la hiperpolarización del átomo de litio, la mezcla introducida en la celda para muestras, junto al primer tipo de metal alcalino y el litio, comprende p.ej. también N_2 y ${}^4\text{He}$. Mediante una luz de láser polarizada circularmente, se excita ópticamente en primer lugar la línea D_1 del primer tipo de metal alcalino en el vapor y se polariza en alto grado el espín del electrón de valencia de los átomos de metales alcalinos. Toda la mezcla de vapores de metales alcalinos y de litio 45 así como de N_2 y ${}^4\text{He}$ es conducida continuamente a través de la celda calentada para muestras. El N_2 añadido reprime la fluorescencia del primer tipo de metal alcalino como un denominado gas extintor.

El gas de ${}^4\text{He}$ sirve como gas amortiguador y para el ensanchamiento bajo presión de la línea D_1 de los átomos del primer tipo de metal alcalino y de esta manera sirve para una absorción efectiva de la radiación de láser de banda ancha que se emplea.

50 La mezcla puede comprender ${}^3\text{He}$ en una forma de realización especialmente ventajosa del invento, siendo polarizado el espín nuclear del gas de ${}^3\text{He}$ a través de los átomos de litio bombeados ópticamente de manera indirecta. La polarización se efectúa a través de la interacción hiperfina entre el Li (o respectivamente el ${}^7\text{Li}$) y el ${}^3\text{He}$. Es ventajoso en este contexto el hecho de que, en el caso de p.ej. 10^{17} átomos de litio, la velocidad del aumento de la polarización de los núcleos de ${}^3\text{He}$ es esencialmente más grande (tiempo de elevación de los espines (spin-up): < 1 h).

De manera muy ventajosa es posible emplear como láser de bombeo de un barato láser de semiconductores que tiene típicamente una anchura de líneas ópticas de 1-4 nm.

5 Después de haber atravesado la celda para muestras, el litio hiperpolarizado es oxidado con un agente de oxidación, tal como se ha descrito, y las resultantes moléculas de Li se depositan en un dispositivo separador y en un campo magnético $> 0,05$ T en forma de una sal de Li y se acumulan a lo largo la duración del procedimiento. Otros productos gaseosos son evacuados p.ej. como un gas de salida.

Con el procedimiento se pueden hiperpolarizar de manera ventajosa átomos de ${}^6\text{Li}$ así como también átomos de ${}^7\text{Li}$ y se pueden oxidar y acumular en sus correspondientes iones.

10 En términos generales, se deben de conducir dentro de la celda para muestras los átomos de litio con una densidad de por lo menos 10^{14} cm^{-3} y el primer tipo de metal alcalino con una densidad de por lo menos 10^{12} cm^{-3} y bombear ópticamente. Se efectúa entonces el intercambio de espines.

En el caso de unas concentraciones tan altas de Li está garantizado que, en los períodos de tiempo de acumulación máximos establecidos por los largos tiempos T_1 de los compuestos de Li polarizados, se pueda producir una cantidad suficiente de compuestos de Li hiperpolarizados.

15 Con el fin de transformar al litio en la fase gaseosa, la hiperpolarización se lleva a cabo a > 500 °C, en particular a aproximadamente 900 °C.
Con una temperatura creciente, la densidad de átomos de litio en la celda para muestras se hace mayor y se puede ajustar deliberadamente en dependencia de la temperatura .

20 Los átomos de litio son oxidados para dar iones de Li^+ por una adición de agentes de oxidación, tales como p.ej. Cl_2 , I_2 , Br_2 , D_2 , H_2 o agentes de oxidación orgánicos. Mediante la oxidación se produce ventajosamente, según sea la elección del agente de oxidación, la correspondiente sal de litio. Los átomos de Li son acumulados mediante oxidación e introducción continuas de la mezcla gaseosa en una trampa refrigerante con p.ej. N_2 o H_2O como agente refrigerante en un campo magnético $> 0,05$ T como una correspondiente sal de litio para dar unas cantidades relevantes (p.ej. hasta de 10^{19}).

25 Un grado de polarización de 1-90 % de los núcleos de Li en el cuerpo sólido o también en un líquido apropiado se puede conseguir sin dificultades de esta manera.

30 La sal de litio producida conforme al invento se puede emplear entonces de manera muy especialmente ventajosa como medio de polarización para la hiperpolarización de núcleos de otro anión distinto. Los espines nucleares de los aniones tienen ventajosamente unos largos tiempos T_1 y por lo tanto se pueden almacenar, o eventualmente disueltos en disolventes, se pueden usar para procedimientos de generación de imágenes o para una espectroscopia por RMN.

En este caso, en particular los núcleos de ${}^{13}\text{C}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{29}\text{Si}$ tan importantes para la resonancia por espín nuclear y algunos núcleos de Al, que se distinguen por unos largos tiempos T_1 , se pueden producir iones o moléculas hasta unos grados de polarización de más que 1 % y en cantidades relevantes de p.ej. 10^{19} . Es concebible producir de esta manera unos grados de polarización de > 50 %.

35 Si se reúne p.ej. el ${}^6\text{Li}^+\text{Cl}^-$ polarizado por espín nuclear, producido conforme al invento en una solución acuosa, en común con otros aniones A, (con A = p.ej. CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , Al_2O_3), entonces se obtienen p.ej. mediante subsiguiente evaporación del disolvente, entre otras sales, las correspondientes sales de Li_xA_y , Li_2CO_3 , Li_4SiO_4 y Li_3PO_4 . Téngase en cuenta que este procedimiento es posible solamente con ${}^6\text{Li}$ como medio de polarización, puesto que los procesos de introducción en solución y de evaporación duran algunos minutos y en este período de tiempo no debería perderse la polarización de los espines nucleares del litio (T_1 ${}^6\text{Li}$ en H_2O : ~ 10 min).

40 Son especialmente ventajosos para este procedimiento, por lo tanto, todos los núcleos con largos tiempos T_1 longitudinales, es decir los núcleos de ${}^6\text{Li}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{29}\text{Si}$ y ${}^{31}\text{P}$, etc., en el cuerpo sólido de Li_xA_y o en solución. De manera especialmente ventajosa los tiempos T_1 de los núcleos mencionados están situados en el intervalo de desde algunos minutos hasta varias horas. Ejemplos de los tiempos T_1 para los compuestos de Li se enumeran en lista en la Tabla 2.

Tabla 2: Tiempos T_1 de relajación en cuerpos sólidos para los núcleos de ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{31}\text{P}$ y ${}^{29}\text{Si}$

Compuesto	Núcleo	Tiempo T_1 [min]
LiF	${}^7\text{Li}$	5
LiCl	${}^7\text{Li}$	40
LiD	${}^6\text{Li}$	> 60
Li_2CO_3	${}^{13}\text{C}$	> 20
XPO ₄	${}^{31}\text{P}$	> 1
XSiO ₄	${}^{29}\text{Si}$	> 30

5 En el cuerpo sólido iónico de Li_xA_y se puede transferir entonces, mediante el procedimiento de polarización cruzada o también mediante el procedimiento de ciclación de campo, la polarización grande de espines nucleares del Li^+ con alta eficiencia a los espines nucleares de ${}^{13}\text{C}$, ${}^{29}\text{Si}$ o respectivamente ${}^{31}\text{P}$.

En este caso, hasta un 50 % de la polarización de espines nucleares del Li se transfiere a los otros núcleos.

10 La polarización cruzada es un procedimiento clásico, en el que mediante dos impulsos de radiofrecuencia se transfiere una polarización coherente desde un tipo de espín A hasta otro tipo de espín B. En este contexto, en el caso de grandes campos magnéticos, debe cumplirse la denominada condición de apareamiento (matching), también denominada condición de Hartmann-Hahn, para ambos tipos de espines. La condición de Hartmann-Hahn se cumple cuando para las amplitudes de los dos impulsos de radiofrecuencia H_1^A y H_1^B de los tipos de espines A y B se cumple la condición $\gamma_A H_1^A = \gamma_B H_1^B$. En este caso, γ_A y γ_B son las relaciones giromagnéticas de los tipos de espines A y B. En el caso del procedimiento de ciclación de campo, la condición de apareamiento se consigue mediante una rápida conexión en sentido descendente del campo magnético hasta llegar al valor de 0. En este caso se efectúa una transferencia coherente de la polarización de espines entre A y B.

20 Tanto la polarización cruzada como también la ciclación de campo funcionan solamente cuando los espines considerados están acoplados permanentemente de manera dipolar, es decir que los correspondientes espines no deben moverse relativamente unos a otros. Esto se cumple en la práctica del mejor de los modos para los cuerpos sólidos. Por ejemplo, el factor de ganancia para la magnetización de los núcleos de ${}^{13}\text{C}$, que está acoplado de manera dipolar a un único protón, se aumenta, de acuerdo con un proceso de la polarización cruzada, en el factor de 4.

Los aniones A polarizados en los espines nucleares de esta manera, pueden entonces a su vez ser almacenados a causa de sus largos tiempos T_1 longitudinales o se pueden introducir en un apropiado disolvente, donde se emplean entonces como sondas de RMN o respectivamente de TRM.

25 Mediante el procedimiento se pone a disposición por primera vez, según sean el tipo del cuerpo sólido o respectivamente del disolvente que se escoja, un agente de contraste para exámenes por TRM o respectivamente RMN, que tiene unos tiempos T_1 situados en el intervalo de desde 10 min (p.ej. para el ${}^6\text{Li}^+$ en agua) hasta de algunas horas (p.ej. para el ${}^6\text{Li}^+$ en LiD, cuerpos sólidos de ${}^{29}\text{SiO}_4$) e incluso todavía más largos.

30 El procedimiento es aplicado ventajosamente de tal manera que los componentes de la mezcla gaseosa (${}^4\text{He}$, N_2 , vapores de litio y de otros metales alcalinos) sean conducidos dentro de la celda para muestras de tal manera que la mezcla no toque a las paredes internas de la celda para muestras o solo las toque en pequeño grado.

35 Para esto la mezcla gaseosa puede ser conducida como un chorro libre dentro de la celda para muestras. Con el concepto de chorro libre se abarca un chorro que se esparce en la celda para muestras o un chorro protegido, que no debe tocar las paredes internas de la celda para muestras o solo las debe tocar en un grado menor que de acuerdo con el estado de la técnica. Para esto se puede concebir el recurso de conducir una corriente de envolvente protectora a base de un gas inerte, p.ej. N_2 y/o ${}^4\text{He}$, para la separación de la mezcla con respecto de las paredes internas en la celda para muestras.

Tales medidas técnicas son convenientes y oportunas, puesto que el vapor de litio caliente es extremadamente reactivo.

40 La luz de un láser se puede irradiar dentro de la celda para muestra preferiblemente en sentido perpendicular a la dirección de circulación de la mezcla que circula dentro de la celda para muestras. El campo magnético necesario para el bombeo óptico, ha de escogerse en sentido paralelo a la dirección de propagación del láser. Entonces los átomos de litio producidos, sin rodeos en el espacio ni respectivamente conducciones de cambio de dirección, se pueden bombear, oxidar y depositar como iones.

Un dispositivo conforme al invento se compone de zafiro o de un vidrio cuarzoso revestido con zafiro o de otros materiales transparentes de litio y térmicamente estables como revestimiento interno de la celda para muestras.

45 Ventajosamente, aquellas paredes internas de la celda para muestras comprenden ventajosamente unos materiales resistentes al Li, que pueden entrar en contacto con el vapor de Li caliente.

El dispositivo puede tener por lo menos unos medios, que conduzcan a los componentes de la mezcla, a base de una especie de metal alcalino bombeable ópticamente y de núcleos que se han de hiperpolarizar y/o de otros gases inertes, dentro de la celda para muestras, de tal manera que la mezcla no toque a las paredes internas de la celda para muestras.

5 Para esto el dispositivo puede estar caracterizado ventajosamente por al menos una tobera como los medios.

Tales medios forman, en el caso de la inyección de la mezcla dentro de la celda para muestras, un chorro libre que se esparce.

Además, el o los medio(s) pueden formar una corriente de envolvente para la mezcla, que la protege con respecto del contacto con las paredes.

10 En el dispositivo para la hiperpolarización de los átomos de litio, el o los láser(es) están dispuestos ventajosamente de tal manera que la luz de láser es irradiada dentro de la celda para muestras perpendicularmente a la dirección de circulación de la mezcla,

La o las ventana(s) de entrada para la luz de láser en la celda para muestras tiene(n) en este caso una distancia lo mayor que sea posible desde la entrada de la celda para muestras, para la especie de metal alcalino.

15 El dispositivo tiene por lo menos un recipiente de reserva para metales alcalinos. Es especialmente ventajosa una disposición en la que están dispuestos por lo menos dos recipientes de reserva: un recipiente de reserva para un primer tipo de metal alcalino así como por lo menos otro recipiente de reserva para el litio.

El dispositivo tiene, en una forma de realización ventajosa adicional del invento, por lo menos dos sistemas de calentamiento: uno para los recipientes de reserva del primer metal alcalino y el segundo para los recipientes de reserva que comprenden litio.

20 Por lo demás, el invento es descrito con mayor detalle con ayuda de ejemplos de realización y de las figuras anejas.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente el esquema de términos de los Rb y Li. Como se puede reconocer, en el caso del Rb y para unas presiones del gas < 10 bares las líneas D_1 y D_2 están separadas energéticamente, es decir que se bombea solamente la línea D_1 . Por el contrario, en el caso del Li los niveles superiores de energía de las transiciones entre D_1 y D_2 se solapan y por lo tanto ambos niveles de estados fundamentales son vaciados por bombeo.

Como puede observarse a partir de la Tabla 1, para el Li los niveles D_1 y D_2 de energía óptica están muy cerca uno de otro. Esto quiere decir que en el caso de unas presiones ya moderadas del gas amortiguador (> 50 mbar) y en el caso de mayores concentraciones de Li las líneas D_1 y respectivamente D_2 se solapan por el ensanchamiento por choques. Por lo tanto, los átomos de Li no se pueden bombear ópticamente de modo directo en la fase gaseosa en el caso de presiones más altas o respectivamente de concentraciones más altas. Esto significa que p.ej. en el caso de una luz de bombeo polarizada circularmente, se bombean al mismo tiempo ambos estados fundamentales ($S = +1/2$, $S = -1/2$) del átomo de Li y de esta manera la polarización total resultante del estado fundamental del Li es prácticamente igual a cero.

35 Las Figs. 2 a 3 muestran esquemáticamente el principio conforme al invento de la hiperpolarización de los átomos de litio y de la subsiguiente oxidación como fundamento para la acumulación y producción de otros núcleos hiperpolarizados adicionales.

El Li, conforme al invento, no es bombeado ópticamente de una manera directa, sino de una manera indirecta con un segundo tipo de metal alcalino. El mecanismo de este bombeo óptico indirecto se representa en la Fig. 2.

40 Otro tipo adicional de metal alcalino (Rb, K, Cs), que puede ser bombeado de una manera efectiva, es polarizado por el láser. Mediante choques, se efectúa un intercambio de espines entre el electrón bombeado ópticamente del átomo de metal alcalino en el estado fundamental y el electrón del átomo de Li en el estado fundamental. Este intercambio de polarizaciones entre el Rb y el Li se efectúa con una velocidad $v_{\text{ex}}^{\text{Rb, Li}}$. Este intercambio de espines entre un electrón y otro electrón se efectúa ventajosamente tanto en el caso de presiones arbitrarias del gas amortiguador p.ej. del ^4He , como también en el caso de grandes densidades de partículas de los átomos de Li.

45 A partir del estado de la técnica no se conoce ningún experimento con un bombeo óptico indirecto entre átomos de metales alcalinos y átomos de Li.

El obstáculo principal para esto son unas dificultades tecnológicas, que están vinculadas con el vapor de Li caliente muy agresivo. Esto ha impedido hasta ahora un trato con la hiperpolarización de litio.

Una gran ventaja del bombeo óptico indirecto es, sin embargo, el hecho de que la concentración de las partículas de Li puede ser muy alta (p.ej. de 10^{17} cm^{-3}) y a pesar de todo éstas se pueden polarizar indirectamente de una manera eficiente con una densidad moderada de Rb (p.ej. de 10^{15} cm^{-3}).

5 Partiendo del vapor de Li con una alta densidad, así polarizado, se efectúa una oxidación del átomo de litio (véase la Fig. 3).

El punto decisivo en el caso de la substracción de electrones desde el átomo de Li por el agente de oxidación Ox, es que durante el proceso de transferencia de electrones la polarización de los espines nucleares del átomo de Li se conserva a pesar de la reacción redox.

10 De acuerdo con la Tabla 2 el espín nuclear del átomo de ${}^6\text{Li}$ es acoplado con su electrón de envoltura con la constante de acoplamiento hiperfino de 228 MHz. Esto significa que un período hiperfino de la interacción hiperfina dura aproximadamente 4,3 ns (nanosegundos). Puesto que este periodo es 1.000 veces más largo que el período de tiempo para la transferencia de electrones, el espín nuclear permanece no influenciado de un modo prácticamente total y por lo tanto se conserva la polarización de los espines nucleares. Con la suposición de que ciertamente existen otros canales para la relajación, p.ej. el acoplamiento de una rotación y un espín de la molécula de litio, pero la introducción en la disolución del ion de Li en la fase acuosa o respectivamente la formación del cuerpo sólido iónico (sal de litio) se efectúa con mayor rapidez que el tiempo T_1 de las moléculas o respectivamente sales de litio, a fin de cuentas se conserva ampliamente la polarización de los espines nucleares del ${}^6\text{Li}$ en el compuesto o en la solución. Se consigue una cantidad suficiente de polarización almacenada de los espines nucleares del ${}^6\text{Li}$.

20 Con este procedimiento combinado, a saber un bombeo óptico híbrido con un subsiguiente proceso de transferencia de electrones (oxidación), se consigue de manera muy especialmente ventajosa un grado de polarización de los iones de Li de más que 50 % y hasta de 90 %.

Seguidamente, el procedimiento es expuesto todavía con más detalle en el ejemplo de la producción, la acumulación y el almacenamiento de iones de ${}^6\text{Li}$ hiperpolarizados mediante un bombeo óptico de Rb.

25 Se necesita en primer lugar la producción de una corriente gaseosa en forma de He, N_2 , Rb y Li con una densidad suficientemente alta de metales alcalinos. La densidad del Li de la corriente gaseosa puede ser p.ej. de aproximadamente 10^{17} cm^{-3} . Esto corresponde a una temperatura de evaporación de $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$. Para la densidad de Rb son suficientes aproximadamente 10^{15} cm^{-3} , correspondientes a $T \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$. La densidad del Li en función de la temperatura se representa en la Fig. 4.

30 El vapor de Li caliente ataca a casi todas las paredes del recipiente de la celda de bombeo óptico. Por lo tanto, un vidrio Pyrex o respectivamente Duran normal sería enteramente inapropiado. Se pueden concebir como materiales para la celda de bombeo óptico, p.ej., un vidrio cuarzoso con un revestimiento interno a base de zafiro (Al_2O_3) o una celda de zafiro como tal.

35 El vapor de Li polarizado ópticamente de manera indirecta se puede transformar, sin pérdida de la polarización, como iones, en un cuerpo sólido. Por ejemplo, el átomo de Li puede reaccionar con un reaccionante gaseoso Ox, tal como p.ej. un gas de Cl_2 o D_2 y se puede depositar como una sal sólida (Lid o LiCl). El tiempo de relajación T_1 longitudinal del ion de Li en el cuerpo sólido debería ser tan largo como sea posible, con el fin de reducir al mínimo las pérdidas de polarización durante el período de tiempo de acumulación.

La Fig. 5 muestra un polarizador de chorros (jets) de Rb y Li conforme al invento, que había sido adaptado al proceso de producción de la hiperpolarización de litio mediante un bombeo óptico indirecto de metales alcalinos.

40 En el caso del procedimiento, a partir de un recipiente 1, que contiene aproximadamente 0,1 bares de un gas de N_2 y 1-10 bares de un gas de ${}^4\text{He}$, la mezcla gaseosa 3 se conduce dentro de un depósito para Rb 4. El nitrógeno sirve para la extinción en el caso del bombeo óptico. Mediante una bobina 18 el depósito para Rb se calienta inductivamente a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y con ello se produce una densidad de Rb de aproximadamente 10^{15} cm^{-3} . La corriente gaseosa 5, que comprende Rb, ${}^4\text{He}$ y N_2 llega a un depósito para Li 6, que es calentado con otra bobina 18 a una temperatura de aproximadamente $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto corresponde aproximadamente a una densidad de Li de 10^{17} cm^{-3} . La corriente gaseosa a base de Li, Rb, ${}^4\text{He}$ y N_2 , así obtenida, es esparcida y expandida a través de una tobera como un chorro libre 7 dentro de la celda de bombeo óptico. La tobera tiene un diámetro de por ejemplo 15 mm. El chorro libre 7 se expande en la celda de bombeo óptico o respectivamente en la celda para muestras 11, entrando en contacto el chorro libre 7 solamente poco con las paredes de la celda 11. De esta manera se evita una reacción o respectivamente la despolarización de los átomos de Li o respectivamente de Rb junto a las paredes.

La celda para muestras se compone conforme al invento de Al_2O_3 o de un vidrio cuarzoso revestido con Al_2O_3 o de otros materiales transparentes de litio y térmicamente estables.

Unas típicas velocidades de flujo gaseoso de la mezcla están situadas en aproximadamente $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

5 Inmediatamente detrás de la entrada en la celda para muestras 11 los átomos de Rb de la corriente gaseosa 7 son aumentados de polarización óptica sobre la línea D_1 del Rb con una luz 8 polarizada circularmente de dos láseres, que entra perpendicularmente al chorro 7. Los átomos de Rb bombeados ópticamente se encuentran en un campo magnético 14 producido por un imán de Hallbach 13, cuya dirección de campo está orientada paralelamente a la dirección de entrada por irradiación del láser 8 y perpendicularmente a la dirección de la corriente gaseosa. Los átomos de Rb polarizados polarizan al estado fundamental del Li mediante un intercambio de espines entre un electrón y otro electrón. Este proceso de intercambio se efectúa con rapidez, típicamente en $100 \mu\text{s}$ (microsegundos) o más rápidamente, los períodos de tiempo de aumento de la polarización mediante intercambio de espines para los átomos de Li son esencialmente más cortos que el período de tiempo de relajación longitudinal de los espines de los electrones de Rb o respectivamente de Li. Puesto que la presión del gas de ^4He se puede escoger libremente (0,1-10 bares) se pueden utilizar unos láseres de semiconductores baratos de banda ancha, aproximadamente de 2 mm, para el bombeo óptico.

15 A continuación, a la mezcla gaseosa hiperpolarizada que comprende Rb y Li se le añade un agente de oxidación, p.ej. D_2 o H_2 , Cl_2 etc. El agente de oxidación es añadido y mezclado a través de unas conducciones de aportación 9 dispuestas lateralmente junto a la celda para muestras 11 en un ángulo de aproximadamente 45° en contra de la dirección de circulación. Tal como se puede reconocer, la adición con mezcladura se efectúa a la salida de la celda para muestras 11.

20 El agente de oxidación D_2 oxida a los átomos de litio o respectivamente de Rb, resultando unas moléculas de LiD o respectivamente RbD. Estas moléculas llegan a una trampa colectora 10, enfriada con N_2 líquido o con agua 12, donde se depositan como un cuerpo sólido de LiD. En el caso de H_2 o Cl_2 como agente de oxidación se deposita de manera correspondiente LiH o LiCl.

25 El proceso de deposición se efectúa en un campo magnético mayor que 0,1 T (véase el imán de Hallbach 13), puesto que en caso contrario los tiempos T_1 del núcleo de litio en el cuerpo sólido serían demasiado cortos. En el caso de unos campos $> 0,1 \text{ T}$ la ventaja consiste en el tiempo T_1 especialmente largo del ion de ^6Li (o respectivamente de ^7Li) en el cuerpo sólido, que p.ej. para el $^6\text{LiCl}$ a 0,4 T y $77 \text{ }^\circ\text{K}$ es de más de una hora. Una determinación experimental del tiempo T_1 para el ^6LiD a $77 \text{ }^\circ\text{K}$ todavía no existe; es conocido el tiempo T_1 del ^6LiD a $T < 1 \text{ }^\circ\text{K}$ y 0,4 T; éste es de aproximadamente 2.000 h. Mediante el procedimiento conforme al invento se abren por lo tanto unas perspectivas enteramente nuevas.

30 Los productos gaseosos (He , N_2 , H_2 , Cl_2 , HD y eventualmente O_2) se evacuan a través de una conducción para gases de salida y a través de una válvula de aguja 15. A través de la válvula de aguja 15 se puede controlar el flujo gaseoso continuo. En la última etapa, se puede mezclar de nuevo con agua p.ej. el LiD (LiCl) hiperpolarizado, obteniéndose iones de Li^+ o respectivamente de OH^- (Cl^-) en solución y un gas de HD que se desprende..

De la manera explicada es posible un número total acumulado de $5 \cdot 10^{20}$ iones de Li^+ hiperpolarizados.

35 Como un ejemplo de realización para el procedimiento se ha de exponer la acumulación de una sal $^6\text{LiCl}$ hiperpolarizada con una transferencia a aniones, en unión con un típico ejemplo de aplicación procedente de la medicina.

40 La velocidad de flujo (caudal) de la corriente gaseosa hiperpolarizada de ^4He , Li, N_2 y Rb 7 con una densidad de Li $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ es de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ a una presión total de 7.000 hPa. Una mezcla gaseosa de ^4He y Cl_2 , que tiene asimismo una presión total de 7.000 hPa y una presión parcial de Cl_2 de 0,1 bares, circula a través de las conducciones de aportación 9 de un modo continuo dentro del espacio gaseoso de la celda para muestras 11, reaccionando entonces con los átomos de Rb y Li hiperpolarizados para dar moléculas de LiCl o respectivamente RbCl. Las moléculas de RbCl o respectivamente LiCl se depositan entonces junto al cuerpo de refrigeración frío 10 en forma de una sal. En el caso de un período de tiempo de acumulación de p.ej. 10 min, se separan de esta manera 1.000 cm^3 de vapor de Li con una densidad de 10^{17} cm^{-3} en forma de LiCl sólido. Esto corresponde a un número total acumulado de aproximadamente 10^{20} iones de Li hiperpolarizados.

La sal LiCl hiperpolarizada se puede disolver totalmente, en caso necesario, p.ej. en un agua enfriada, y se puede aportar directamente como una sonda para RMN de Li a una muestra, p.ej. se puede inyectar en un paciente que se ha de examinar. Puesto que el tiempo T_1 del ^6Li en agua es de aproximadamente 10 min, p.ej. el $^6\text{Li}^+$ puede llegar sin gran pérdida de polarización al cerebro humano o a un órgano y entonces se puede examinar por una TRM con Li.

50 Como agente de oxidación alternativo entran en cuestión en principio todos los halogenuros, es decir un gas de I_2 , Br_2 , Cl_2 , F_2 y eventualmente también unas moléculas orgánicas sencillas tales como p.ej. las de CH_4 . Casi todas las sales halogenuros de Li tienen unos largos tiempos T_1 , (p.ej. $T_1 = 40 \text{ min}$ para $^7\text{LiCl}$). Se abre aquí el camino a toda la química de los posibles procesos de oxidación de Li o respectivamente procesos de transferencia de electrones.

Su idoneidad como sales de Li hiperpolarizadas en la resonancia por espín nuclear depende de los respectivos tiempos T_1 del Li, de su solubilidad en el disolvente escogido y finalmente de su biocompatibilidad.

Para la hiperpolarización de otros importantes núcleos para la RMN o respectivamente la TRM, tales como p.ej. los de ^{13}C , ^{29}Si o ^{31}P , se usan como medio de polarización los iones de Li hiperpolarizados.

5 Si, por ejemplo, un LiCl polarizado en los espines nucleares se lleva a disolución juntamente con otros aniones A, (p.ej. $\text{A} = \text{CO}_3^{2-}$, SiO_4^{4-} , PO_4^{3-}), entonces por subsiguiente evaporación del disolvente se obtienen, entre otras sales, las correspondientes sales del tipo Li_xA_y Li_2CO_3 , Li_4SiO_4 y Li_3PO_4 . Los tiempos T_1 longitudinales de los núcleos de ^6Li , ^{13}C , ^{29}Si y ^{31}P en el cuerpo sólido de Li_xA_y son largos y están situados en el intervalo de desde algunos minutos hasta de varias horas. Ejemplos de tiempos T_1 de los núcleos considerados se enumeran en lista en la Tabla 2.

10 En el cuerpo sólido iónico de Li_xA_y se puede transferir entonces mediante el procedimiento de polarización cruzada o el procedimiento de ciclación de campo la gran polarización de los espines nucleares de Li con una gran eficiencia a los espines nucleares de ^{13}C , ^{29}Si o respectivamente ^{31}P . En este caso, se puede transferir a los otros núcleos típicamente un 50 % de la polarización de espines nucleares del Li. Los aniones A, polarizados en los espines nucleares de esta manera, pueden ser introducidos entonces, a causa de sus largos tiempos T_1 , de nuevo en un disolvente apropiado, donde se pueden emplear como sondas de RMN o respectivamente de TRM.

Los reaccionantes y las etapas de procedimiento que se mencionan en los ejemplos de realización han de entenderse evidentemente dadas sólo a modo de ejemplos.

20 Un experto en la especialidad puede adaptar sin dificultades etapas de procedimiento y parámetros individuales (temperaturas, densidades, velocidades de flujo, reaccionantes) con el fin de llegar a otras sales o núcleos de litio. Una adaptación a cuestiones específicas y objetivos de investigación específicos es posible por lo tanto sin dificultades.

En lo que se refiere a la disolución del compuesto en disolventes biocompatibles y de otros tipos con la finalidad de la producción de agentes de contraste, y al método de la polarización cruzada o respectivamente de la ciclación de campo se ha de remitir a la bibliografía.

25 Se puede concebir, por ejemplo, también el dispositivo mostrado en la Fig. 6, con el que se puede llevar a cabo asimismo el procedimiento conforme al invento para la hiperpolarización de átomos de litio.

30 La Fig. 7 muestra una ampliación de una sección de detalle tomada a partir de la zona de reacción, en la que el litio hiperpolarizado es oxidado. Según ésta se propone, en el lugar situado por encima de la conducción de aportación del agente de oxidación, prever unas paredes porosas 5, a través de las cuales el agente de oxidación es aportado p.ej. como un líquido altamente concentrado. La pared porosa 5 conduce al dispersamiento fino y al arremolinamiento así como a la formación de una capa de reacción. La pared porosa deja libre, en el centro de la celda para muestras (p.ej. un tubo de zafiro), una abertura, a través de la cual pasan los productos gaseosos y de reacción y se depositan en forma de una sal de litio 8.

35 Igual a como también para los otros ejemplos de realización, los átomos de Li, por oxidación constante e introducción de la mezcla gaseosa en la trampa refrigerante, con p.ej. N_2 o H_2O como agente de refrigeración, se acumulan en un campo magnético $> 0,05 \text{ T}$ como una correspondiente sal de litio para formar unas cantidades relevantes (p.ej. hasta de $5 \cdot 10^{20}$).

40 Para la Fig. 7 se puede concebir el recurso de no aportar en este lugar ningún agente de oxidación, sino H_2CO_3 , o H_3PO_4 o H_4SiO_4 o una solución salina altamente concentrada de los aniones CO_3^{2-} , PO_4^{3-} o SiO_4^{4-} . De esta manera se manifiesta como posible obtener los núcleos de aniones también sin el desvío que pasa por las sales halogenuros de litio. Un condensado eventualmente resultante se puede eliminar por substracción del correspondiente disolvente y se puede usar un cuerpo sólido para la transferencia de la polarización a los núcleos de aniones.

De acuerdo con estas explicaciones, el proceso global puede transcurrir en vez de en una fase gaseosa pura, por lo menos parcialmente en una fase líquida.

Lista de signos de referencia acerca de la Fig. 6

- 45 1 depósito de He
2 válvula
3 corriente gaseosa de ^4He
4 depósito para Rb ($T \sim 200^\circ\text{C}$)
5 corriente gaseosa de Rb y ^4He
50 6 depósito para Li ($T \sim 900^\circ\text{C}$)
7 corriente gaseosa de Li, Rb y ^4He
8 láser polarizado circularmente (línea D_1 de Rb 795 nm)
9 inyección de vapor de agua

- 10 trampa refrigerante
- 11 tubo de cuarzo revestido con Al_2O_3 (zafiro)
- 12 condensado de Li^+ , Rb^+ , H_2O y OH^-
- 13 gas de salida de ^4He , H_2
- 5 14 campo magnético

Lista de signos de referencia acerca de la Fig. 7

- 1 tubo de zafiro o tubo de cuarzo revestido con zafiro
- 10 2 chorro libre de ^4He , N_2 , Rb y Li
- 3 láser polarizado circularmente con luz de la línea D_1 de Rb
- 4 recipiente de reserva con el agente de oxidación gaseoso (p.ej. ^4He , Cl_2) o con un agente de oxidación líquido (p.ej. H_2O)
- 5 pared porosa para la introducción del agente de oxidación
- 15 6 zona de reacción
- 7 productos gaseosos y de reacción p.ej. ^4He , N_2 , RbCl , LiCl y Cl_2
- 8 productos de reacción sólidos depositados, p.ej. RbCl y LiCl
- 9 gas de salida p.ej. ^4He , N_2 y Cl_2
- 10 10 entrada de agua de refrigeración
- 20 11 salida de agua de refrigeración
- 12 válvula
- 13 agente frigorífico, p.ej. N_2 líquido
- 14 imán de Hallbach $\sim 0,4$ T

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la hiperpolarización de átomos de litio en una mezcla gaseosa por bombeo óptico de átomos de un primer tipo de metal alcalino y por intercambio de espines desde el electrón bombeado ópticamente de este metal alcalino al electrón y al núcleo de un átomo de litio en la fase gaseosa de una celda para muestras,
caracterizado por
una oxidación de los átomos de litio para formar iones de Li^+ polarizados en los espines nucleares **por** la adición de un agente de oxidación, acumulándose la correspondiente sal de litio según sea la elección del agente de oxidación.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado porque
la polarización de los espines nucleares de los iones de Li^+ es transferida a un espín nuclear de un anión.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por
un bombeo óptico mediante una luz de láser.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado porque
la mezcla gaseosa, junto al primer tipo de metal alcalino y litio, comprende N_2 y ^4He .
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado porque
la mezcla gaseosa comprende ^3He , siendo polarizado el espín nuclear del gas de ^3He a través de los átomos de Li bombeados ópticamente de manera indirecta.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por
la elección de átomos de Rb, Cs o K como el primer tipo de metal alcalino.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por
una densidad del primer tipo de metal alcalino de desde 10^{11} cm^{-3} hasta 10^{15} cm^{-3} en la celda para muestras.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por
una densidad de los átomos de litio de desde 10^{14} cm^{-3} hasta 10^{18} cm^{-3} en la celda para muestras.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por
una hiperpolarización de átomos de ^6Li o de ^7Li .
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por
una temperatura de $> 500 \text{ }^\circ\text{C}$, en particular de 900 a $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$ en la celda para muestras.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por
una oxidación del átomo de litio hiperpolarizado mediante Cl_2 , J_2 , Br_2 , D_2 , H_2 , H_2O , D_2O o un agente de oxidación orgánico para dar la correspondiente molécula o respectivamente sal de litio.
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11,
caracterizado porque
las moléculas de litio hiperpolarizadas se depositan como cuerpos sólidos o se disuelven en un disolvente.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12,
caracterizado porque
la deposición se efectúa en un campo magnético mayor que $0,05 \text{ T}$.
- 50 14. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por
una acumulación de hasta $5 \cdot 10^{20}$ o más iones de Li^+ hiperpolarizados.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones 2 hasta 14,
caracterizado porque
 el anión comprende ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P u otro núcleo con un período de tiempo de relajación T_1 de 1 min.
- 5 16. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones 2 hasta 15,
caracterizado por
 la elección de CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} o PO_4^{3-} como anión.
- 10 17. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado porque
 los iones de Li^+ hiperpolarizados y los aniones se introducen en un disolvente.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17,
caracterizado porque
 se precipitan los iones de Li^+ y/o los aniones que se encuentran en el disolvente.
- 15 19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18,
caracterizado por
 una precipitación de un cuerpo sólido **por** evaporación del disolvente.
- 20 20. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por
 una polarización cruzada o un procedimiento de ciclación de campo.
- 25 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19,
caracterizado porque
 la polarización de los espines nucleares de los iones de Li^+ en el cuerpo sólido se transfiere a núcleos del anión en el cuerpo sólido.
- 30 22. Dispositivo para la realización de un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones con una celda para muestras,
caracterizado por
 la elección de zafiro o de vidrio cuarzoso revestido con zafiro como material de las paredes internas de la celda para muestras.
23. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 22,
caracterizado por
 al menos dos sistemas de calentamiento, uno para el litio y el otro para el primer metal alcalino.

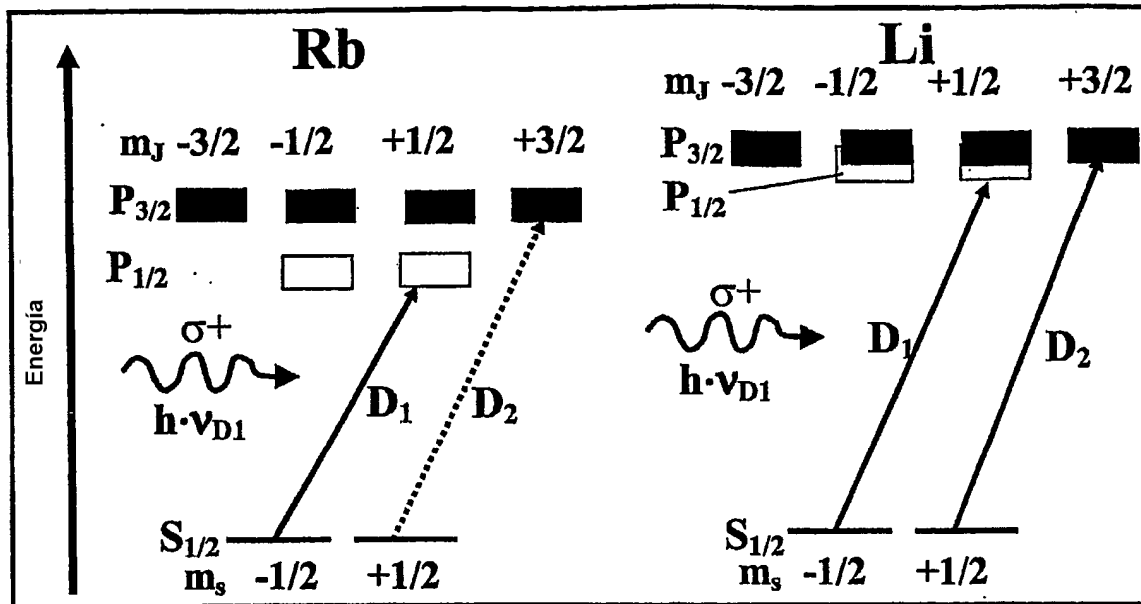


Fig. 1

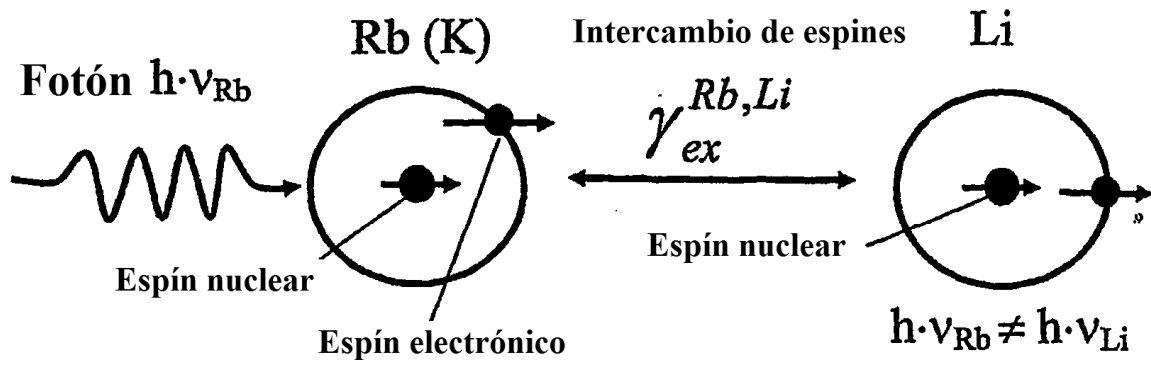


Fig. 2

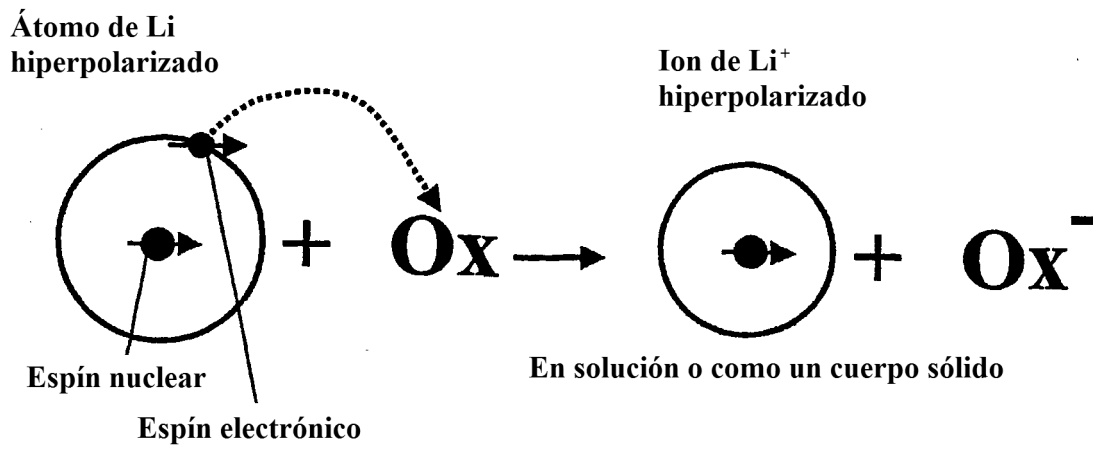


Fig. 3

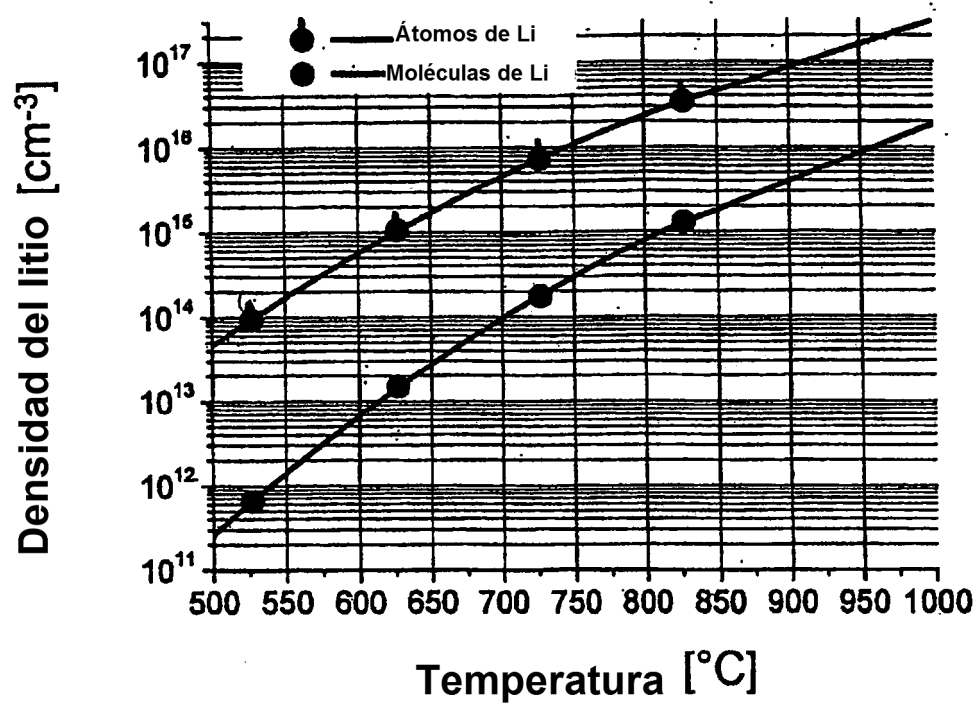


Fig. 4

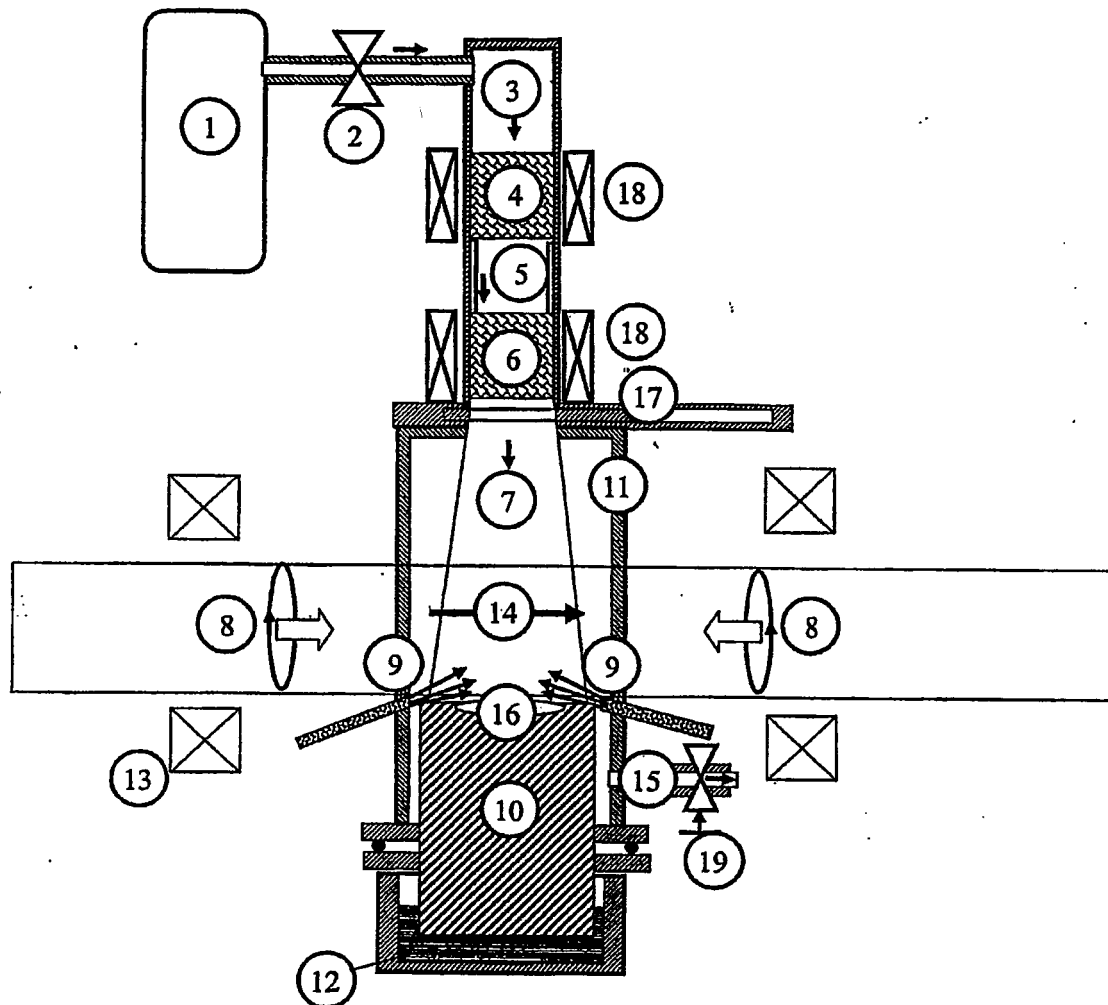


Fig. 5: Representación esquemática de un reactor para la producción de Li^+ hiperpolarizado
 Reacción de los átomos de Li polarizados con el agente de oxidación Ox (Ox = D_2 , H_2 , Cl_2 , etc.)
 y subsiguiente separación de las moléculas de LiO_x . $T_1 > 40$ min para ${}^6\text{LiCl}_2$, o resp. > 1 h para LiD a 0,5 T

Fig. 5

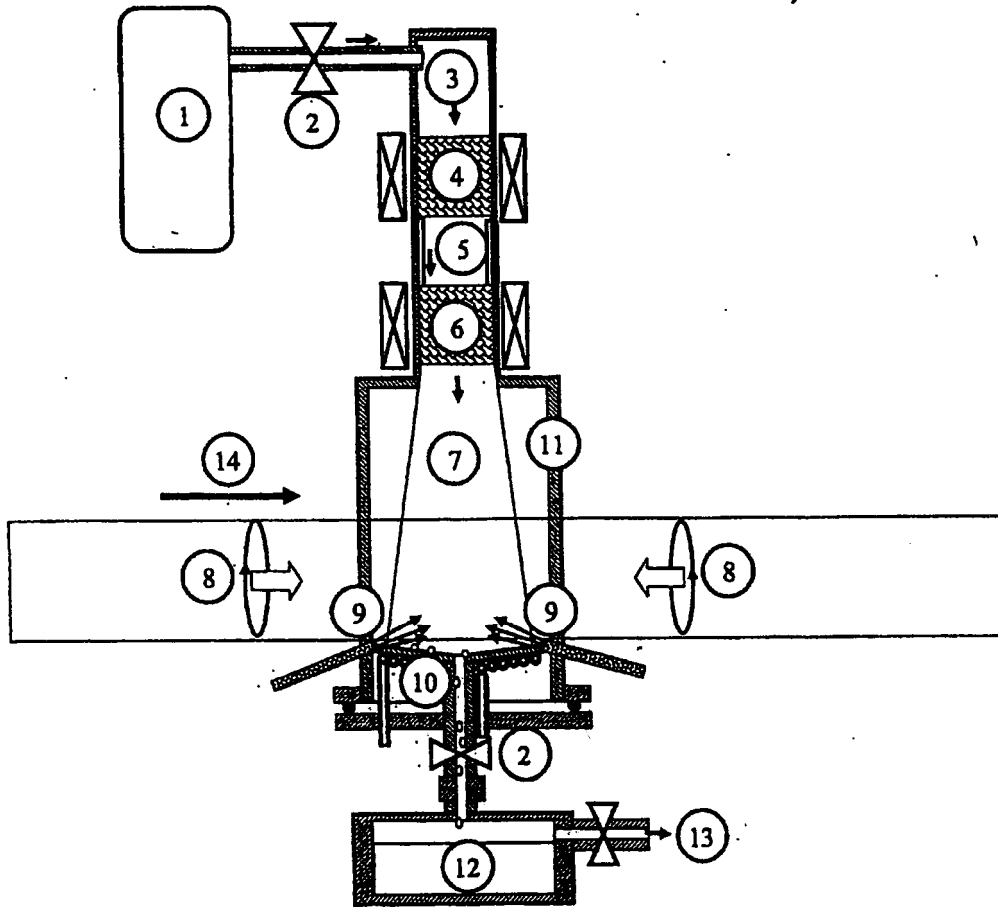


Fig. 6: Representación esquemática de un reactor para la producción de Li^+ hiperpolarizado. Reacción de los átomos de Li polarizados con moléculas de vapor de agua y subsiguiente condensación. $T_1 \sim 11$ min para ${}^6\text{Li}^+$ en H_2O o D_2O .

Fig. 6

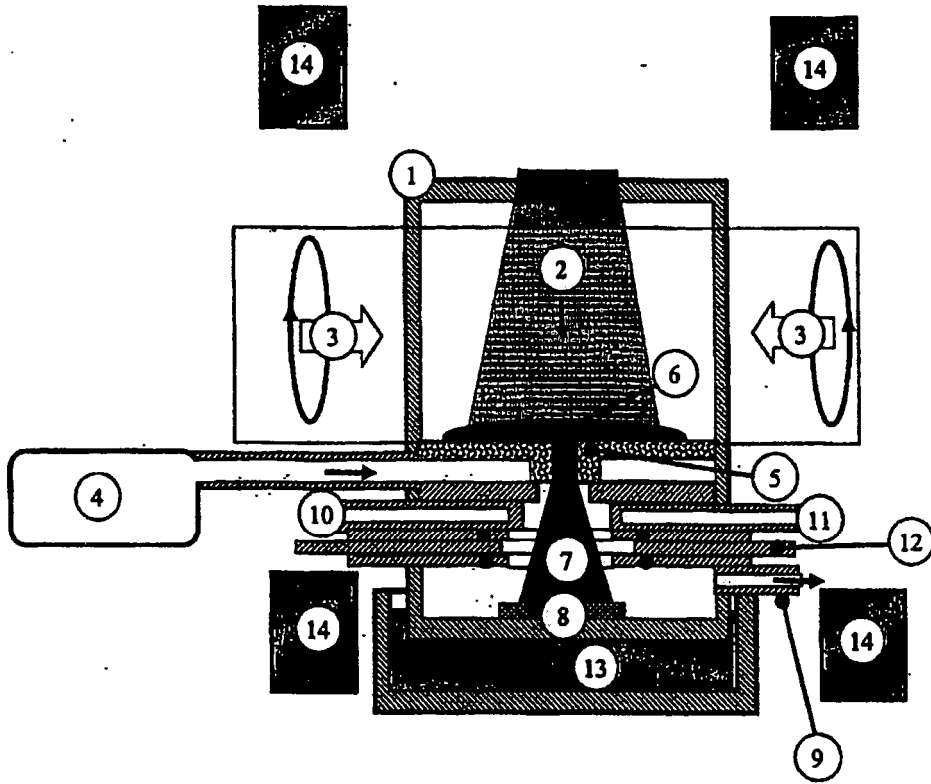


Fig. 7