

$^{87}\text{Rb}$ -NMR Untersuchungen  
an  
Trirubidiumhydrogendisulfat

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Physik der  
Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

Andreas Titze

geb. in Darmstadt

Mainz, 2000

$$\frac{S}{N} \propto \sqrt{\frac{QV}{T}} n_{\text{akku}}$$

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 ISOTOPIEEFFEKT IN TRIALKALIHYDROGENDISULFATEN</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Kontinuierliche Phasenübergänge</b>	<b>3</b>
2.1.1 Statisch kritisches Verhalten	4
2.1.2 Dynamik an Phasenübergängen	6
<b>2.2 Isotopieeffekt in Quantenparaelektrika</b>	<b>8</b>
<b>2.3 Ursachen des Isotopieeffekts</b>	<b>10</b>
<b>2.4 Eigenschaften der Trialkalihydrogendisulfate</b>	<b>13</b>
2.4.1 Struktur der paraelektrischen Phase bei Raumtemperatur	13
2.4.2 Temperaturabhängige strukturelle Änderungen	16
2.4.3 Weitere Eigenschaften	17
2.4.4 Superionische Phase	18
2.4.5 Offene Fragen	18
<b>3. QUADRUPOLGESTÖRTE NMR AN DER ZENTRALLINIE</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Wechselwirkungen von Kernspins</b>	<b>22</b>
3.1.1 Zeemanwechselwirkung	24
3.1.2 Elektrische Kernquadrupolwechselwirkung	24
<b>3.2 Quadrupolgestörte Spektren der Zentrallinie</b>	<b>26</b>
3.2.1 Winkelabhängigkeit der Linienverschiebung	27
3.2.2 Feldgradienten im monoklinen Kristallgitter	27
3.2.3 Spektren von Kristallpulvern	28
3.2.4 Spektren bei Strukturänderung	29
3.2.5 Linienbreiten	30
<b>3.3 Zeitentwicklung von Zuständen</b>	<b>31</b>
3.3.1 Wechselwirkungsbild und rotierendes Koordinatensystem	32
3.3.2 Beispiele: Einfluß zeitlich konstanter Wechselwirkungen	34
3.3.3 Einstrahlung von Hochfrequenzpulsen	35
3.3.4 Zeitentwicklung bei selektiver Anregung der Zentrallinie	36
<b>3.4 Relaxation von Kernspins</b>	<b>39</b>
3.4.1 Relaxation von Populationen	39
3.4.2 Quadrupolare longitudinale Relaxation für $I = 3/2$	40
3.4.3 Longitudinale Kernspinrelaxation am Phasenübergang	43
3.4.4 Weitere Ursachen für longitudinale Relaxation	45
3.4.5 Transversale Relaxation	47

<b>4. MESSAUFBAUTEN UND AUSWERTEVERFAHREN</b>	<b>49</b>
<hr/>	
<b>4.1 Das NMR-Spektrometer</b>	<b>49</b>
<b>4.2 Auswertung von Spektren</b>	<b>50</b>
4.2.1 Fouriertransformation und Phasenfehler	50
4.2.2 Bestimmung des EFG aus winkelabhängigen Spektren	53
<b>4.3. Messung der multiexponentiellen Relaxation</b>	<b>54</b>
4.3.1 Gedehnt- und bi- exponentielle Relaxation	54
4.3.2 Selektive Anregung	55
<b>4.4 Zweikreisgoniometer und Polariskop</b>	<b>56</b>
<b>4.5 Dielektrische Messungen</b>	<b>57</b>
<b>5. PROBENHERSTELLUNG UND -CHARAKTERISIERUNG</b>	<b>59</b>
<hr/>	
<b>5.1 Probenherstellung</b>	<b>59</b>
<b>5.2 Phasendiagramm</b>	<b>60</b>
<b>5.3 Strukturelle Charakterisierung</b>	<b>61</b>
5.3.1 Röntgenstreuung	61
5.3.2 Flächenbestimmung	63
<b>6. ERGEBNISSE DER NMR-MESSUNGEN</b>	<b>65</b>
<hr/>	
<b>6.1 Spektren</b>	<b>65</b>
6.1.1 Elektrische Feldgradienten der paraelektrischen Phase	65
6.1.2 Der antiferroelektrische Phasenübergang in $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$	72
6.1.3 Struktur der antiferroelektrischen Phase	74
6.1.4 Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplung	80
6.1.5 Simulation von Feldgradienten	85
6.1.6 Spektren der superionischen Phase	86
<b>6.2 Longitudinale Relaxation der Gesamtmagnetisierung</b>	<b>88</b>
6.2.1 Longitudinale Relaxation verschiedener Kerne	88
6.2.2 Relaxation von $^{87}\text{Rb}$ an den Phasenübergängen	90
6.2.3 Zeitskala der Fluktuationen bei $T_N$	91
6.2.4 Temperaturabhängigkeit der $^{87}\text{Rb}$ -Relaxation	92
6.2.5 Verteilung von Relaxationszeiten bei $T_N$	94
<b>6.3 Spektral aufgelöste Kernspinrelaxation in <math>\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2</math></b>	<b>96</b>
6.3.1 Biexponentielle Relaxation von Populationen	96
6.3.2 Relaxationsraten am Phasenübergang	98
6.3.3 Winkelabhängige Relaxation	100
6.3.4 Temperaturabhängigkeit des Ratenverhältnisses	102
<b>6.4 Transversale Relaxation und Linienbreiten</b>	<b>103</b>

<b>7. DISKUSSION DER ERGEBNISSE</b>	<b>107</b>
<hr/>	
7.1 $^{87}\text{Rb}$ -NMR	107
7.2 Kristallzucht und Charakterisierung	108
7.3 Kristallstruktur und lokale Symmetrien	109
7.3.1 Paraelektrische Phase	109
7.3.2 Antiferroelektrische Phase	111
7.4 Kernspinrelaxation	112
7.4.1 Relaxation durch Gitterschwingungen	112
7.4.2 Relaxation am antiferroelektrischen Phasenübergang	113
7.5 Kritisches Verhalten bei $T_N$ im deuterierten Kristall	114
7.6 Isotopieeffekt	115
<b>8. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>117</b>
<b>ANHANG</b>	<b>121</b>
<hr/>	
A.1 Definition der Achsensysteme	121
A.2 Multiexponentielle Relaxation bei $I = 3/2$	121
A.3 Parametrisierung von Winkelabhängigkeiten	122
A.4 Bestimmung von EFG aus winkelabhängigen Spektren	124
A.4.1 Einachsendrehung und Symmetrien	125
A.4.2 Fourierkomponentenanalyse bei drei Drehachsen	125
A.4.3 Fit bei Drehung um drei senkrechte Achsen	126
A.4.4 Dreiachsendrehung: Fit mehrerer EFG	127
A.5 Einfluß von Magnetfeldinhomogenitäten	128
A.6 Apparative Details	129
A.6.1 Halterung der Probe	129
A.6.2 Modifikation des Kernspinsystems (Sendeleitung)	131
A.6.3 Signaldetektion	135
A.6.4 Die Temperatursteuerung /-messung	137
A.6.5 Magnetfeld und resultierende Larmorfrequenzen	139
A.6.6 Die Meßablaufsteuerung	139
A.6.7 Implementierung von Auswertprogrammen	139
A.7 Charakterisierung der Kristallflächen	141
A.8 Auswertung winkelabhängiger Messungen bei 300 K	143
A.8.1 Durchführung der Messung	143
A.8.2 EFG-Tensoren im Achsensystem des Goniometerkopfes	144
A.8.3 Larmorfrequenz und anisotrope chemische Verschiebung	145
A.8.4 Bestimmung der Eigenvektoren im Kristallachsensystem	146
A.9 EFG bei 78,1K	149
<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>151</b>
<b>VERZEICHNIS DER TABELLEN UND ABBILDUNGEN</b>	<b>157</b>
<hr/>	



# 1. Einleitung

Kristalle mit speziellen elektrischen Eigenschaften sind Gegenstand intensiver Forschung in der Materialwissenschaft. Aktuelle Beispiele sind ferroelektrische Materialien, die für Sensoren und Speichermedien von Interesse sind. Protonenleiter bilden einen Untersuchungsschwerpunkt im Hinblick auf Anwendungen für Batterien und Wasserstoffspeicher. Häufig treten diese unterschiedlichen Eigenschaften d.h. Ferroelektrizität und Protonenleitfähigkeit im gleichen Material in verschiedenen Phasen auf. Übergänge zwischen diesen verschiedenen Phasen lassen sich durch Variation externer Parameter wie Temperatur und Druck einstellen oder durch Änderungen in der Zusammensetzung der Kristalle modifizieren.

Das in dieser Arbeit untersuchte Trirubidiumhydrogendisulfat  $\text{Rb}_3\text{D}_x\text{H}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$  (TRbHS) zeigt bei tiefen Temperaturen sowohl eine elektrische Ordnung als auch bei hohen Temperaturen Ionenleitung von Wasserstoffkernen. Außerdem wird eine stark ausgeprägte Abhängigkeit des antiferroelektrischen Phasenübergangs von der Konzentration der Deuteronen festgestellt.

Solch ein Isotopieeffekt ist seit über dreißig Jahren in  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  (KDP) bekannt. Dort ändert sich die Phasenübergangstemperatur durch vollständige Isotopensubstitution um 107 K. Ähnliche Effekte wurden indessen in einer Vielzahl weiterer Substanzen mit Wasserstoffbrücken gefunden. Ein besonders prominentes Beispiel stellt Eis dar. Während die Schmelztemperatur von Eis um weniger als 1 K vom Wasserstoffisotop abhängt, kann durch Variation der Deuteronen- bzw. Protonenkonzentration der Phasenübergang vom paraelektrischen Eis VII zum antiferroelektrischen Eis VIII um bis zu 120 K verschoben werden. Dazu sind allerdings sehr hohe Drücke (bis zu 70 GPa) erforderlich.

Bei diesem Isotopieeffekt spielt vermutlich die Konkurrenz von Ordnungstendenzen und (quantenmechanischen) Tunnelmoden eine entscheidende Rolle. Die Tunnelmoden unterdrücken demnach die Ordnung und stabilisieren die paraelektrische Phase. Diese Substanzen werden deshalb als "Quantenparaelektrika" bezeichnet.

Es gibt aber auch zahlreiche Hinweise darauf, daß daneben sowohl die Wechselwirkung der Protonen der Wasserstoffbrücken untereinander als auch die Kopplung an das restliche Gitter den Isotopieeffekt beeinflusst. Als Modellsubstanz zur Klärung des Isotopieeffekts dient zum einen Eis. Hier sind alle Atome immer Bestandteil einer Wasserstoffbrücke.

Zum anderen eignen sich Kristalle, bei denen die Wasserstoffbrücken weit voneinander getrennt sind. Dies ist z.B. bei den Trialkalihydrogendisulfaten und -selenaten (TMHX) mit der Strukturformel  $\text{M}_3\text{H}_{1-x}\text{D}_x(\text{XO}_4)_2$  ( $\text{M} = \{\text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}\}$ ,  $\text{X} = \{\text{S}, \text{Se}\}$ ) der Fall. Bei einigen protonierten Kristallen ist der Phasenübergang vollständig unterdrückt.

Speziell für  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  findet man eine protonenleitende Phase oberhalb von  $T_{\text{SI}} = 450$  K, während bei Normaldruck eine antiferroelektrische Phase unterhalb von  $T_{\text{N}} = 71$  K bekannt war. Dabei wurde bisher meist angenommen, daß alle TMHX in einer monoklinen Raumgruppe kristallisieren.

Bei diesen erst seit wenigen Jahren untersuchten Substanzen gibt es noch viele offene Fragen: Die Raumgruppe, sowohl in der paraelektrischen, als auch in der antiferroelektrischen Phase, ist nicht geklärt; Ergebnisse aus Neutronenbeugung deuten auf Abweichungen für die aus Röntgenbeugung ermittelte monokline Raumgruppe. Die kritischen Exponenten des Phasenübergangs sind noch unbekannt. Unterschiede im Ordnungsverhalten der Protonen in der Wasserstoffbrücke und dem restlichem Gitter am Phasenübergang sind nicht untersucht worden. Bisher ist auch nur für wenige Meßgrößen und Eigenschaften die Abhängigkeit von der Konzentration der Deuteronen bekannt.

Für die Aufdeckung lokaler Symmetrien oder zur Detektion der Struktur und der Dynamik komplexer Moleküle und Kristalle bzw. deren Baugruppen, bietet sich Kernspinresonanz

(NMR) an. Dabei kann mit den Kernspins als lokale Sonde die räumliche Anordnung und die Fluktuation der Umgebung untersucht werden. Man braucht den Kristallen keine speziellen Sondenkerne zuzugeben, da alle in den TMHX-Kristallen vorhandenen Kernsorten als Sonde genutzt werden können.

Im Gegensatz zur Röntgen- und Neutronenbeugung, welche das reziproke Gitter abbilden, spielt in der NMR die räumliche Anordnung nächster Nachbarn, also die kurzreichweitige Anordnung, die zentrale Rolle. Durch Messungen an verschiedenen Kernen bzw. verschiedenen Einbaulagen kann man Informationen über lokale Symmetrien und die Dynamik an verschiedenen Positionen in der Elementarzelle erlangen.

Dabei bestimmen die Signalintensität und die longitudinale Spin-Gitter-Relaxationszeit (der Kernspinmagnetisierung zurück ins Gleichgewicht) die Meßzeiten in der NMR. Aus diesem Grund bietet sich insbesondere  $^{87}\text{Rb}$  im Gegensatz zu dem viel häufiger genutzten  $^2\text{H}$  als Sondenkern an. Durch sein großes Kernquadrupolmoment koppelt der Rubidiumkern besonders stark an die Fluktuationen der zweiten Ableitung des elektrischen Potentials, den elektrischen Feldgradienten (EFG). Die Relaxation der Kernspinmagnetisierung erfolgt dadurch in einem experimentell gut zugänglichen Bereich. Gleichzeitig wird durch die große Quadrupolkopplung aber die theoretische Beschreibung der Experimente erschwert.

Im folgenden zweiten Kapitel sind die zur Beschreibung der Phasenübergänge verwendeten Theorien zusammengestellt, die Fülle der Kristalle mit Isotopieeffekt aufgezeigt und die zur Beschreibung verwendeten Modelle skizziert. Danach werden einige Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Trirubidiumhydrogendisulfate dargelegt.

Anschließend wird im dritten Kapitel auf die zum Verständnis der Meßergebnisse (an Spins mit  $I = 3/2$  und gleichzeitig großer Quadrupolkopplung) notwendigen NMR-Grundlagen eingegangen.

Für die Messungen mußte die Empfindlichkeit der vorhandenen Spektrometer verbessert und neue Auswerteverfahren implementiert werden. Dies wird im vierten Kapitel und im Anhang dokumentiert.

Grundsteine dieser Arbeit waren die von Herrn A. Maiazza (TU Darmstadt) gezüchteten vergleichsweise großen Einkristalle. Das für diese Kristalle neue Zuchtverfahren, die dielektrische Bestimmung des Phasendiagramms und die weiteren zur Charakterisierung durchgeführten Messungen sind im fünften Kapitel beschrieben.

Im sechsten Abschnitt folgt die Darstellung und Interpretation der NMR-Meßergebnisse. Damit lassen sich Aussagen über Struktur und die Bewegung des Gitters treffen. Die Ergebnisse werden im siebten Kapitel mit Theorien und Resultaten anderer Autoren verglichen und anschließend zusammengefaßt.

Im Anhang sind weitere Daten und Details von Theorie und Auswertung dokumentiert.

## 2 Isotopieeffekt in Trialkalihydrogendisulfaten Theorien und Eigenschaften

Deutiertes Trirubidiumhydrogendisulfat geht bei 82 K in eine antiferroelektrisch geordnete Phase über, während der Phasenübergang in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  vollständig unterdrückt ist. Damit gehört  $\text{Rb}_3\text{H}_{1-x}\text{D}_x(\text{SO}_4)_2$  (TRbHS) zu einer großen Klasse von Ionenkristallen mit Wasserstoffbrückenbindungen, bei denen die Übergangstemperatur in eine ferroelektrische oder antiferroelektrische Phase im protonierten Kristall um typischerweise 100 K abgesenkt werden kann und die paraelektrische Phase durch quantenmechanische Effekte stabilisiert wird (Quantenparaelektrikum). In dieser Arbeit werden unter "Quantenparaelektrika" nur solche Ionenkristalle mit Wasserstoffbrückenbindungen verstanden<sup>1</sup>,

- die bei hohen Temperaturen in einer paraelektrischen Phase vorliegen,
- deren perdeuterierte Kristalle bei tieferen Temperaturen in eine elektrisch geordnete Phase übergehen und
- bei denen der Phasenübergang der protonierten Kristalle typischerweise um  $10^2$  K abgesenkt ist.

Im Kap.2.1 werden die zur Beschreibung des Phasenübergangs notwendigen theoretischen Begriffe des statischen und dynamischen kritischen Verhaltens kurz wiedergegeben.

Die unterschiedlichen Typen von Substanzen, die generellen Eigenschaften und die besonders einfachen Modellsysteme werden im zweiten Abschnitt beschrieben.

Seit der Beobachtung, daß die Länge der Wasserstoffbrücke linear mit der Übergangstemperatur verknüpft ist, wird die Ursache des Isotopieeffekts, die vorher durch Tunnelmoden erklärt wurde, wieder neu diskutiert. Dabei werden in unterschiedlicher Gewichtung die Geometrie der Wasserstoffbrücke, die Rolle von Tunnelmoden und die Wechselwirkung der Wasserstoffbrücken untereinander als Ursache angegeben. Einige Modelle werden in Kap.2.3 vorgestellt.

Die Eigenschaften von TMHX-Kristallen – Substanzen an denen sich der Isotopieeffekt besonders gut untersuchen läßt – werden im vierten Unterkapitel beschrieben. Hier vernetzen die Wasserstoffbrücken nur jeweils zwei Sulfattetraeder lokal zu Dimeren und bilden somit "0-dimensionale Netzwerke". Diese Substanzen wurden erst in den letzten zehn Jahren zunehmend untersucht.

Zum Abschluß werden einige offene Fragen diskutiert, für deren Beantwortung diese Arbeit Hinweise liefert.

### 2.1 Kontinuierliche Phasenübergänge

Der Übergang zwischen verschiedenen Phasen ist gekennzeichnet durch einen Sprung der freien Energie oder der Ableitung der freien Energie nach einer thermodynamischen Größe als Funktion der Temperatur. Im folgenden werden nur solche Phasenübergänge betrachtet, bei denen sich die freie Energie am Phasenübergang stetig ändert.

In der Nähe des Phasenübergangs läßt sich, wie im folgenden beschrieben wird, das Anwachsen der statischen und dynamischen Größen mit Potenzgesetzen beschreiben [GK80, HH77, BR91]. Aus deren Kenntnis am Phasenübergang kann auf die Symmetrie der Wechselwirkung geschlossen werden.

---

<sup>1</sup> Auch beispielsweise  $\text{SrTiO}_4$  ist ein Quantenparaelektrikum. Der ferroelektrische Phasenübergang kann bei dieser Substanz durch Substitution von  $^{16}\text{O}$  durch  $^{18}\text{O}$  induziert werden [IWIYSN99]. Solche Kristalle ohne Wasserstoffbrücken werden in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht behandelt.

### 2.1.1 Statisch kritisches Verhalten

Die Phänomene der einsetzenden Ordnung am Phasenübergang lassen sich beschreiben [z.B. GK80], wenn die Gibbssche freie Enthalpie um den Wert der ungeordneten Phase in eine Taylorreihe nach geraden Potenzen eines Ordnungsparameters  $\Phi$  entwickelt wird (Landau-Theorie für Phasenübergänge). Zusätzlich wird die Kopplung an ein konjugiertes Feld  $h$  angenommen.

$$G = (a \Phi^2 + b \Phi^4 + c \Phi^6 + \dots) + h \Phi. \quad (2.1)$$

Liegt kein äußeres Feld  $h$  an, so muß für das Auftreten einer Ordnung ( $\Phi > 0$ ) am Phasenübergang  $a$  bei  $T_N$ <sup>2</sup> das Vorzeichen wechseln; man setzt  $a = a_0(T - T_N)$ . Der Vorfaktor vor der größten auftretenden Potenz muß aus Stabilitätsgründen positiv sein. Ist  $b > 0$ , so spielt für kleine Werte des Ordnungsparameters der Term proportional  $\Phi^6$  keine Rolle, und der Ordnungsparameter nimmt unterhalb  $T_N$  im Gleichgewicht den Wert

$$\Phi = \sqrt{-a/2b} = \sqrt{-a_0/2b} \sqrt{T_N - T} \propto (T_N - T)^\beta, \quad \beta = 1/2 \quad (T < T_N)$$

an. Das Anwachsen des Ordnungsparameters hängt demnach von der normierten Temperaturdifferenz

$$e = \left| \frac{T_N - T}{T_N} \right| \quad (2.2)$$

mit dem statischen kritischen Exponenten  $\beta = 1/2$  ab. Analog wird das Anwachsen der spezifischen Wärme am Phasenübergang als Funktion von  $\varepsilon$  mit dem Exponenten  $\alpha$  und die Zunahme der zum Ordnungsparameter korrespondierenden Suszeptibilität  $\chi$  mit dem Exponenten  $\gamma$  definiert (Tab.1). Die Suszeptibilität  $\chi = d^2G/d^2h$  beschreibt die Änderung des Ordnungsparameters bei Störung durch das konjugierte Feld. Der Vorfaktor der statischen Suszeptibilität ist im Rahmen der Landautheorie unterhalb der Ordnungstemperatur halb so groß wie oberhalb.

$$c_{T > T_N} = (2a_0|T - T_N|)^{-1} \quad c_{T < T_N} = (4a_0|T - T_N|)^{-1} \quad (2.3)$$

Für  $b < 0$  und  $c > 0$  kann (2.1) mehrere lokale Minima besitzen. Dadurch ändert sich der Ordnungsparameter am Phasenübergang nicht mehr stetig (es kommt zu einem diskontinuierlichen Phasenübergang), wodurch Hystereseeffekte beschrieben werden können. Für  $b = 0$  hat man es mit einem trikritischen Punkt, dem Wechsel von einem Phasenübergang erster zu höherer Ordnung, zu tun. Der Ordnungsparameter nimmt im Gleichgewicht den Wert

$$\Phi^4 = a_0(T_N - T)/3c \quad \Rightarrow \quad \beta = 0,25 \quad (T < T_N) \quad (2.4)$$

an.

Dieser Wert des kritischen Exponenten von  $\beta = 0,25$  wird in einer Vielzahl von Kristallen gefunden. Es ist nicht ersichtlich und unverstanden, warum so häufig ein trikritischer Punkt auftritt bzw. wodurch es in all diesen Substanzen zum Verschwinden des Terms proportional zu  $\Phi^4$  kommt [Sc95]. Eine mögliche Erklärung wurde von Ben-Abraham und Nudelman vorgeschlagen [BN99]: Es wird angenommen, daß das Molekularfeld  $B_{in}$  sich nur entlang einer der Gitterachsen ausbilden kann. Ferner wird davon ausgegangen, daß die daran koppelnden Dipole  $m$  sich ebenfalls nur entlang der Gitterachsen ausrichten können. In

---

<sup>2</sup> Meist wird die Temperatur des Phasenübergangs mit  $T_C$  bezeichnet. Da in dieser Arbeit ein antiferroelektrischer Übergang untersucht wird, wird  $T_C$  im folgenden durch die Néeltemperatur  $T_N$  ersetzt.

diesem Fall sind vier der sechs Einstellmöglichkeiten energetisch entartet und die Zustandssumme  $Z$  beträgt:

$$Z = 2 \cosh\left(\frac{\mathbf{m} \mathbf{B}_{\text{in}}}{kT}\right) + 4$$

Aus dieser folgt ein trikritisches Anwachsen der Polarisierung am Phasenübergang (entsprechend  $b = 0$  in (2.1)).

Werden kleine Abweichungen der parallelen Ausrichtungen des Dipols zu den Achsen zugelassen, so werden Exponenten gleich denen der Landau-Theorie mit  $b > 0$  gefunden.

Für Atome, die auf verschiedenen Gitterplätzen eingebaut werden können, läßt sich die Position der Teilchen durch einen Pseudospin beschreiben. Die vom Ort abhängige mikroskopische Wechselwirkung läßt sich dann durch eine Zweiteilchenwechselwirkung von Pseudospins  $\mathbf{s}_i$  mit der Kopplungskonstante  $J_{ij}$  darstellen.

$$H = \sum_{ij} J_{ij} \left( e(\mathbf{s}_i^x \mathbf{s}_j^x + \mathbf{s}_i^y \mathbf{s}_j^y) + f \mathbf{s}_i^z \mathbf{s}_j^z \right) \quad (2.5)$$

Durch entsprechende Wahl der Parameter sind unterschiedliche Symmetrien der Wechselwirkung zugänglich. Für  $e = 0$  erhält man das Ising-Modell, für  $f = 0$  das XY-Modell und für  $e = f$  das Heisenbergmodell. Die Reichweite der Wechselwirkung ist in der Kopplungskonstanten  $J_{ij}$  definiert. Über die Kopplungskonstante  $J_{ij}$  ist zusätzlich implizit spezifiziert, in welcher räumlichen Dimension  $d$  die Spins angeordnet sind. Bei langreichweitigen Wechselwirkungen wie der Coulombwechselwirkung tragen viele Nachbarn zum Potential bei, die Fluktuationen sind kleiner. Speziell in Ferroelektrika werden häufig die Exponenten der Landautheorie [Sc95] gefunden. Vernachlässigt man Fluktuationen vollständig, indem die Wechselwirkung mit den anderen Spins durch den Mittelwert der Wechselwirkung – das Molekularfeld – ersetzt wird, so entspricht dies der phänomenologisch motivierten Landau-Theorie (2.1).

Werden die Fluktuationen dagegen nicht vernachlässigt, so weichen die kritischen Exponenten von den Werten der Landautheorie ab; sie werden abhängig von der Symmetrie, Dimension und Reichweite der Wechselwirkung (2.5). Der Ordnungszustand ist speziell für kleine Abstände korreliert. Das Anwachsen der Ordnung auf der Längenskala  $\xi(\epsilon) \propto \epsilon^{-\nu}$  wird mit dem kritischen Exponenten  $\nu$  beschrieben. Eine Auswahl kritischer Exponenten für verschiedene Universalitätsklassen von Wechselwirkungen ist in Tab.1 wiedergegeben.

Exponent	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu$	$\eta$
Größe	spez. Wärme	Ordnungsparameter	Suszeptibilität	Korrelationslänge	Suszeptibilität
	$c_p \propto \epsilon^\alpha$	$\Phi \propto \epsilon^\beta$	$\chi \propto \epsilon^{-\gamma}$	$\xi \propto \epsilon^{-\nu}$	$\chi \propto k^{-(2-\eta)}$
Landau-Theorie $b > 0$	0	1/2	1	1/2	0
Landau-Theorie $b = 0$	1/2	1/4	1	1/2	0
3d-Ising-Modell	0,11	0,33	1,24	0,63	0,03
3d XY-Modell	-0,01	0,35	1,32	0,67	0,03

Tab.1: Statisch kritische Exponenten für verschiedene Wechselwirkungen [GK80]

Es wird festgestellt, daß die Exponenten voneinander abhängen. Man findet folgende Skalenbeziehungen (die sich aus der Renormierungs-Theorie ableiten lassen), welche die Exponenten miteinander verknüpfen (z.B.):

$$\gamma = (2-\eta) \nu \quad \alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad \alpha = 2 - d\nu \quad (2.6)$$

Dadurch sind nur zwei statische kritische Exponenten unabhängig. Es existiert dadurch ein universelles Verhalten für kontinuierliche Phasenübergänge.

Die dritte Skalenbeziehung impliziert für  $d^k$  (die obere kritische Dimension) des trikritischen Verhaltens  $d^k = 3$ , während sich für die Landautheorie mit  $b > 0$  ansonsten  $d^k = 4$  ergibt. Diese Dimension gibt an, ab welcher Dimension die Fluktuationen vernachlässigt werden können und die Ergebnisse mit denen aus der Molekularfeldnäherung übereinstimmen. Tatsächlich ist im Falle des trikritischen Verhaltens die Landau-Theorie schon in drei Dimensionen korrekt, Fluktuationen tragen nur zu logarithmischen Korrekturen bei [GK80].

## 2.1.2 Dynamik an Phasenübergängen

### 2.1.2.1 Dynamisch kritisches Verhalten

Über das Fluktuations-Dissipations-Theorem sind die Fluktuationen des Ordnungsparameters mit dem Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität verknüpft. Für  $\hbar\omega \ll kT$  ist

$$G_{\Phi}(q, \omega) \propto \frac{2kT}{\gamma} c''(q, \omega). \quad (2.7)$$

$G_{\Phi}(q, \omega)$  ist die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion des Ordnungsparameters.

$$G_{\Phi}(q, \omega) = \int e^{i(\omega t - iqr)} G_{\Phi}(r, t) dr dt \quad G_{\Phi}(r, t) = \langle \Phi(r, t) \Phi(0, 0) \rangle. \quad (2.8)$$

Das universelle Verhalten der Dynamik am Phasenübergang ist komplizierter als das statische Verhalten; selbst bei gleichem statischen Verhalten kann unterschiedliches dynamisches Verhalten auftreten. Zusätzlich zur Symmetrie der Wechselwirkung geht ein, wie der Ordnungsparameter aus einem Nichtgleichgewichtszustand relaxiert und welche Erhaltungsgrößen am Phasenübergang existieren [HH77, GK80]. Im Fall einer rein relaxatorischen Dynamik des Ordnungsparameters ist die dynamische Suszeptibilität als Funktion der Frequenz durch

$$c(k, \omega) = \left( c^{-1}(k, 0) - i \frac{\omega}{\Gamma} \right)^{-1} = \frac{c(k, 0)}{(1 - i\omega\tau)} \quad (2.9)$$

gegeben und ist maximal bei  $\omega = 0$ . Die charakteristische Zeit  $\tau$  entspricht dem Quotienten aus statischer Suszeptibilität  $\chi(k, 0)$  und Dämpfungskonstante  $\Gamma$ .

Dagegen ergibt die dynamische Suszeptibilität für den Fall eines gedämpften oszillatorischen Verhaltens mit Eigenfrequenz  $\omega_k$  und Dämpfung  $\nu_0$ :

$$c(k, \omega) = \frac{c(k, 0)}{1 - (\omega^2 + 2i\nu_0\omega)/\omega_k^2(T)} \quad (2.10)$$

Für Meßfrequenzen  $\omega \ll \omega_k$  entsprechen sich (mit  $\tau = 2\nu_0/\omega_k^2$ ) demnach die Suszeptibilitäten der beiden beschriebenen Modelle.

In der Nomenklatur von Hohenberg und Halperin entsprechen diese beiden Szenarien den Modellen A und C [HH77]. Die charakteristische Frequenz und Korrelationslänge am Phasenübergang skaliert mit dem dynamischen Exponenten  $z$ .

$$\omega_k \propto \xi^{-z}. \quad (2.11)$$

Im Fall A ist  $z \approx 2$ , im Fall C ist  $z = 2 + \alpha/\nu$ . Demnach folgt für die Landau-Theorie mit trikritischem Exponenten ( $b = 0$ )  $z = 3$ , für das 3d-Ising Modell  $z = 2,2$  und für die restlichen in Tab.1 aufgeführten Wechselwirkungen  $z \approx 2$ .

### 2.1.2.2 Mikroskopische Modelle

Die dynamischen Effekte am Phasenübergang werden in Kristallen häufig in einem mikroskopischen Bild der Gitterschwingungen betrachtet und als Ordnungs–Unordnungs– oder als displaziver Übergang charakterisiert.

Beim displaziven Phasenübergang wird eine Gitterschwingung aufgrund von kleineren "weichen" Rückstellkräften verlangsamt. Das Potential mit Einfachminimum wird am Phasenübergang immer flacher, die Schwingungsfrequenz immer kleiner. Der Wellenvektor der weich werdenden und ausfrierenden Gitterschwingung entspricht dem sich beim Übergang ändernden Symmetrieelement. Die Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtslage beschreibt die Ordnung der geordneten Phase und ergibt häufig den Ordnungsparameter. Die Dynamik entspricht dem oszillatorisch gedämpften Verhalten.

Beim Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang sind die Atome statistisch auf mehreren Gitterplätzen verteilt. Die relative Besetzung bestimmt die Symmetrieänderung. Oberhalb  $T_N$  sind die Atome gleichverteilt, unterhalb des Phasenübergangs ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für einige Gitterplätze erhöht. Der Ordnungsparameter kann als Abweichung der Besetzung von der Gleichverteilung definiert werden. Am Phasenübergang bilden benachbarte Atome geordnete Bereiche aus, deren Größe bei Annäherung an den Phasenübergang divergiert. Als charakteristische Zeitskala kann die Lebensdauer des Ordnungszustandes angesehen werden. Am Phasenübergang kommt es zu einer makroskopischen Ordnung. Beispielsweise lassen sich so die Protonen im Doppelminimumpotential der Wasserstoffbrücken beschreiben. Die Dynamik ist meist durch relaxatorisches Verhalten gegeben.

### 2.1.2.3 Dynamische Suszeptibilität und Spektraldichte

Wie später im Verlauf der Arbeit gezeigt wird, relaxiert in den untersuchten Kristallen die Magnetisierung der Kernspins von  $^{87}\text{Rb}$  am Phasenübergang durch die Quadrupolwechselwirkung (Kap.3.4). Um aus der longitudinalen Relaxation der Kernspins auf die Fluktuationen des Ordnungsparameters schließen zu können, muß der Zusammenhang zwischen den Fluktuationen der Autokorrelationsfunktion  $G_\Phi(q,\omega)$  des Ordnungsparameters und der Autokorrelationsfunktion des Feldgradienten bzw. zu dessen Fouriertransformierten  $j(\omega)$  ermittelt werden.

Häufig ist es einfacher, zuerst den Zusammenhang zwischen  $G_\Phi(q,\omega)$  und dem aus Neutronenstreuung bekannten dynamischen Strukturfaktor  $S(q,\omega)$  aufzuzeigen und darüber mit  $j(\omega)$  zu verknüpfen. Diese in der NMR verwendete Spektraldichte ergibt sich aus der räumlichen Fluktuation von Ionenladungen und hängt dadurch von  $S(q,\omega)$  ab [EMOZTA99].

$$j(\omega) = \int_{\text{B.Z.}} A(q) J(q, \omega) d^3q \qquad J(q, \omega) = S(q, \omega) / S(q, 0)$$

Meist ist in Kristallen die Spektraldichte bei der Larmorfrequenz ( $\omega \approx 10^8$  Hz) so klein, daß nur einzelne Bewegungsprozesse die Relaxation dominieren. Schematische Spektraldichten sind in Abb.2.1 skizziert. Prinzipiell kann daher durch Messungen bei verschiedenen Frequenzen zwischen einem displaziven und einem Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang unterschieden werden.

Oftmals liegt das Verhalten zwischen diesen beiden Extremen. Es wird eine Koexistenz von weicher Gittermode (Softmode) und einer scharfen quasielastischen Linie bei  $\omega \approx 0$  (Central Peak) gefunden. Es wird dann davon ausgegangen, daß es eine Kopplung der weichen Schwingung an einen weiteren dynamischen Freiheitsgrad gibt, der einige Größenordnungen langsamer ist. Dies können Domänenwände oder Fehlstellen sein [z.B. Da82, HH77].

Die Schwingungsfrequenzen sind mit der NMR, die besonders empfindlich auf einer Frequenzskala von  $10^8$  Hz ist, häufig gut detektierbar.

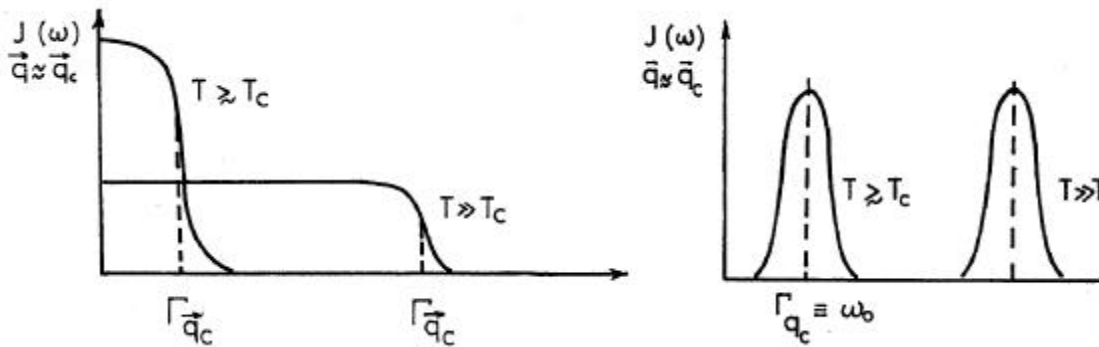


Abb.2.1: Spektraldichten am Phasenübergang.

Auf der linken Seite ist die eines Ordnungs-Unordnungsübergangs, rechts die eines displaziven Übergangs skizziert [aus BR91].

## 2.2 Isotopieeffekt in Quantenparaelektrika

Der von der Deuteronenkonzentration abhängige Isotopieeffekt der Phasenübergangstemperatur tritt insbesondere in Ionenkristallen aus Alkalimetallen und Sulfat-, Selenat-, Phosphat- oder Arsenattetraedern auf, wobei die Tetraederecken durch Wasserstoffbrücken verbunden sind.

Bekannteste Vertreter dieser Substanzklasse sind  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  (KDP) und andere isomorphe Kristalle [BZ87]. Hierbei ist jede Ecke eines  $PO_4$ -Tetraeders mit den vier benachbarten Tetraedern jeweils durch eine Wasserstoffbrücke verbunden. Dadurch sind die Wasserstoffbrücken dreidimensional vernetzt. In den Wasserstoffbrücken ist für die Wasserstoffkerne ein Doppelminimumpotential realisiert. In der paraelektrischen Phase wird von einem im zeitlichen Mittel symmetrischen Potential ausgegangen. Es besteht für die Kerne die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in beiden Minima (Unordnung). In der elektrisch geordneten Phase ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf einer Seite erhöht, und es kommt zu einer Ordnung der Kerne in den Wasserstoffbrücken. Am Phasenübergang liegt eine Koexistenz von paraelektrischen und ferroelektrischen Phasen vor und demnach ein diskontinuierlicher Phasenübergang. Durch Anlegen eines externen Drucks wird der Phasenübergang kontinuierlich. Bei 2 kbar entsprechen die Exponenten einem trikritisches Verhalten, bei 3,5 kbar werden Exponenten entsprechend der Landau-Theorie (mit  $b > 0$ ) gefunden [WBBS78, Sc87].

Auch Wasser zeigt (bei 62 GPa) einen analogen Isotopieeffekt beim Übergang vom paraelektrischen Eis VII zum antiferroelektrischen Eis VIII [BKNEP97, Mar98]. Hierbei ist jedes Sauerstoffatom im Mittel durch vier Wasserstoffbrückenbindungen mit seinen Nachbarn verbunden. Die Phasenübergangstemperatur hängt neben dem Wasserstoffisotop ebenfalls vom externen Druck ab (s.u.). Meist wurde wegen der mehrdimensionalen Vernetzung der Wasserstoffbrücken von einer starken Beeinflussung der Wasserstoffbrücken untereinander ausgegangen (Ice-Rules (Kap.2.3)). Indessen wurde der Isotopieeffekt auch in Kristallen gefunden, in denen die Wasserstoffbrücken keine langreichweitigen Ketten bilden, sondern nur jeweils zwei Tetraeder zu Dimeren verbinden. Diese Dimere sind durch Lagen von Alkaliatomen voneinander getrennt (ein Vertreter dieser lokal vernetzten Quantenparaelektrika ist Gegenstand dieser Arbeit und wird ausführlich in Kap.2.4 beschrieben). Indessen wurde selbst in organischen Substanzen der Isotopieeffekt festgestellt [MISMT94]. In Tab.2 sind einige typische Substanzen, deren Dimension der räumlichen Vernetzung der Wasserstoffbrücken und die Temperaturen des Phasenübergangs aufgelistet. Der Unterschied der Übergangstemperaturen liegt jeweils in der Größenordnung von 100 K. Der Isotopieeffekt ist demnach in den unterschiedlichsten Substanzen zu finden.

Dimensionalität der Wasserstoffbrücken-netzwerke	Verbindung	Abkürzung	$T_{c(D)}$ (K)	$T_{c(H)}$ (K)	$\Delta T$ (K)	Literatur
3-D	$K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$	KDP	230	123	107	<i>BZ87</i>
	$Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$	RDP	218	147	71	<i>BZ87</i>
	$NH_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$	ADP	242	148	94	<i>BZ87</i>
	$Rb(H_{1-x}D_x)_2AsO_4$	RDA	178	110	68	<i>BZ87</i>
	$Cs(H_{1-x}D_x)_2AsO_4$	CDA	212	143	69	<i>BZ87</i>
	Eis VIII (62GPa)		120	-	-	<i>IM96</i>
2-D	$(H_{1-x}D_x)_2C_4O_4$	H <sub>2</sub> SQ	516	371	145	<i>BZ87</i>
1-D	$Cs(H_{1-x}D_x)_3SO_4$	CDP	267	153	114	<i>IM96</i>
	$Cs(H_{1-x}D_x)_2PO_4$					
0-D	$K_3H_{1-x}D_x(SO_4)_2$	TKHS	84	-		<i>Ge80</i>
	$Rb_3H_{1-x}D_x(SO_4)_2$	TRbHS	71	-		<i>Ge80</i>
	$Rb_3H_{1-x}D_x(SeO_4)_2$	TRbHSe	92	-	-	<i>Ge80</i>
	5-bromo-9-hydroxyphenalenon		33.9	-	-	<i>BKNEP97</i>

Tab.2: Beispiele von Kristallen mit Wasserstoffbrücken und Isotopieeffekt.

Phasenübergangstemperaturen entsprechend den angegebenen Übersichtsartikeln

Die Bestimmung der Temperatur des Phasenübergangs und somit des Isotopieeffekts läßt sich einfach mittels dielektrischer Spektroskopie durch das auftretende Maximum in der dielektrischen Konstanten (Kap.5.2) ermitteln. Im allgemeinen wurde keine Frequenzabhängigkeit des Maximums detektiert. Dies deutet darauf hin, daß die Fluktuationen am Phasenübergang noch schnell im GHz-Bereich sind.

Das dielektrische Verhalten ist mit typischen strukturellen Veränderungen verknüpft. Die Orte maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Protonen liegen in der geordneten Phase nicht mehr auf der Verbindungsachse der benachbarten Sauerstoffatome [Ka95]. Gleichzeitig verzerren sich die verbundenen  $XO_4$ -Tetraeder ( $X=\{P, As, S, Se\}$ ). Die lokalen Strukturänderungen lassen sich beispielsweise mit Hilfe von quadrupolar gestörter NMR anhand charakteristischer Linienformänderungen beobachten [Bl79, Bj74]. Generell wird in den Kristallen mit Isotopieeffekt eine vergleichsweise kurze Wasserstoffbrücke mit einem O-O-Abstand ( $R_{OO}$ ) von 240 bis 260 pm gefunden [IGO94].

Aus den genannten Beobachtungen läßt sich folgern, daß der Isotopieeffekt im Zusammenspiel der Dynamik der Protonen in der Wasserstoffbrücke, der Kopplung der Wasserstoffbrücken untereinander (Vernetzungsgrad) und der Kopplung der Wasserstoffbrücke an das restliche Gitter steht. Als Modellsubstanz bietet sich zur Untersuchung einerseits Eis an; hier hat man es nur mit zwei Atomsorten, dafür mit einem hohen Vernetzungsgrad zu tun (jedoch ist der Isotopieeffekt im Labor wegen des hohen Drucks meist nicht zugänglich). Zum anderen sind die TMHX mit ihrer rein lokalen Vernetzung besonders geeignet. Bei ihnen kann der Phasenübergang bei Atmosphärendruck untersucht werden. Die Komplexität wird in diesen Kristallen durch die Kopplung der Wasserstoffbrücken an die umgebenden Ionen erhöht.

## 2.3 Ursachen des Isotopieeffekts

Im folgenden werden theoretische Modelle und Simulationen zur Beschreibung des Isotopieeffekts und deren Schlußfolgerungen aufgezeigt. Im Verlauf dieser Arbeit wird sich herausstellen, daß die detektierte Abhängigkeit dynamischer kritischer Exponenten von der Deuteronenkonzentration nur durch die Arbeiten von A. Bussmann-Holder (s.u., Abb.2.3) qualitativ beschrieben wird. Alle anderen NMR-Meßergebnisse an TMHX (auch die von anderen Arbeitsgruppen, die scheinbar einzelne Modelle bestätigten) lassen sich durch Interpretation der in Kap.2.4 aufgezeigten Struktur erklären und lassen ansonsten keine Rückschlüsse auf die Gültigkeit der im folgenden vorgestellten Modelle zu (Kap.7).

### Ice-rules und transversales Isingmodell

Der Isotopieeffekt wurde in der Vergangenheit hauptsächlich an den zu KDP isomorphen Kristallen untersucht. Dabei spielt durch die dreidimensionale Vernetzung der Wasserstoffbrücken die Kopplung zwischen den vier Wasserstoffbrücken an jedem Tetraeder eine besondere Rolle. Der Wasserstoffkern kann im Doppelminimumpotential jeweils dem näher gelegenen Tetraeder zugeordnet werden. In dem von Slater vorgeschlagenen Modell der "ice-rules" wird berücksichtigt, daß eine Tetraederkonfiguration mit genau zwei besetzten Ecken energetisch am günstigsten ist [Sl40, BZ74, Sc87]. Es kommt also zu kollektiven Bewegungen dadurch, daß die energetisch ungünstigeren Konfigurationen mit mehr oder weniger besetzten Ecken vermieden werden. Viele experimentelle Befunde lassen sich damit gut beschreiben.

Jedoch wird in den Quanten-Monte-Carlo-Simulationen am Eis eine makroskopisch große Anzahl dieser energetisch ungünstigen Konfigurationen gefunden und auch in den 0-dimensionalen Netzwerken können die "ice-rules" keine Rolle spielen, da die Wasserstoffbrücken weit voneinander getrennt sind.

Häufig wird die Wechselwirkung der Protonen auf ein transversales Isingmodell

$$H = -\sum_i \Omega_i \mathbf{s}_i^x - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{s}_i^z \mathbf{s}_j^z \quad (2.12)$$

abgebildet [BZ74]. Die Spinvariable  $\sigma$  repräsentiert die Position des Wasserstoffkerns im Doppelminimumpotential. Neben der Kopplung  $J_{ij}$  untereinander werden durch  $\Omega_i$  lokale Tunnelmoden der Protonen beschrieben. Die unterschiedlichen Massen von Deuteronen und Protonen gehen in die Tunnelfrequenz  $\Omega_i$  ein. In den teildeutierten Substanzen wird  $\Omega_i$  je nach Konzentration statistisch verteilt.

Aus einem erweiterten Modell, welches die Kopplung an optische Phononen berücksichtigt, wurde geschlossen, daß bei der Annäherung an den Phasenübergang der über  $J_{ij}$  gekoppelten Protonen eine der optischen Gitterschwingungen weich wird und ausfriert [Ko68]. Es kommt zu einer Kopplung zwischen dem Phasenübergang der gekoppelten Wasserstoffatome (Ordnungs-Unordnungs-Übergang) und einem Phasenübergang des restlichen Kristallgitters (displaziver Übergang).

### Geometrischer Isotopieeffekt

Durch Arbeiten von Ichikawa und Mitarbeitern werden die Tunnelmoden als Ursache und dadurch die Gültigkeit des transversalen Isingmodells zur Beschreibung des Isotopieeffekts in Frage gestellt [Ic81, IGO93]. Es wurde die Länge der Wasserstoffbrückenbindung  $R_{00}$  am Phasenübergang für unterschiedliche Substanzen untersucht. Sie fanden einen linearen Zusammenhang  $R_{00}(T_c)$  zwischen der Länge der Wasserstoffbrückenbindung und der Phasenübergangstemperatur für jeweils isomorphe Kristalle. Die Übergangstemperatur würde demnach nur durch die Geometrie der Bindung und nicht durch die Masse des Isotops bestimmt. Dieser Effekt wird als *geometrischer Isotopieeffekt* bezeichnet. Wird beim

Abkühlen  $R_{OO}$  kleiner als  $R_{OO}(T_c)$ , so kommt es zur Ordnung der Wasserstoffkerne in der Bindung.

Der kritische Bindungsabstand (bei welchem der Phasenübergang stattfindet) der Sauerstoffatome in Eis (Abb.2.2) gleicht dem in den ebenfalls 3-d-vernetzten zu KDP isomorphen Kristallen [IGO93]. In den "0-dimensionalen" Netzwerkbildnern dagegen ist dieser ca. 5% größer. Die stärkere Kopplung der Protonen untereinander verkürzt demnach den kritischen Bindungsabstand.

Aus Ergebnissen elastischer Neutronenbeugung wurde gefolgert, daß in KDP die Phasenübergangstemperatur bei verschiedenen Drücken nicht nur von der Bindungslänge, sondern auch vom Wasserstoffisotop abhängt und dadurch der Isotopieeffekt nicht nur durch den Ubbelohdeeffekt (dieser beschreibt die Längenänderung der Wasserstoffbrücke durch Deuterierung) verursacht wird [Ne88].

Auf jeden Fall muß eine Kopplung zwischen den Wasserstoffbrücken existieren, weil es keine Anzeichen dafür gibt, daß in teildeuterten Substanzen Protonen und Deuteronen bei verschiedenen Temperaturen ordnen.

### Proton Self-Trapped States

Arbeiten von Ikeda, Yamada und Mitarbeitern greifen die Idee der Kopplung von Tunnelmoden an Phononenmoden als Erklärung des Isotopieeffekts wieder auf [Ya94, YI94, ISY98]. Es wird die Koordinate  $x$  des Wasserstoffatoms in der Bindung linear an eine Phononenmode  $q_k$  gekoppelt.

$$V(x, Q) = -a x^2 + w_1^2 q_k^2 + c x q_k + \dots \quad (2.13)$$

Das Potential wird dadurch asymmetrisch und das absolute Minimum tritt für einen Wellenvektor  $q_k \neq \pm q_k^0$  bei  $x \neq 0$  auf. Dies ist die Grundlage der "Proton Self-Trapped States" (PSTS). Es wird angenommen, daß das jeweilige Minimum durch die Position des Protons stabilisiert wird. Für kleine  $q$  sind die beiden Minima ähnlich tief, ein Übergang zwischen ihnen durch Tunneln ist dann besonders wahrscheinlich, und es kommt zu einer Kopplung von Tunnelmoden und Gitterschwingungen. Die Wasserstoffpotentiale werden demnach durch die Phononen moduliert. Dadurch werden Inversionszentren am Ort der Wasserstoffbrücke (falls vorhanden) auf der Zeitskala der Phononenfrequenz aufgehoben.

Diese Theorie paßt gut zu Daten aus inkohärenter Neutronenstreuung an KDP und schien auch durch  $^{87}\text{Rb}$ -NMR Messungen an TRbHS gestützt zu werden. Letztere zeigten sowohl Abweichungen von typischen Spektren und ein Minimum in der Relaxationszeit von Deuteronen am Phasenübergang. Beides wurde bisher als Hinweis auf die Brechung des Inversionszentrums auf der NMR-Zeitskala gedeutet (Kap.7).

Demgegenüber scheinen inelastische Neutronenstreuuntersuchungen an Pulverproben klare Hinweise auf ein quasi symmetrisches Doppelminimumpotential zu zeigen und darauf, daß keine Kopplung zwischen Phononen und Tunnelmoden existiert [FLTK91].

### Quanten-Monte-Carlo-Simulationen an Eis

Hinweise auf Tunnelmoden als Ursache des Isotopieeffekts ergeben sich aus Quanten-Monte-Carlo-Simulationen an Eis [Be96, BMP98, Mar98]. Untersucht wurde die Häufigkeit der Abstände von Wasserstoff und Sauerstoff in Abhängigkeit von  $R_{OO}$  bei vorgegebenem Probenvolumen (Druck). In gewissen Parameterbereichen werden signifikante Unterschiede zwischen klassisch (Deuteronen) und quantenmechanisch gerechneten Teilchen (Protonen) festgestellt (Abb.2.2). Die aufgetragenen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zeigen also den Isotopieeffekt zwischen dem delokalisierten Zustand der Protonen und lokalisierten Zustand der Deuteronen bei gleichem vorgegebenem Probenvolumen.

Der auftretende Protonentransfer zwischen den beiden Positionen in der Wasserstoffbrücke kann sowohl mit Tunnelmoden und thermisch aktiviertem Hüpfen als auch mit adiabatischem Protonentransfer identifiziert werden. Letzteres entspricht dem Protonentransfer (durch einen Übergangszustand mit verschwindender Potentialbarriere) durch sich sehr nahe kommende Sauerstoffatome.

In der paraelektrischen Phase steigt mit größerem Abstand von der geordneten Phase die Zahl der ionischen Defekte (Sauerstoffe mit nicht genau zwei benachbarten Protonen) an. Dies bedeutet, daß in der paraelektrischen Phase keine kooperative Dynamik der Protonen in den Wasserstoffbrücken existiert. Ansonsten wären jedem Sauerstoffatom immer genau zwei Wasserstoffatome zugeordnet.

Es zeigt sich zudem, daß nicht nur die Bindungslänge die Phase bestimmt. Beim Abkühlen (bei gleichzeitig abnehmender Bindungslänge) geht bei 65 GPa und 110 K deuteriertes Eis VII (paraelektrisch) in das antiferroelektrisch geordnete Eis VIII über. Erhöht man bei konstanter Temperatur nun den Druck und verkürzt dadurch den Bindungsabstand weiter, so geht das geordnete Eis VIII wieder in das paraelektrische Eis VII über.

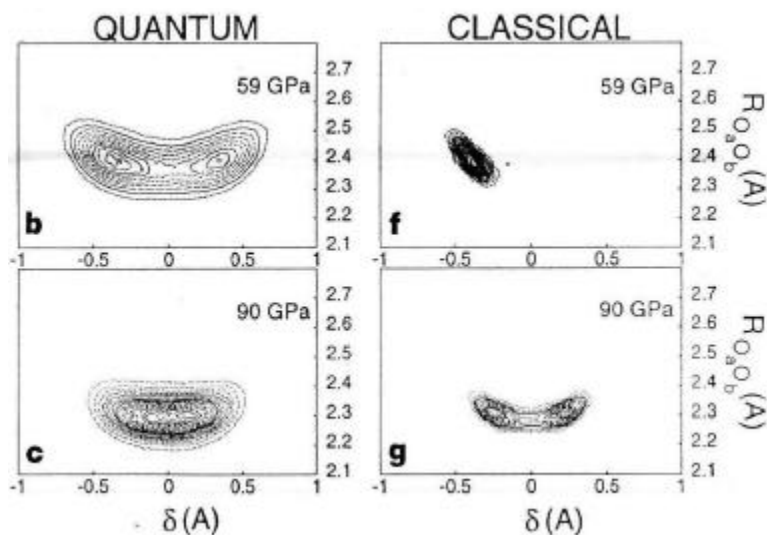


Abb.2.2: Protonenverteilung in der Wasserstoffbrücke [BMP98] Aus Quanten-Monte-Carlo-Simulationen für klassisch und quantenmechanisch behandelte Protonen bei vorgegebenen Probenvolumen, respektive Bindungsabstand.

Entsprechend diesen Berechnungen würde sich der Isotopieeffekt aus dem Wechselspiel von Bindungslänge und dem daraus resultierenden Potential mit der quantenmechanischen Delokalisierung ergeben; es können jedoch keine Aussagen über dynamische Effekte gefolgert werden.

### Kopplung von weicher Gitterschwingung und Tunnelmoden

Arbeiten von A. Bussmann-Holder befassen sich mit dem dynamischen Verhalten am Phasenübergang. Der Isotopieeffekt wird im Bild von Tunnelmoden und weichen Gitterschwingungen in Form eines transversalen Isingmodells (2.12) behandelt. Die Atomrümpfe sind an die Elektronenhülle anharmonisch angekoppelt. Zusätzlich koppelt der Isingspin mit der Kopplungsstärke  $F$  linear an die Auslenkung der Elektronenhülle [Bu99, BH99, BDM99]. Die Kopplungsstärke wird in diesem Modell indirekt durch die Bindungslänge gegeben. Abhängig von den drei Kopplungsstärken ( $F, J, \Omega$ ) wird ein Übergang von kontinuierlichen zu diskontinuierlichen Phasenübergängen gefunden. Durch die Kopplung wird die Dynamik der weichen Gitterschwingung  $\omega$  und der von der Temperatur unabhängigen Tunnelmode  $\Omega$  reskaliert, und beide werden temperaturabhängig (Abb.2.3). Aus diesem Modell werden sowohl Aussagen über den Isotopieeffekt als auch über die dynamischen Eigenschaften der Größen am Phasenübergang abgeleitet und konzentrationsabhängige Änderungen der charakteristischen Frequenzen vorhergesagt.

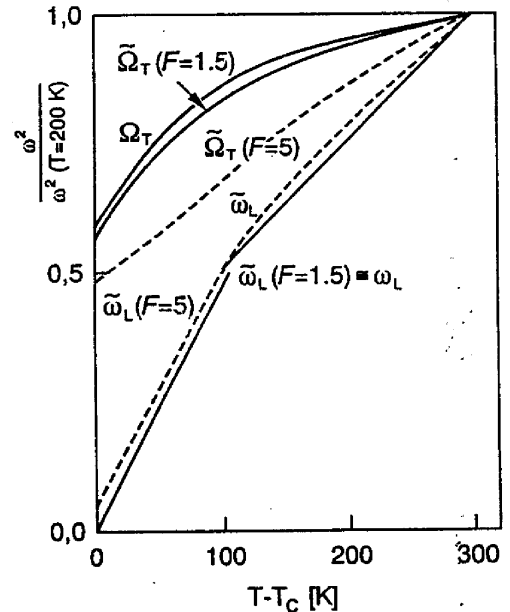
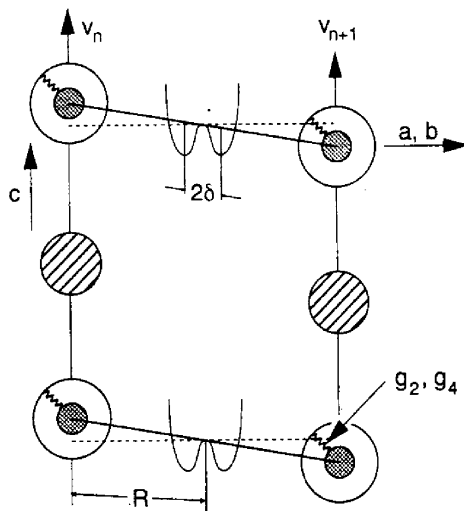


Abb.2.3: Frequenz von Tunnelmode und weicher Gitterschwingung.

Linke Seite: Kopplungsschema von Protonen, Kernen und Atomhülle[BH99].

Rechte Seite: Frequenzen von Tunnelmode und weicher Gitterschwingung für verschiedene Kopplungsstärken mit  $J/W = 15$  [BDM99].

## Weitere Modelle

Neben den aufgezählten Modellen wurde eine Vielzahl weiterer Ansätze zur Klärung der statischen Eigenschaften des Isotopieeffekts vorgeschlagen [Su98, ST95, TM94, TM98]. Sie werden im folgenden nicht betrachtet, weil sie sich nur auf die Konzentrationsabhängigkeit von  $T_N$  beziehen und ihre Annahmen und Folgerungen mittels  $^{87}\text{Rb}$ -NMR nicht zugänglich sind.

## 2.4 Eigenschaften der Trialkalihydrogendisulfate

Drei Eigenschaften zeichnen die TMHX besonders als Modellsubstanzen zur Untersuchung des Isotopieeffekts aus. Zum einen verknüpfen die Wasserstoffbrücken die Sulfattetraeder jeweils nur zu Dimeren und bilden deshalb besonders einfache 0-dimensionale Netzwerke (Abb.2.4), bei denen die Ice-Rules nicht anwendbar sind. Zum anderen existieren auch Verbindungen, bei denen der Phasenübergang im protonierten Kristall vollständig unterdrückt wird. Drittens kristallisieren diese in nahezu isomorphen Strukturen. Dadurch bilden die TMHX eine Kristallklasse, bei der Abstandsabhängigkeiten nicht nur durch äußeren Druck sondern auch durch Änderung der Ionenradien variiert werden können.

Die bekannten strukturellen Eigenschaften werden, da sie für die Interpretation der NMR-Ergebnisse wichtig sind, im folgenden Kapitel ausführlich erläutert. Weitere, für den Vergleich mit den Relaxationsdaten relevante, aus der Literatur bekannte Eigenschaften werden im Anschluß dargelegt.

### 2.4.1 Struktur der paraelektrischen Phase bei Raumtemperatur

Die TMHS gliedern sich in die Gruppe der Metallhydrogensulfate mit  $M_X H_N \text{SO}_4$  ( $X+N = 2$ ) ein, wobei für  $N < 1$  nur lokale Netzwerke vorliegen [KWT96]. Aus Röntgenuntersuchungen an Trialkalihydrogendisulfaten und -selenaten kann geschlossen werden, daß mit Ausnahme der Cäsiumsubstanzen alle Kristalle bei Raumtemperatur in einer monoklinen  $A2/a$  ( $Z = 4$ ) Struktur [IGO94] vorliegen. Die aus der Literatur für TMHX ermittelte Struktur ist in Abb.2.4 dargestellt.

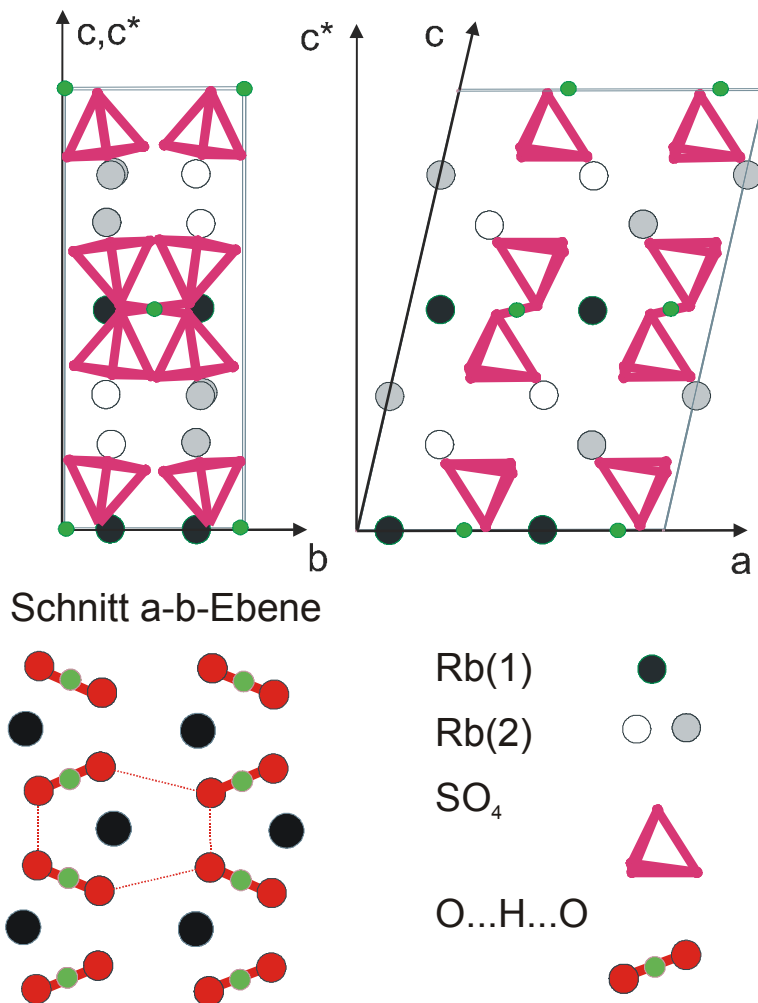


Abb.2.4: Struktur von TRbHS nach [NKWT91].

		O(1-4)	H	S	Rb(1)	Rb(2)	Rb(2')
$R_E$		1,4		1,84	1,48		
$R_B$		0,66		1,04			
Rb(1)	10	2,8-3,2	2 3,0	6 3,7-4,0	6 5,8-5,9	8 4,3-4,6	
	2	3,8	2 5,1	6 6,5-6,8	6 8,1-8,2	18 7,3-7,6	
	12	4,6-4,9	4 7,6-7,8	4 7,1-7,2	10 10,0-10,2		
			6 8,6-8,8				
Rb(2')	9	2,9-3,1	1 3,4	3 3,5-3,6	4 4,3-4,5	3 3,8-3,9	1 3,9
	1	3,5	4 5,2-5,4	4 4,3-4,7	9 7,3-7,6	6 5,7-6,0	2 5,9
	1	4,1	4 6,6-6,9	15 6,6-7,7		6 6,6-7,3	5 6,6-7,3
	12	4,4-5,1	1 7,9			6 8,1-8,2	4 8,1
H			2 5,1				
			2 5,9				
			8 7,8-8,1				

Tab.3: Koordinationszahlen und Abstände zu Nachbaratomen von Rubidium und Protonen. Relativkoordinaten der Atome entsprechend TKHS [NKWTG90], Größe der Elementarzelle entsprechend Kap.5. In der zweiten und dritten Zeile sind die Ionenradien in Edelgas-konfiguration und in kovalenter Bindung angegeben [Ki91]. Zusätzlich zu den Abständen (Å) ist davor die Anzahl der Nachbarn eingetragen. Rb(2') bezeichnet eine Untermenge von magnetisch äquivalenten Einbaulagen von kristallografisch äquivalenten Rb(2)- Einbaulagen.

Protoniertes TRbHS kristallisiert (bei Züchtung mittels langsamen Verdunstens aus wässriger Lösung) bei Raumtemperatur mit den Gitterparametern  $a = 10,149 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,890 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,144 \text{ \AA}$  und  $\beta = 102,55^\circ$  [FFH85], deuterierte Kristalle mit  $a = 10,47 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,09 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,42 \text{ \AA}$  und  $\beta = 102,92^\circ$  [DMJLBK98]<sup>3</sup>.

Charakteristisch für die Struktur sind die Wasserstoffbrücken, die in der ab-Ebene liegen und jeweils zwei Sulfattetraeder lokal zu Dimeren vernetzen. Diese Dimere sind durch Rubidiumatome voneinander getrennt.

Für die Rb-NMR sind insbesondere die Symmetrieeigenschaften der Rubidiumatome von Interesse. Jede Einheitszelle enthält zwölf Rubidiumatome. Jeweils zwei Atome gehen durch (die aus Röntgenstreuung bekannten) Inversionszentren am Ort der Wasserstoffbrücke auseinander hervor. Zwei sind durch die Translation der Flächenzentrierung miteinander verbunden und haben daher die identische Umgebung. Dadurch sind jeweils vier Atome miteinander verknüpft, die zur gleichen Linie im NMR-Spektrum beitragen (Kap.3.2.2).

Zwei der drei Vierergruppen gehen durch eine Gleitspiegelung ineinander über. Diese Vierergruppen Rb(2') und Rb(2'') von kristallografisch äquivalenten Rb(2)-Atomen (Nomenklatur nach [NWKTG91]) bilden eine Doppellage von Rubidiumatomen in der ab-Ebene und trennen die Ebene der Sulfattetraeder in der c-Richtung voneinander. Durch Anlegen eines Magnetfeldes werden aus den kristallografisch äquivalenten Rb(2)-Atomen die magnetisch inäquivalenten Rb(2')- und Rb(2'')-Einbaulagen.

Die anderen gleichzeitig magnetisch und kristallografisch äquivalenten Rubidiumatome Rb(1) liegen in der Ebene der Wasserstoffbrücken. Rb(1) sitzt auf einer zweizähligen Achse mit der speziellen Lage  $x/a = 0$  und  $z/c = 0,75$ .

Der monokline Winkel ist gerade so groß, daß jeweils drei magnetisch inäquivalente Rubidiumatome nahezu senkrecht auf der ab-Ebene übereinander entlang der  $c^*$ -Achse zu liegen kommen. Entsprechend Tab.3 ist aus den Atomabständen und den Edelgasradien ersichtlich, daß diese durch Sauerstoffatome voneinander getrennt sind.

In der Elementarzelle existieren also drei magnetisch inäquivalente Positionen mit je vier Rubidiumatomen. Das Rubidiumatom wird jeweils von zehn Sauerstoffen koordiniert (Tab.3). Die Abstände von den Sauerstoffatomen betragen ca.  $3 \text{ \AA}$ . Die (für die Relaxation der Kernspinmagnetisierung wichtigen (Kap.6.2)) Abstände zu den nächsten Wasserstoffatomen betragen  $3 \text{ \AA}$  bzw.  $5 \text{ \AA}$ .

Desweiteren ist der Abstand der magnetisch äquivalenten Rb-Einbaulagen für Spindiffusion von Interesse. Es existieren für Rb(1) jeweils sechs nächste und übernächste Nachbarn im Abstand von ca.  $6 \text{ \AA}$  bzw.  $8 \text{ \AA}$ . Für Rb(2') sind die Abstände von äquivalenten Rb(2') stärker verteilt.

Die Wasserstoffatome werden durch die Rb(1)-Atome in der ab-Ebene und durch die Rb(2)-Atome in c-Richtung voneinander separiert. In der ab-Ebene hat jedes zur Wasserstoffbrücke gehörende Sauerstoffatom O(4) zwei nächste Nachbarn von O(4)-Sauerstoffatomen (welche wiederum zu einer Wasserstoffbrücke gehören). Die Wasserstoffe sind  $5 \text{ \AA}$  in a-Richtung,  $6 \text{ \AA}$  in b-Richtung und  $8 \text{ \AA}$  in c-Richtung voneinander getrennt.

Unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome bildet sich nahezu die dreizählige  $\overline{R3m}$ -Struktur aus, wie sie in der superionischen Hochtemperaturphase angenommen wird. Die Protonenleitung findet in dieser parallel zur ab-Ebene statt. Dabei ist jedes Sauerstoffatom in der ab-Ebene Eckpunkt von drei Wasserstoffbrücken (dies ist für die Umgebung eines Rubidiumatoms durch gestrichelte Linien angedeutet). Die Wasserstoffbrücken haben im Mittel alle die gleiche Länge und sind statistisch mit einer Wahrscheinlichkeit von ein Drittel mit Protonen besetzt.  $R3m$  entspricht der Struktur von  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ .

<sup>3</sup> Die von [DMJLBK98] bestimmten Gitterkonstanten stimmen sehr gut mit den für TRbHS ermittelten Werten [IGO92] überein.

In der paraelektrischen Phase zeigen insbesondere die Wasserstoffatome und die O(2)-Atome, welche diese binden, Abweichungen von der Lage in der superionischen Phase. Außerdem sind nur ein Drittel der Wasserstoffbrücken der superionischen Phase, welche gegenüber der Hochtemperaturphase verkürzt sind, besetzt. Diese kommen in zwei unterschiedlichen Orientierungen vor, welche jeweils 5 – 6 Å voneinander getrennt sind (Abb.2.4, unten). Jeweils in der Mitte der Wasserstoffbrücke liegt ein Inversionszentrum. Die Wasserstoffbrücke ist (am Phasenübergang) länger als in den mehrdimensional vernetzten Kristallen (Vgl. Abb.2.2) und beträgt für TMHSe  $R_{OO} = 248,5 - 254,3$  pm [IGO94].

### 2.4.2 Temperaturabhängige strukturelle Änderungen

Aus Röntgenbeugung an TKHS ist bekannt, daß sich in der paraelektrischen Phase das K(1)-Atom relativ um 0,4% in der Elementarzelle verschiebt. Es kommt zu einer Änderung der Gitterlänge von jeweils ca. 1% bei einer Änderung der Temperatur von 273 K bis 4 K [NKWT92]. Im Rahmen der Meßgenauigkeit entspricht die Anordnung der schweren Atome einer A2/a ( $Z = 4$ ) Raumgruppe.

Es gibt Zweifel, ob auch die Positionen der Wasserstoffatome in diese Raumgruppe passen. In Neutronenstreuuntersuchungen an Einkristallen von TRbHSe wurden Reflexe gefunden, die für A2/a verboten sind [GIO98]. Diese Reflexe nehmen in ihrer Intensität mit abnehmender Temperatur und dementsprechend auch die Abweichungen von A2/a zu.

Auch aus  $^2\text{H}$ -NMR Untersuchungen (und dem Auftreten eines Minimums in der Relaxationszeit am Phasenübergang) wird auf das Fehlen der Zentren der Inversionsymmetrie am Ort der Wasserstoffbrücke geschlossen [MAZDB99]. Dies widerspricht allerdings den Interpretationen der hier vorliegenden Arbeit (Kap.7).

Am Phasenübergang in die elektrisch geordnete Phase erhöht sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Proton auf einer Seite der Wasserstoffbrücke, wodurch das Inversionszentrum in der Wasserstoffbrücke verloren geht. Zusätzlich zur Ordnung der Wasserstoffatome kommt es zu einer Verzerrung der Sulfattetraeder. Man hat es mit einer Kopplung von displazivem und Ordnungs-Unordnungs Übergang zu tun [KKY94]. Für die Raumgruppen von TMHX in der Tieftemperaturphase wurde  $R\bar{3}m$ , A2/a, C2/m und P2<sub>1</sub>/m vorgeschlagen [IGO93]. Es ist bisher völlig offen, ob die verschiedenen Trialkalihydrogendisulfate alle in der gleichen Raumgruppe ordnen oder ob die Struktur der geordneten Phase vom Alkaliatom abhängt.

Die Bestimmung der Tieftemperaturstruktur wird dadurch erschwert, daß die Röntgenbeugung die antiferroelektrische Ordnung nur schwer auflösen kann. Für deuteriertes TRbHSe sind bei 25K die Beugungsmuster der geordneten Phase noch gut mit der Raumgruppe A2/a der paraelektrischen Phase beschreibbar [IGO92]. Die Atompositionen wurden bis auf die vierte Stelle ermittelt (die Unsicherheit der Atomabstände betrug ca.  $5 \cdot 10^{-14}$ m). Von Noda und Mitarbeitern wurde durch verfeinerte Untersuchungen eine Verdopplung der b- und c-Achse im deuterierten TRbHSe mit A2 als Raumgruppe vorgeschlagen [NTNMK94], wobei die Abweichung von A2/a ( $Z = 16$ ) nur als sehr gering angenommen wird. Die genauen Atomlagen wurden nicht angegeben und sind immer noch unbekannt.

Für die Selenate wurde der geometrische Isotopieeffekt bestätigt. Die lineare Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Länge der Wasserstoffbrücke läßt sich schreiben als [IGO94]:

$$T_c = 4154 \text{ K/Å} (R_{OO} - 2,495 \text{ Å}). \quad (2.14)$$

Für die Sulfate existieren noch keine ausreichenden Strukturdaten zur Überprüfung der linearen Abhängigkeit, die bisher ermittelten Längen der Wasserstoffbrücke für deuteriertes

und protoniertes TKHS [NK91] entsprechen im Rahmen des Meßfehlers dem linearen Zusammenhang der Selenate.

### 2.4.3 Weitere Eigenschaften

Die Dielektrizitätskonstante in TRbHS steigt mit fallender Temperatur, wie für ein Paraelektrikum zu erwarten, gemäß einem Curie-Weiß-Gesetz an. Am Phasenübergang ist diese dann maximal und nimmt mit zunehmender Ordnung ab [Ge80].

In Wärmekapazitätsmessungen wird am Phasenübergang in  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$  ein Maximum gefunden, woraus auf einen kontinuierlichen Phasenübergang geschlossen werden kann. Die Übergangsentropie in die geordnete Phase beträgt 3 - 4 J/(mol K) [FMSI92]. Der Übergang ist über einen großen Temperaturbereich ausgeschmiert, was auf einen Ordnungs-Unordnungsübergang hindeutet.

Im Tieftemperaturbereich ist die Wärmekapazität des protonierten Kristalls bei ca. 20 K um bis zu 2 J/(mol K) größer als im deuterierten. Die Anomalie kann mit der Wärmekapazitätsformel für Schottkydefekte angenähert werden und wird als Indiz für Tunnelmoden gedeutet [FMSI93]. Die ermittelte mittlere Energieaufspaltung beträgt  $E_r = 52\text{K}$ .

Mit zunehmender Protonenkonzentration wird die Phasenübergangstemperatur und die Stufe in der spezifische Wärme immer weiter abgesenkt [Ge80, Ge92]. Wärmekapazität, dielektrische Eigenschaften und der Sprung in der spezifischen Wärme lassen sich gut mit dem transversalen Isingmodell (2.12) beschreiben [MTNSK93, MTNSK95]. Die aus der Dielektrizitätskonstante ermittelten Tunnelfrequenzen  $\Omega_{\text{H,D}}$  und Kopplung  $J$  sind in Tab.4 wiedergegeben und liegen wiederum in der Größenordnung von  $E_r$ . Die aus Röntgenstreuung ermittelte Debyetemperatur liegt ebenfalls bei einer ähnlichen Temperatur von 95 K in TRbHSe [FMSI93].

	$T_N$ (K)	$x_c$	$\Omega_H$ (K)	$\Omega_D$ (K)	$J$ (K)
TKHS	85	0.34	167	52	95
TRbHS	71 [Ge80]	0.04	167	52	101
TRbHSe	92 [Ge80]	0.22	100	52	83

Tab.4: Parameter des transversalen Isingmodells (2.12) für TMHX [MTNSK95].

Die Übergangstemperaturen sind entsprechen dem Originalzitat [Ge80] angegeben.

Mit  $x_c$  ist die Konzentration angegeben, bei welcher der Phasenübergang unterdrückt wird.

Die Form des Wasserstoffpotentials ist bisher ungeklärt. Die Ergebnisse sind noch widersprüchlich. Aus Ramanmessungen an TKHS wird bei 100 K auf ein Einfachminimumpotential geschlossen [NKWT92], während inelastische Neutronenstreuung an Pulvern in der gleichen Substanz ein asymmetrisches Doppelmuldenpotential mit einer Grundzustandsaufspaltung von 85 K mißt [FLTK91]. Für TRbHS wurde entsprechend 66 K ermittelt. Noda ermittelte aus Röntgenstreudaten als zusätzlichen Unterschied zwischen deuterierten und protonierten TKHS eine höhere Elektronendichte in der Wasserstoffbrückenbindung von 1,2 e für die deuterierten zu 0,7 e in den protonierten Substanzen in der paraelektrischen Phase [NK91].

Aus Ramanuntersuchungen konnte auf unterschiedliche Dynamiken von Protonen und Deuteronen im gleichen Kristall geschlossen werden. Im deuterierten TKHS spalten die zur  $\text{D}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  Schwingung gehörenden Linien auf. Unterhalb des Phasenübergangs werden die Linien der  $\text{SO}_4^{2-}$ - und der  $\text{DSO}_4^-$ -Moden getrennt beobachtbar. Der kritische Exponent der Aufspaltung (identifiziert mit  $\beta$ ) beträgt  $0,25 \pm 0,05$  [KKY93, KKY96]. Aus der Linienbreite

wurde, oberhalb von  $T_N$ , auf eine Korrelationszeit am Phasenübergang von  $10^{-13}$  s geschlossen [KKY94].

In teildeutierten Kristallen können für  $x > 0,4$  die Moden von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{DSO}_4^-$  ebenfalls getrennt beobachtet werden [KKY96]. Die Änderung der Schwingungsfrequenz von  $\text{HSO}_4^-$  ist kontinuierlich unterhalb des Phasenübergangs für alle Konzentrationen. Dagegen ist für alle Konzentrationen die Schwingungsfrequenz von  $\text{DSO}_4^-$  unterhalb des Phasenübergangs gleich der Frequenz im vollständig deutierten Kristall – unabhängig vom Deuterierungsgrad. Am Phasenübergang ist also die Änderung der Frequenzverschiebung von  $\omega(\text{DSO}_4^-)$  diskontinuierlich. Unterschiede zeigen sich zudem in der Temperaturabhängigkeit der ermittelten Korrelationszeit oberhalb des Phasenübergangs.

Zum Teil zeitgleich mit der hier durchgeführten Arbeit wurden auch von anderen Arbeitsgruppen an den gleichen Kristallen NMR-Messungen durchgeführt [ADBS89, DMJLBK98, MTHI99, MAZDB99, MZDSZPB00], die zum einen die hier gegebenen Interpretationen inspirierten und ergänzten, jedoch größtenteils mit den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen in deutlichem Widerspruch stehen. Diese werden in Kap.7 mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen.

### 2.4.4 Superionische Phase

Weil an TMHX neben dem Isotopieeffekt der superionische Phasenübergang häufig im Mittelpunkt von Untersuchungen steht und in dieser Arbeit ebenfalls beobachtet wurde, seien die wichtigsten bekannten Charakteristika kurz zusammengefasst.

Bei 449K geht TRbHSe in eine superionische Phase [BMSLSL95] mit der Raumgruppe  $\bar{R}3m$  (s.o.) über. An TRbHS wurde von möglicherweise sogar drei Phasenübergängen zwischen 329 K und 399 K berichtet [Ic78]. Es kommt am Phasenübergang zu einer Verzehnfachung der dielektrischen Konstante in TKHSe senkrecht zu (001). Endo et al. berichten darin von einer Hysterese von ca. 10 K [EKOM83]. Es bildet sich Protonenleitung in der ab-Ebene aus. Der Diffusionskoeffizient für die Protonen beträgt  $D = 6,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [BCS93]. Die Leitfähigkeit parallel zu (001) steigt von  $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  auf  $0,03 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Der superionische Phasenübergang ist generell für TMHX zu finden [BCS93]. Die  $c^*$ -Achse wird zur dreizähligen  $c$ -Achse. Der Phasenübergang wird getrieben durch eine librative Unordnung der  $\text{XO}_4$ -Tetraeder. Es entstehen dadurch mehr Wasserstoffplätze, auf denen die Protonen wandern können.

### 2.4.5 Offene Fragen

Es bleiben eine Anzahl von Fragen, welche insbesondere in den 0-dimensionalen Netzwerkbildnern noch ungeklärt sind.

Diese betreffen zum einen die Ursache des Phasenübergangs:

- Liegt ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang vor, oder ist der Phasenübergang primär ein displaziver Phasenübergang der schweren Atome und die Ordnung der Wasserstoffe nur ein nachgeordneter Effekt?
- Koppelt der Phasenübergang an einen weiteren langsamen Freiheitsgrad (mit dem gleichzeitigen Auftreten einer quasielastischen Linie), oder läßt er sich alleine durch ein weich werdendes transversal optisches Phonon beschreiben? Wie koppeln diese möglicherweise aneinander?
- Welchen Wert haben die zum Phasenübergang korrespondierenden kritischen Exponenten?

Die Ursache des Isotopieeffekts ist offen:

- Ist Tunneln relevant, oder hat man es mit einem adiabatischen Protonentransfer zu tun? Koppeln möglicherweise Tunnelmoden an weich werdende Phononenmoden?
- Liegt die Ursache des Isotopieeffekts in der unterschiedlichen Dynamik von Protonen und Deuteronen oder ist dies ein der Struktur und der Länge der Wasserstoffbrücke untergeordneter Effekt?
- Inwieweit gibt es konzentrationsabhängig Unterschiede bei dynamischen und statischen Größen?

Auch strukturelle Eigenschaften sind zu klären:

- Gibt es Abweichungen von A2/a schon in der paraelektrischen Phase?
- Wie ändert sich die Struktur in der paraelektrischen Phase und am Phasenübergang?
- Hat die Geometrieänderung nur Auswirkungen auf die Wasserstoffbrücke? Welche Verrückungen erfahren die schweren Atome in der Elementarzelle?

Mittels der  $^{87}\text{Rb}$ -NMR, welche primär sensitiv auf die elektrische Wechselwirkung des Rubidiumkerns mit seinen Nachbarn ist (Kap.3), sollte insbesondere Einblick in die lokale Struktur und in die Bewegung der benachbarten Atome gewonnen werden können.



### 3. Quadrupolgestörte NMR an der Zentrallinie

Ziel war es, mittels NMR Informationen über Phasenübergang, Struktur und Dynamik der TMHX-Kristalle zu erlangen. Mit der NMR können aus der Wechselwirkung von Kernspin ( $I$ ) und Kernquadrupolmoment ( $Q$ ) mit internen und externen Feldern Aussagen über die Umgebung des Kerns getroffen werden. Meist dominiert die Zeemanwechselwirkung ( $H_Z$ ) des magnetischen Moments  $\mu$  des Kernspins mit dem von außen angelegten statischen Magnetfeld  $B_0$ . Die Kernspins werden durch eingestrahlte hochfrequente Wechselfelder ( $H_{RF}$ ) aus dem Gleichgewicht ausgelenkt. Zusätzlich werden die Energieniveaus durch die Abschirmung des Magnetfeldes durch die Elektronen (chemische Verschiebung ( $H_{CS}$ )), die magnetische Dipolwechselwirkung verschiedener Kernspins untereinander ( $H_D$ ) und die Quadrupolwechselwirkung ( $H_Q$ ) des Kernquadrupolmoments mit einem elektrischen Feldgradienten verschoben. Der für diese Arbeit relevante Hamiltonoperator ist gegeben durch:

$$H = H_Z + H_Q + H_{RF} + H_D + H_{CS} \quad (3.1)$$

Die Eigenschaften der in TMHX vorkommenden Kerne mit nicht verschwindendem Kernspin sind in Tab.5 aufgelistet. Prinzipiell ist dadurch die Untersuchung von statischen und dynamischen Eigenschaften mittels NMR an allen Gitterplätzen in der Elementarzelle möglich. Faktisch sind Messungen an Kernen mit geringer natürlicher Häufigkeit oder kleinem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$  (Verhältnis von magnetischen Dipolmoment und Kernspin) auf Grund von einem daraus resultierenden zu kleinen Signal nicht durchführbar. Als weitere

	$I$	Ab (%)	$Q$ ( $10^{-26} e \text{ cm}^2$ )	$\gamma = \mu/I\hbar$ (MHz/T)
$^1\text{H}$	1/2	0-100 <sup>4</sup>	--	42,6
$^2\text{H}$	1	0-100 <sup>4</sup>	0,29	6,5
$^{17}\text{O}$	5/2	4	-2,6	5,7
$^{33}\text{S}$	3/2	0,1	-6,4	3,3
$^{39}\text{K}$	3/2	93	5,4	2,0
$^{41}\text{K}$	3/2	7	6,0	1,1
$^{77}\text{Se}$	1/2	8	--	8,1
$^{85}\text{Rb}$	5/2	72	27,3	4,1
$^{87}\text{Rb}$	3/2	28	13,0	13,9

Einschränkung zeigte sich, daß die Fluktuationen der Kernspinwechselwirkung in TMHX die meisten Kernspins nur vergleichsweise langsam relaxieren lassen. Aus beiden Effekten folgen lange Meßzeiten.

Tab.5: Eigenschaften von Atomkernen Kernspin, Häufigkeit des Isotops, Quadrupolmoment und gyromagnetisches Verhältnis der in TMHX vorkommenden Sondenkerne [Br94].

Als geeigneter Kern stellte sich für die Untersuchungen  $^{87}\text{Rb}$  heraus. Auf Grund der großen Quadrupolwechselwirkung liegen die Relaxationszeiten noch im günstigen Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^2$  Sekunden.

Eine Einführung in die NMR an Kernen mit großer Kernquadrupolkopplung ist bei Freude und Haase [FH93] zu finden. Einige Details der Theorie der longitudinalen Relaxation für  $^{87}\text{Rb}$  wurden in Dissertationen der Arbeitsgruppe Petersson (Saarbrücken) ausgearbeitet [Wa91, De99]. Nicht endgültig quantifiziert ist die Wirkung der selektiven Modifikationen einzelner Übergänge und die Wirkung von Echopulsfolgen [Ma97, BH87<sup>4</sup>]. In diesem Kapitel wird deshalb eine Zusammenstellung der für die NMR an der Zentrallinie benötigten Formeln auf der Basis der jeweils zitierten Literatur gegeben. Die mit Wasserstoff als Sondenkern durchgeführten Meßverfahren sind dagegen in der Literatur vielfach beschrieben [z.B. Ab61, S192, SS94] und werden hier nicht wiederholt.

<sup>4</sup> Abhängig vom jeweiligen Deuterierungsgrad des TRbHS-Kristalls.

Im ersten Teil des Kapitels werden die relevanten Wechselwirkungen und insbesondere die Kernquadrupolwechselwirkung erläutert, und die im weiteren Verlauf der Arbeit benötigten Formeln zusammengetragen. Der zweite Abschnitt behandelt Spektren der Zentrallinie. Dabei wird hergeleitet, was aus der monoklinen Raumstruktur für die Anzahl und was für die Breite der Linien folgt. Anschließend wird auf die Entwicklung des Spinsystems unter zeitlich periodischen Wechselwirkungen eingegangen. Es wird aufgezeigt, daß es auch durch statische Kernquadrupolwechselwirkung zu (transversaler) Relaxation kommen kann. Die longitudinale Relaxation von Kernspinzuständen wird im vierten Teil behandelt. Es werden die Ursachen der multiexponentiellen Relaxation und die zu Grunde liegenden Fluktuationsprozesse dargelegt. Abschließend wird die transversale Relaxation von Kohärenzen der Zentrallinie diskutiert.

Es wird jeweils auf die Repräsentation in irreduzibler und kartesischer Darstellung eingegangen, weil der auf die Zentrallinie wirkende hochfrequente Puls keine einfache Drehung der Zustände bewirkt [SH90], und sich beide Darstellungen zum Verständnis der Effekte separat als nützlich erweisen werden.

### 3.1 Wechselwirkungen von Kernspins

Durch die hadronische Wechselwirkung werden die Kopplung der Spins und der magnetischen Momente der Kernbausteine zu Gesamtspin und Kerndipolmoment für das NMR-Experiment festgelegt [FH99]. Der Quotient aus magnetischen Dipolmoment  $\mu$  und Spin  $I$  ist das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma = \mu / I\hbar$  (Tab.5). Die elektromagnetischen Kernspinwechselwirkungen wirken nur als eine kleine Störung und ändern weder magnetisches Dipolmoment  $\mu$  noch das elektrische Kernquadrupolmoment  $Q$ . Der Grundzustand ist ohne äußere Felder  $2I+1$ -fach energetisch entartet.  $^{87}\text{Rb}$  hat im Grundzustand einen Kernspin von  $I = 3/2$ , die Zustände werden durch den Basissatz der Spineigenfunktionen aufgespannt. Die Eigenzustände werden durch die Quantenzahlen der Energie, des Drehimpulses und der magnetischen Quantenzahl festgelegt und können für das NMR-Experiment durch die magnetische Quantenzahl  $m$  allein charakterisiert werden.

$$|m\rangle \equiv \left| 0, \frac{3}{2}, m \right\rangle = |n, I, m\rangle \quad (3.2)$$

Weil die Spinoperatoren die Erzeugenden der Drehung sind, ist es vorteilhaft, die Operatoren in eine für Drehungen angepaßten Basis darzustellen.

In kartesischen Koordinaten transformiert sich eine  $3 \times 3$  Matrix  $\mathbf{R}$  unter Drehungen durch Multiplikation mit der Eulerschen Drehmatrix  $\mathbf{D}(\alpha\beta\gamma)$ .

$$\mathbf{R}' = \mathbf{D}^{-1}(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{g}) \mathbf{R} \mathbf{D}(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{g}) \quad (3.3)$$

Zerlegt man die Matrix  $\mathbf{R}$  in Einheitsmatrix, spurlose antisymmetrische und spurlose symmetrische Matrix, so bleiben diese unter Drehung im jeweiligen Unterraum von Einheitsmatrix, asymmetrischer und symmetrischer Matrix. Dies ist analog zur Entwicklung einer Ladungsverteilung nach Multipolmomenten von Punktladung ( $I = 0$ , 1 Parameter), Dipol ( $I = 1$ , 3 Parameter) und Quadrupol ( $I = 2$ , 5 Parameter).

Als irreduzible Tensoroperatoren wird die Menge von Operatoren bezeichnet, die sich bei Drehung linear (mit den Wignerschen Drehmatritzen  $D_{mm'}^I$  als Proportionalitätsfaktoren) ineinander transformieren. Dabei ist  $I$  eine Konstante der Drehung [SS94].

$$T_{lm'}(\mathbf{abg}) = \sum_m D_{mm'}^I(\mathbf{abg}) T_{lm}(0) \quad (3.4)$$

Ein skalarer Operator ist ein Tensor nullter Stufe ( $I = 0$ ), ein Vektoroperator ein Tensor erster Stufe ( $I = 1$ ). Der Zusammenhang zwischen Tensoroperatoren erster Stufe  $T_{1m}$  und Vektoroperatoren  $W$  in irreduzibler und kartesischer Darstellung (Index:  $x, y, z$ ) ist:

$$T_{10} = W_0 = W_z \quad T_{1\pm 1} = W_{\pm 1} = \mp \frac{W_x \pm iW_y}{\sqrt{2}} \quad (3.5)$$

Auch die irreduziblen Tensoroperatoren zweiter und nullter Stufe können aus Vektoroperatoren  $W$  und  $U$  zusammengesetzt werden [Sp78].

$$\begin{aligned} T_{00} &= (U_{+1}W_{-1} + U_{-1}W_{+1} - U_0W_0)/\sqrt{3} \\ T_{20} &= (U_{+1}W_{-1} + U_{-1}W_{+1} + 2U_0W_0)/\sqrt{6} \\ T_{2\pm 1} &= (U_0W_{\pm 1} + U_{\pm 1}W_0)/\sqrt{2} \\ T_{2\pm 2} &= U_{\pm 1}W_{\pm 1} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Im allgemeinen lassen sich die Wechselwirkungen (3.1) separiert nach Spin- und Ortsanteilen schreiben als:

$$\hat{H}_I = C^I \sum_{l=0}^3 \sum_{m=-l}^l (-1)^m \hat{T}_{1m}^I R_{l-m}^I \quad (3.7)$$

Die  $T_{1m}$  repräsentieren irreduzible Spinoperatoren,  $R_{1m}$  den Ortsanteil in irreduzibler Darstellung und  $C^\lambda$  den Kopplungsparameter. Aufgrund des Wigner-Eckart-Theorems verschwinden alle Erwartungswerte von Wechselwirkungen der Multipolordnung  $L > 2I$ . Aufgrund der Parität des Kerns können deshalb für  $I = 3/2$  bei  $^{87}\text{Rb}$  nur magnetische Dipol- und Oktupolmomente und elektrische Quadrupolmomente auftreten. Für  $^{87}\text{Rb}$  sind prinzipiell Wechselwirkungen mit  $I = 3$  möglich.

Die Wechselwirkungen (3.7) lassen sich nun einfach durch die entsprechend (3.6) gekoppelten Vektoroperatoren  $U$  und  $W$ , die möglichen Drehimpulsquantenzahlen  $I$  des Raum- bzw. Spinanteils, die Kopplungsstärke  $C_\lambda$  und die den Raumanteil bestimmenden Vorfaktoren gemäß Tab.6 angeben [Sp78]. Dabei wird meist eine semiklassische Beschreibungsweise gewählt, wobei die Spinanteile quantenmechanisch und die Raumanteile klassisch beschrieben werden.

Für  $^{87}\text{Rb}$  werden in TRbHS neben der Zeemanwechselwirkung mit einer Kopplungsstärke von  $10^8$  Hz (bei  $B_0 = 7$  T) und der Quadrupolwechselwirkung ( $10^7$  Hz) auch Beiträge der chemischen Verschiebung und der Dipolkopplung in der Größenordnung von 1 - 10 kHz beobachtet. Bei der chemischen Verschiebung ist der Ortsanteil gegeben durch die Abschirmung  $\sigma$  und hängt von der räumlichen Orientierung der Elektronenorbitale ab. In den Spektren trägt dies zur Linienverschiebung bei. Die magnetische Dipolwechselwirkung zwischen verschiedenen Kernspins  $I_i$  und  $I_j$  ist Ursache von Linienverbreiterung und transversaler Relaxation.

Wechselwirkung	Kopplungs- konstante $C^\lambda$	I	Spinanteil gekoppelte Vektoren	Ortsanteil
<b>Zeeman</b>	$\gamma$	0	$U_Z = \hat{I} \quad W_Z = B_0$	$R_{00} = 1$
<b>Quadrupolkopplung</b>	$eQ/2I(2I-1)$	2	$U_Q = W_Q = \hat{I}$	$R_{2m} \propto e_q$
<b>chem. Verschiebung</b>	$\gamma$	0,1,2	$U_{CS} = \hat{I} \quad W_{CS} = B_0$	$R_{00} \propto \delta_{\text{iso}} \quad R_{2m} \propto \Delta\delta$
<b>Dipolkopplung</b>	$-2 \gamma_i \gamma_j$	2	$U_D = \hat{I}_i \quad W_D = \hat{I}_j$	$R_{2m} \propto r_{ij}^{-3}$

Tab.6: Parameter der unterschiedlichen Kernspinwechselwirkungen [Sp78].

### 3.1.1 Zeemanwechselwirkung

Bei der Zeemanwechselwirkung spalten die  $2I+1$  Niveaus durch die Wechselwirkung der magnetischen Momente mit einem äußeren Magnetfeld (per Definition in z-Richtung Anh.A.1) auf.

$$\hat{H}_z = -\hat{\mathbf{m}}\mathbf{B} = -g\hat{I}_z B_0 = -g\hbar\hat{I}_z B_0 = -\mathbf{w}_L \hbar \hat{I}_z \quad (3.8)$$

$\omega_L = \mu_B B_0 / \hbar = B_0 \gamma$  ist dabei die Larmorfrequenz. Die Energieverschiebung  $E^Z$  der einzelnen Niveaus ist proportional zur magnetischen Quantenzahl; die Abstände sind äquidistant und von der Orientierung des Magnetfeldes unabhängig.

$$E_m^Z = -\langle m | g \hbar \hat{I}_z B_0 | m \rangle = -m \hbar g B_0 \quad (3.9)$$

Klassisch entspricht (3.9) für große Ensembles der Wechselwirkung eines magnetischen Dipols  $M$  im Magnetfeld.

$$\Delta E = -\sum_i g m_i \hbar B_0 = -\sum_i \mathbf{m}_i B_0 = -M B_0 \quad (3.10)$$

### 3.1.2 Elektrische Kernquadrupolwechselwirkung

Nach der Zeemanwechselwirkung ist die Wechselwirkung der Kernladungsverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  von  $^{87}\text{Rb}$  mit dem durch äußere Ladungen erzeugten elektrischen Potential  $V$  die zweitgrößte Wechselwirkung. Die Kernquadrupolwechselwirkung entspricht klassisch dem dritten Term der Taylorentwicklung:

$$E = \int \mathbf{r}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_0 + E_1 + E_2 + \dots \quad (3.11)$$

$$V_0 \int \mathbf{r}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_i \frac{\int V}{\int x_i} \int x_i \mathbf{r}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \frac{\int^2 V}{\int x_i \int x_j} \int x_i x_j \mathbf{r}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots$$

mit  $i, j = 1, 2, 3$  und  $x_i, x_j = x, y, z$ . Der Monopolterm  $E_0$  trägt nur mit einer orientierungsunabhängigen Energieverschiebung bei, während der elektrische Dipolterm  $E_1$  wegen den Paritätseigenschaften des Kerns verschwindet. Erster orientierungsabhängiger Term ist die elektrische Quadrupolwechselwirkung  $E_2$ . Dieser läßt sich als Produkt aus dem Tensor der Kernladungsverteilung  $Q_{ij}$  und des elektrischen Feldgradienten (EFG)  $V_{ij}$  schreiben. In kartesischen Koordinaten ist dies

$$E_2 = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} \quad V_{ij} \equiv \nabla_i \nabla_j V \equiv \frac{\int^2 V}{\int x_i \int x_j} \quad Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \mathbf{d}_{i,j} r^2) \mathbf{r}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.12)$$

$V_{ij}$  ist ein symmetrischer und spurloser Tensor, weil erstens in einem konservativen Potential die zweiten Ableitungen von der Reihenfolge unabhängig sind ( $V_{ij} = V_{ji}$ ) und zweitens die Spur verschwindet  $\Delta V = 0$  (Laplacegleichung), wenn alle das Potential erzeugenden Ladungen außerhalb des Kernvolumens sitzen. Im Falle einer nicht verschwindenden Spur trägt dies nur zu einer irrelevanten, da orientierungsunabhängigen und für alle Niveaus gleichen, Energieverschiebung bei. Daher hat der Tensor des Feldgradienten fünf unabhängige Komponenten. Es existiert jeweils ein kartesisches Koordinatensystem in dem er Diagonalgestalt besitzt. Der betragsgrößte Eigenwert definiert die Z-Richtung, der betragsmäßig kleinste die X-Richtung (Anh. A.1). Das Verhältnis der Eigenwerte wird durch die Asymmetrie  $\eta$  beschrieben.

$$\mathbf{h} = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{yy} + V_{xx}} \quad |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad V_{zz} = e q$$

Beim Übergang von klassischen (3.11) zum quantenmechanischen Ausdruck (3.7) muß nur die Kopplungskonstante  $C^\lambda$  ermittelt werden, da die Rotationseigenschaften auf Grund des Wigner-Eckart-Theorems vollständig durch die Eigenschaften der  $T_{1m}$  bestimmt sind.

$$C^Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \quad w_Q = \frac{3V_{zz}eQ}{2I(2I-1)\hbar} = 2pn_Q \quad (3.13)$$

In der Basis irreduzibler Tensoroperatoren treten in der Quadrupolwechselwirkung nur  $I=2$  Terme auf, also wiederum wie in kartesischer Darstellung fünf Komponenten [SI92]. Der quantenmechanische Spinanteil  $T_{2m}$  wird entsprechend Tab.6 und (3.6) aus den Spinoperatoren gebildet. Analog lassen sich die klassisch beschriebenen irreduziblen Ortsanteile  $R_{2m}$  aus dem auf das elektrische Potential  $V$  wirkenden Nabla-Operator aufbauen. Dies ist die irreduzible Darstellung des elektrischen Feldgradienten  $V_m \equiv V_{2m}$ :

$$\begin{aligned} \hat{T}_{20} &= \frac{3\hat{I}_z^2 - I(I+1)}{\sqrt{6}} & V_0 &= \frac{3\nabla_z^2 - (\nabla_x^2 + \nabla_y^2 + \nabla_z^2)}{\sqrt{6}} V = \sqrt{3/2} V_{zz} \\ \hat{T}_{2\pm 1} &= \mp \frac{\hat{I}_{\pm 1}\hat{I}_z + \hat{I}_z\hat{I}_{\pm 1}}{\sqrt{2}} & V_{\pm 1} &= \mp \frac{\nabla_{\pm 1}\nabla_z + \nabla_z\nabla_{\pm 1}}{\sqrt{2}} V = \mp (V_{zx} \pm iV_{zy}) \\ \hat{T}_{2\pm 2} &= \hat{I}_{\pm 1}^2 & V_{\pm 2} &= \nabla_{\pm 1}^2 V = (V_{xx} - V_{yy})/2 \pm iV_{xy} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Im Hauptachsensystem des EFG verschwinden die kartesischen Außerdiagonalelemente und dadurch auch  $V_{\pm 1}$ . Ist überdies die Asymmetrie gleich Null und liegt das Magnetfeld entlang dem zum größten Eigenwert gehörenden Eigenvektor, so treten nur Terme proportional zu  $T_{20}$  in der Wechselwirkung auf, und die Quadrupolwechselwirkung kommutiert mit der Zeemanwechselwirkung. Ansonsten ist  $H_Q$  bezüglich den Spineigenzuständen  $|m\rangle$  nicht mehr diagonal<sup>5</sup>; er kommutiert nun nicht mehr mit der Zeemanwechselwirkung.

Der Feldgradient wird durch das Potential der den Kern umgebenden Ladungen verursacht. Im Gegensatz zu kovalent gebundenen Deuteronen in einer C-D-Bindung, bei der nur der Bindungspartner den Feldgradienten erzeugt, tragen im Ionenkristall viele Nachbaratome zum Feldgradienten bei. Nimmt man an, daß es sich bei den Ionen um radialsymmetrische Ladungsverteilungen handelt, so verursacht diese Ladungsverteilung das gleiche Potential wie eine Punktladung in der Mitte der Kugel. Der durch eine Punktladung der Stärke  $e$  am Ort  $\mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z)$  erzeugte EFG ist gegeben durch

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{e}{r} = e \frac{3r_i r_j - \mathbf{d}_{ij} r^2}{r^5} \quad (3.15)$$

Für quantitative Analysen des EFG am Kernort muß zum einen die Struktur der Elementarzelle berücksichtigt werden, also der Beitrag aller Ionenladungen aufsummiert werden. Darüber hinaus muß die Abschirmung durch die Elektronen von  $^{87}\text{Rb}$  betrachtet werden [SI92]. Qualitativ erkennt man, daß diejenigen Komponenten des Feldgradiententensors groß sind, in deren Richtung benachbarte große Ladungen liegen.

<sup>5</sup> Ein vollständiges Diagonalisieren von  $H_z + H_Q$  ist für Kerne mit  $I = 3/2$  prinzipiell noch möglich [z.B. De91]. In der vorliegenden Arbeit reicht die zweite Ordnung für die Berechnung der Position der Zentrallinie aus. Da für  $^{87}\text{Rb}$ -NMR standardmäßig mit dem Störungsansatz gearbeitet wird, wurde auf die näherungsfreie vollständig diagonalisierte Darstellung auch hier verzichtet.

### 3.2 Quadrupolgestörte Spektren der Zentrallinie

Die Energieverschiebung der Zeemanübergänge durch die Quadrupolwechselwirkung kann mittels Störungstheorie berechnet werden. In erster Ordnung verschieben sich die Übergänge um

$$h\Delta n_{m,m+1}^{(1)} = C^Q V_{20} (\langle m+1 | \hat{T}_{20} | m+1 \rangle - \langle m | \hat{T}_{20} | m \rangle) = C^Q V_{ZZ} (2m+1) = w_Q \hbar (2m+1) \frac{2I-1}{3I-3}.$$

Die Position des  $m = 1/2 \rightarrow -1/2$  Übergangs (Zentrallinie) ist demnach für halbzahlige Kernspins in erster Ordnung nicht verändert, und nur die Satellitenübergänge sind verschoben.

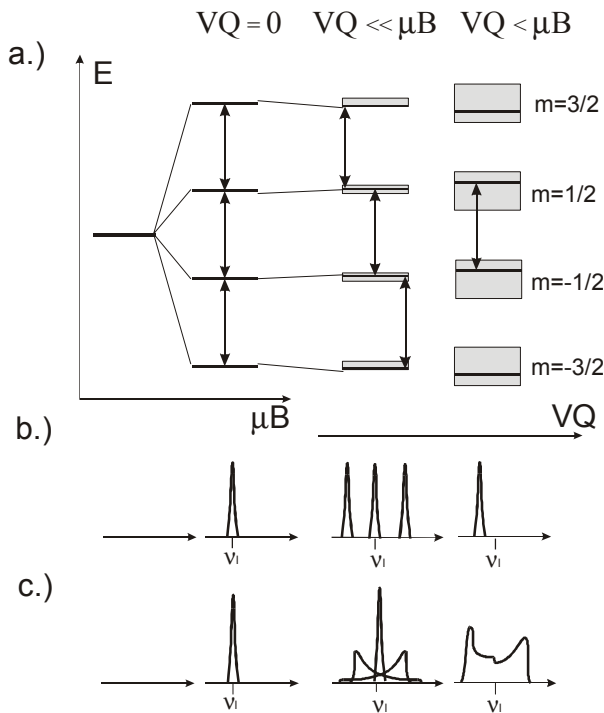


Abb.3.1: Spektren und Termschema für Kerne mit  $I=3/2$ .

Dargestellt ist ein Termschema (a), Einkristallspektren (b) und Pulverspektren (c) für die Zeemanwechselwirkung ( $VQ=0$ ) und zusätzlicher Quadrupolwechselwirkung ( $VQ>0$ ). Ist die quadrupolare Störung klein ( $VQ \ll mB$ ), so ist nur die Position der Satelliten von der Richtung des Magnetfeldes abhängig. Bei Pulvern ist ein breites Spektrum mit zusätzlicher Zentrallinie meßbar. Für große Quadrupolkopplungen ( $VQ < mB$ ) wandern die Satelliten aus dem Meßfenster. Die Zentrallinie wird dann zusätzlich richtungsabhängig. Das Pulverspektrum des zentralen Übergangs hat zwei Maxima (Abb.3.2). Die durch die Quadrupolkopplung hervorgerufene orientierungsabhängige Energieverschiebung ist grau schattiert.

Da die Quadrupolkopplung von  $^{87}\text{Rb}$  in TRbHS nur um eine Größenordnung kleiner als die Zeemanwechselwirkung bei  $B_0 = 7 \text{ T}$  ist, wurde eine Verschiebung der Zentrallinie in zweiter Ordnung Störungstheorie detektiert.

$$h\Delta n_{m,m+1}^{(2)} = \sum_{i \neq 1/2} \frac{\langle i | \hat{H}_Q | m+1 \rangle^2}{E_i - E_{m+1}} - \sum_{i \neq -1/2} \frac{\langle i | \hat{H}_Q | m \rangle^2}{E_i - E_m}$$

Im folgenden wird mit  $\Delta\nu$  die Verschiebung der Zentrallinie bezeichnet, welche hauptsächlich durch die in zweiter Ordnung Störungstheorie beitragende Quadrupolwechselwirkung erzeugt wird. Für diese Linienverschiebung ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit von den Feldgradientenkomponenten [Vo53].

$$\begin{aligned} h\Delta n &\approx h\Delta n_{1/2,-1/2}^{(2)} = \frac{2C_Q^2 |V_{-1}|^2}{\hbar w_L} - \frac{C_Q^2 |V_{+2}|^2}{\hbar w_L} - \frac{C_Q^2 |V_{-2}|^2}{\hbar w_L} + \frac{2C_Q^2 |V_{-2}|^2}{\hbar w_L} \\ &= -\frac{n_Q^2}{3n_L V_{ZZ}^2} \left( \left( V_{xx} - V_{yy} \right)^2 / 4 + V_{xy}^2 - 2(V_{xz}^2 + V_{yz}^2) \right) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Während die Linienverschiebung erster Ordnung proportional zu  $V_{20} = V_{zz}$  also zur zweifachen Ableitung des Potentials in Richtung des Magnetfeldes ist, gehen in die Linienverschiebung zweiter Ordnungen alle anderen zweifachen Ableitungen quadratisch ein.

### 3.2.1 Winkelabhängigkeit der Linienverschiebung

Die Winkelabhängigkeit der Linienverschiebung ist durch Einsetzen des gemäß (3.3) bzw. (3.4) gedrehten EFG-Tensors in (3.16) vollständig bestimmt. Durch die quadratische Abhängigkeit der Linienverschiebung von den fünf Komponenten des Feldgradiententensors ist die Winkelabhängigkeit von der vierten Potenz in den trigonometrischen Funktionen.

Die durch Quadrupolkopplung, Asymmetrie und die drei Eulerwinkel gegebene Linienverschiebung ist in ihrer allgemeinsten Form als Produkt von vier Eulermatrizen für die Berechnung von Winkelabhängigkeiten zu unhandlich. Drei spezielle Parametrisierungen wurden in dieser Arbeit benutzt und sind in Anh.A.2 aufgeführt.

Besondere Bedeutung für diese Arbeit besitzt die Drehung des Kristalls um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld. Die Linienverschiebung läßt sich dann durch (A.5)

$$\Delta n = -n_Q^2 \frac{c_0 + c_2 \cos(2q) + s_2 \sin(2q) + c_4 \cos(4q) + s_4 \sin(4q)}{96 n_L V_{zz}^2} \quad (3.17)$$

als Funktion von fünf Fourierkomponenten ( $c_n, s_n$ ), dem Drehwinkel  $\Theta$  und dem größten Hauptwert des EFG  $V_{zz}$  beschreiben [LK89]. Die Fourierkomponenten hängen dabei quadratisch von den Tensorkomponenten des Feldgradienten (A.6) ab. Neben der Quadrupolkopplung trägt in TRbHS insbesondere die anisotrope chemische Verschiebung zur Winkelabhängigkeit bei. Weil deren Wechselwirkungsenergie viel kleiner als die Zeemanenergie ist, tragen zur Energieverschiebungen nur Terme in erster Ordnung Störungstheorie bei (also nur Terme in  $c_0, c_2$  und  $s_2$ ). Besondere Bedeutung für die Bestimmung der EFG haben deshalb die Komponenten  $c_4$  und  $s_4$ , weil hier nur die in zweiter Ordnung Störungsrechnung eingehende Quadrupolwechselwirkung beiträgt und aus diesen der Feldgradient bestimmt werden kann (Anh.A.4.2).

Aus der Differenz zwischen den gemessenen Werten für  $s_2$  und  $c_2$  und den aus dem Feldgradienten berechneten Werten kann die anisotrope chemische Verschiebung bestimmt werden, auch wenn sie mehrere Größenordnungen kleiner als die Quadrupolwechselwirkung ist [BSADFSW95].

### 3.2.2 Feldgradienten im monoklinen Kristallgitter

Im Kristall gehen die Sondenkerne durch die Symmetrieelemente der Raumgruppe in die kristallografisch äquivalenten Einbaulagen über. Die chemische Umgebung ist für all diese Kerne die gleiche. Durch das angelegte Magnetfeld wird für das NMR-Experiment eine spezielle Richtung ausgezeichnet. Im folgenden wird gezeigt, wann im monoklinen Gitter diese Einbaulagen zur gleichen Linie beitragen – man es also mit magnetisch äquivalenten Einbaulagen zu tun hat – und wie viele magnetisch inäquivalente Linien für kristallografisch äquivalente Positionen vorkommen können.

Die monokline Raumgruppe beinhaltet als Symmetrieelemente entweder parallele zweizählige Achsen oder parallele Spiegelebenen bzw. zweizählige Achsen senkrecht zu Spiegelebenen [XT59]. Dabei spielt für die quadrupolar gestörte NMR keine Rolle, ob es sich um Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen handelt bzw. ob die zweizählige Achse in Form einer zweizähligen Schraubenachse vorliegt, weil für die Linienverschiebung nur die lokale Umgebung relevant ist und zusätzliche Translationen keine Rolle spielen. Aus zweizähligen Achsen senkrecht zu Spiegelebenen resultieren Punkte der Inversionssymmetrie.

Gemäß (3.12) ist der die Linienverschiebung verursachende Feldgradient durch die zweite Ableitung des elektrischen Potentials gegeben. Im folgenden sei ein Koordinatensystem  $o, p, q$  gewählt, in dem zweizählige Achsen parallel zu  $\hat{e}_o$  liegen und Spiegelebenen parallel zur  $p$ - $q$ -Ebene auftreten. Ein allgemeiner EFG ist hier gegeben durch

$$V_{ij} = \begin{pmatrix} \partial^2/\partial o^2 & \partial^2/\partial o\partial p & \partial^2/\partial o\partial q \\ \partial^2/\partial o\partial p & \partial^2/\partial p^2 & \partial^2/\partial p\partial q \\ \partial^2/\partial o\partial q & \partial^2/\partial p\partial q & \partial^2/\partial q^2 \end{pmatrix} V.$$

Durch die Spiegelebene geht  $\partial o$  in  $-\partial o$  über. Für die zweizählige Achse folgt  $\partial p \rightarrow -\partial p$  und  $\partial q \rightarrow -\partial q$ . In beiden Fällen ist der resultierende EFG der Gleiche

$$V_{ij} = \begin{pmatrix} \partial^2/\partial o^2 & -\partial^2/\partial o\partial p & -\partial^2/\partial o\partial q \\ -\partial^2/\partial o\partial p & \partial^2/\partial p^2 & \partial^2/\partial p\partial q \\ -\partial^2/\partial o\partial q & \partial^2/\partial p\partial q & \partial^2/\partial q^2 \end{pmatrix} V.$$

Deshalb kann nicht zwischen einer zweizähligen Achse bzw. einer Spiegelebene senkrecht dazu unterschieden werden. Durch Inversionssymmetrie wechseln alle drei Ableitungen ihr Vorzeichen, der Feldgradient ändert seine Form nicht.

Durch die Translationssymmetrie und die Inversionszentren wird der EFG wieder auf einen identischen Tensor abgebildet. Dies führt daher zur gleichen Linienverschiebung, respektive einer magnetisch äquivalenten Gitterposition.

Zweizählige Achse und Spiegelebene führen zu einem neuen, für beide Symmetrien jedoch gleichen Feldgradienten. Mehr als diese zwei unterschiedlichen (magnetisch inäquivalenten) Feldgradienten treten also in monoklinen Kristallen für kristallografisch äquivalente Einbaulagen nicht auf.

Aus den Symmetrieoperationen für die allgemeinste Lage [XT59] erkennt man überdies, daß für diese in monoklinen Kristallen immer zwei magnetisch inäquivalente Positionen auftreten.

### 3.2.3 Spektren von Kristallpulvern

Spektren von Kristallpulvern eignen sich zur Bestimmung der Hauptwerte des EFG. Weil in einem Pulver alle Kristallorientierungen gleichzeitig untersucht werden, kann daraus aber keine Orientierung des Feldgradiententensors bezüglich der Kristallachsen ermittelt werden. Deshalb haben magnetisch inäquivalente, kristallografisch äquivalente Einbaulagen die gleiche Spektrform. Der Vorteil der Pulverspektren besteht darin, daß aus einem Spektrum direkt Kopplung und Asymmetrie bestimmbar und keine aufwendigen winkelabhängigen Untersuchungen durchzuführen sind. Die Spektrform  $I(\nu)$  ist analytisch nicht darstellbar, jedoch lassen sich sowohl der Abstand der zwei Singularitäten als auch die maximale Linienverschiebung angeben (3.19) [GD85].

Das Pulverspektrum der Satellitenübergänge (Breite ca. 5MHz) mit der für  $\eta = 0$  typischen Pakeform trägt im 200 kHz breiten Meßfenster zu einem quasi konstanten Untergrund bei. Aus diesem Grund wird nur das Pulverspektrum der Zentrallinie detektiert. Für einen axialsymmetrischen Feldgradienten ( $\eta = 0, V_{xx} = V_{yy}$ ) liegen die Singularitäten am äußersten Rand des Spektrums; für ansteigende Asymmetrie wandern diese weiter nach innen. Typische Pulverspektren aus numerischen Simulationen sind in Abb.3.2 gezeigt. Dabei wird die Linienverschiebung von vielen zufällig (bezüglich dem Magnetfeld) orientierten EFG aufsummiert.

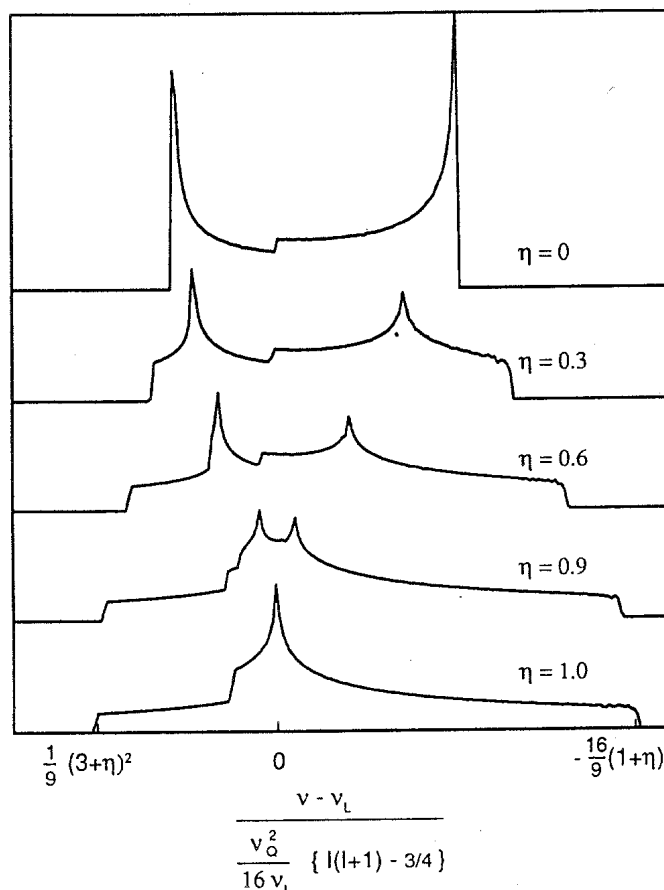
Die Frequenzverschiebungen der Maxima sind gegeben durch:

$$(3.18) \quad \begin{aligned} \Delta n_{\text{rechts}}^{\text{Maxima}} &= -16(1-h) \frac{n_Q^2}{48n_L} \\ \Delta n_{\text{links}}^{\text{Maxima}} &= (3-h)^2 \frac{n_Q^2}{48n_L} \end{aligned}$$

Die maximale Linienverschiebung ergibt sich zu:

$$(3.19) \quad \begin{aligned} \Delta n_{\text{rechts}}^{\text{maximal}} &= -16(1+h) \frac{n_Q^2}{48n_L} \\ \Delta n_{\text{links}}^{\text{maximal}} &= (3+h)^2 \frac{n_Q^2}{48n_L} \end{aligned}$$

Abb.3.2: Pulverspektren der in zweiter Ordnung verschobenen Zentrallinie. Das Spektrum ist immer asymmetrisch (aus [FH93]).



### 3.2.4 Spektren bei Strukturänderung

Ändert sich die Struktur des Kristalls, so ändert sich (gemäß (3.15)) auch der EFG. Zwei extreme Szenarien sind möglich:

Verändert sich die Lage und dadurch die Punktsymmetrie am Ort des Sondenkerns, so kann im Falle eines kubischen Gitterplatzes der EFG ganz verschwinden.

Ändert sich demgegenüber nur die Position einer benachbarten Ladung, beispielsweise der Wasserstoffe im Doppelminimumpotential, so führt dies nur zu einer kleinen Änderung des EFG am Ort von  $^{87}\text{Rb}$ . Da die unterschiedlichen umgebenden Ladungen additiv zum EFG beitragen, wird sich nur der Beitrag der Wasserstoffe zum EFG ändern. Der durch die anderen Ionen erzeugte EFG bleibt unverändert.

Wird durch die Anordnung der Ladungen der EFG nur gedreht, bleiben also die Hauptwerte unverändert, so ändert dies das Pulverspektrum nicht. Ändert sich die Kopplung um 10%, so verändert dies die Breite des Pulverspektrums entsprechend (3.19) nur um 1%.

Demgegenüber reagiert die Linienposition in Einkristallen viel sensitiver auf Änderungen des EFG. Es wird im folgenden die Änderung der Linienverschiebung bei einer kleinen Änderung des Tensors  $V^0$  um  $V^e$  betrachtet. Durch Einsetzen der Summe  $V = V^0 + V^e$  in (3.16) ergibt sich:

$$(3.20) \quad \Delta n = \Delta n^0 + \Delta n^e + \frac{n_Q^2}{3n_L (V_{ZZ}^0)^2} \left\{ \frac{V_{xz}^0 V_{xz}^e + V_{yz}^0 V_{yz}^e}{1/4} - \frac{(V_{xx}^0 - V_{yy}^0)(V_{xx}^e - V_{yy}^e)}{2} - \frac{V_{xy}^0 V_{xy}^e}{1/2} \right\}$$

Dabei ist  $\Delta v^0$  die ursprüngliche Linienverschiebung aufgrund von  $V^0$  (3.16) und  $\Delta v^e$  die Verschiebung analog als Funktion von  $V^e$ . Zusätzlich tritt ein Interferenzterm auf. Dieser hat

die gleiche Form wie  $\Delta v^0$  und  $\Delta v^\epsilon$ , nur daß hier nicht die Quadrate der Komponenten, sondern jeweils das Produkt von  $V_{ab}^\epsilon$  und  $V_{ab}^0$  auftritt.

Ist  $V^0 \gg V^\epsilon$ , so kann  $\Delta v^\epsilon$  vernachlässigt werden. Die Frequenzänderung  $\Delta v - \Delta v^0$  einer Linie (z.B. durch eine Änderung der Struktur) ist dann linear abhängig von der Änderung des EFG.

$$d\mathbf{n} = \Delta\mathbf{n} - \Delta\mathbf{n}^0 = \sum_{ab} c_{ab} V_{ab}^\epsilon \quad (3.21)$$

Trotz der quadratischen Abhängigkeit der Linienverschiebung vom Feldgradienten ist die Änderung der Linienposition (z.B. die Linienaufspaltung am Phasenübergang) proportional zur Änderung des Feldgradienten. Ist das Magnetfeld zudem parallel zu einer Hauptachse von  $V^0$  orientiert, so sind für die Linienverschiebung nur noch die Diagonalelemente relevant.

Speziell interessiert in dieser Arbeit die Änderung des EFG am Phasenübergang. Zwei Extremfälle sind entsprechend Kap.2.1.2.3 zu betrachten.

Im Falle eines displaziven Übergangs ändern sich die Auslenkungen der Atome proportional zum Ordnungsparameter ( $r' = r + a\Phi$ ). Entsprechend dem Punktladungsmodell (3.15) ist dann der geänderte Feldgradient von Potenzen des Ordnungsparameters abhängig.

Kommt es demgegenüber nur zu einer Änderung von Besetzungswahrscheinlichkeiten  $n_A = \bar{n}_A + \Phi$  verschiedener Atompositionen (z.B. der Protonen in der Wasserstoffbrücke) bei gleichzeitig schnellem Austausch zwischen den Positionen, so ist die Änderung des Feldgradienten in der Tieftemperaturphase proportional zum Ordnungsparameter.

$$V = n_A V_A + (1 - n_A) V_B = \bar{n}_A V_A + (1 - \bar{n}_A) V_B + \Phi (V_A - V_B) = V_0 + \Phi \Delta V \quad (3.22)$$

Die Linienaufspaltung ist gemäß (3.20) bei einer kleinen Änderung des EFG dadurch proportional zum Ordnungsparameter.

### 3.2.5 Linienbreiten

Verschiedene Ursachen kommen für weitere Energieverschiebungen der Niveaus und daher für die Linienverbreiterung des zentralen Übergangs in Betracht:

Kleinwinkelkorngrenzen und entsprechend Verkippungen von Kristalliten im Einkristall gegeneinander führen zu unterschiedlichen Linienpositionen für jeden einzelnen Kristallit. Die Linienbreite ist für kleine Verkippungswinkel proportional zur Breite des Spektrums (3.18) und zum Sinus des Winkels der Verkippung (s. (A.3)). Die Linienform ist dann durch Orientierung und Größe der Kristallite im Kristall bestimmt.

Die Rubidiumkerne unterliegen zusätzlich zur Zeeman- und Quadrupolwechselwirkung auch der Dipolwechselwirkung mit den Kernspins der benachbarten Atome. Die Kopplungsstärke läßt sich im Vergleich zu Protonen im Abstand von 1Å abschätzen mit [SS94]:

$$n_D = 120 \text{ kHz} \frac{g_1}{g^{1H}} \frac{g_2}{g^{1H}} \frac{1}{r_{12} / 1 \text{ \AA}} \quad (3.23)$$

Mit den in Tab.3 angegebenen Gitterabständen der nächsten Nachbarn und den in Tab.5 aufgeführten magnetischen Kernspinmomenten (ohne Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeiten) ergeben sich für  $n_D$  die in Tab.7 aufgeführten Kopplungsstärken.

	$r_{12}$ (Å)	$\gamma^H / \gamma^{Rb}$	$\gamma^H / \gamma_2$	$n_D$ (kHz)
$^{87}\text{Rb}$	4,4	3,1	3,1	<b>2,8</b>
$^{85}\text{Rb}$	4,4	3,1	10,4	<b>0,8</b>
$^2\text{H}$	3	3,1	6,6	<b>1,9</b>
$^1\text{H}$	3	3,1	1	<b>12,9</b>

Tab.7: Beitrag zur  $^{87}\text{Rb}$ - Linienbreite durch Kern-Dipolwechselwirkung mit den angegebenen Kernen in TRbHS-Kristallen.

Bei einigen Phasenübergängen wird schon weit oberhalb des Phasenübergangs eine starke inhomogene Verbreiterung der NMR-Linie festgestellt [MH99]. Diese Verteilung von Quadrupolfrequenzen deutet dann auf eine Symmetriebrechung für  $T > T_N$  hin.

In dieser Arbeit wurde die Linienform immer durch Fouriertransformation des in der Spule erzeugten Induktionssignals gemessen. Das Induktionssignal und demnach das Spektrum gibt die zeitliche Entwicklung der transversalen Magnetisierung wieder. Die zum Verständnis des Meßprozesses notwendige Beschreibung der zeitliche Entwicklung von Zuständen wird im folgenden Kapitel dargestellt.

### 3.3 Zeitentwicklung von Zuständen

Um die Zeitentwicklung von Kohärenzen der Zentrallinie unter der Quadrupolwechselwirkung diskutieren zu können (Kap.3.3.4), wird zuerst auf die Quadrupolwechselwirkung im rotierenden Koordinatensystem (Kap.3.3.1) und auf die selektive Einstrahlung von Hochfrequenz eingegangen (Kap.3.3.3).

Die zeitliche Entwicklung eines Zustandes  $|\alpha_i\rangle$  im Schrödingerbild wird durch den unitären Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}(t)$  und dieser durch den Hamiltonoperator bestimmt [Sa94].

$$|\mathbf{a}(t)\rangle = \hat{U}(t)|\mathbf{a}(0)\rangle \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = \hat{H} \hat{U}(t)$$

Für in der Zeit  $\Delta t$  konstante Wechselwirkungen läßt sich die Differentialgleichung explizit lösen und der Zeitentwicklungsoperator direkt angeben.

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} \quad (3.24)$$

Der Zustand entwickelt sich unter allen auf ihn wirkenden Wechselwirkungen.

Befindet sich das System in einem Eigenzustand  $|N\rangle$  des Hamiltonoperators, dann wird dieser nur mit einem exponentiellen Phasenfaktor  $\exp(-iE_N\Delta t/\hbar)$  multipliziert, der bei Berechnung von Erwartungswerten durch die Multiplikation mit seinem komplex Konjugierten verschwindet. Diese Phase ist nicht beobachtbar. Dies gilt auch dann, wenn alle besetzten Zustände energetisch entartet sind und aus diesem Grund mit dem gleichen Phasenfaktor multipliziert werden. Ebenso ist eine für alle Niveaus gleiche Energieverschiebung nicht detektierbar.

#### Zeitentwicklung der Dichtematrix

Für ein Gemisch von Zuständen wie z.B. dem Ensemble von Kernspins, wird die Zeitentwicklung häufig mittels der Dichtematrix  $\mathbf{r}$  beschrieben. Diese ist definiert über das dyadische Produkt der vorkommenden Zustände multipliziert mit dem statistischen Gewicht  $w_i$  ihres Auftretens. Für die Berechnung der Zeitabhängigkeit der Dichtematrix im Schrödingerbild muß die "von-Neumann-Gleichung" gelöst werden.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{r} = -[\mathbf{r}, \hat{H}] \quad (3.25)$$

Mittels der Dichtematrix kann der Erwartungswert jeder beliebigen Observablen A durch Multiplikation mit der Dichtematrix und anschließender Spurbildung in beliebiger Basis  $|b\rangle$  bestimmt werden. Ist die Dichtematrix zu jedem beliebigen Zeitpunkt bekannt, so ist das physikalische System damit vollständig bestimmt. Die Komponenten  $r_{MM'}$  der Dichtematrix sind bezüglich einer Basis  $|M\rangle$  angegeben.

### Darstellungen der Dichtematrix

Ebenso wie bei den Operatoren ist es sinnvoll, für die Dichtematrix die jeweils angepaßte Basis zu wählen. Für Drehungen ist dies wiederum die irreduzible Darstellung, während (wie unten gezeigt wird) bei reiner Anregung der Zentrallinie die Matrixdarstellung in der Basis der  $|m\rangle$ -Eigenzustände (Single-Transition-Operatoren) [BHK86] besonders geeignet ist. Für die longitudinale Relaxation sind insbesondere die Diagonalelemente der Dichtematrix von Interesse. Der Zusammenhang beider Darstellungen ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} T_{10} \cdot \sqrt{20} &= |3/2\rangle\langle 3/2| + |1/2\rangle\langle 1/2| - |-1/2\rangle\langle -1/2| - |-3/2\rangle\langle -3/2| \\ T_{20} \cdot 2 &= |3/2\rangle\langle 3/2| - |1/2\rangle\langle 1/2| - |-1/2\rangle\langle -1/2| + |-3/2\rangle\langle -3/2| \\ T_{30} \cdot \sqrt{20} &= |3/2\rangle\langle 3/2| - |1/2\rangle\langle 3/2| + |-1/2\rangle\langle -1/2| - |-3/2\rangle\langle -3/2| \end{aligned} \quad (3.26)$$

Die zeitliche Entwicklung von  $\langle \hat{I}_z \rangle$  läßt sich demnach berechnen durch:

$$\langle \hat{I}_z \rangle(t) = \text{Tr}(\hat{I}_z \mathbf{r}(t)) = \sum_m \langle m | \hat{I}_z \mathbf{r}(t) | m \rangle = \sum_m m \langle m | \mathbf{r}(t) | m \rangle = \sum_m m \mathbf{r}_{mm}(t) \quad (3.27)$$

$\langle \hat{I}_z \rangle$  ist demnach eine Funktion der Diagonalelemente der Dichtematrix (Populationen). Zur Detektion der Zeitentwicklung der Diagonalelemente müssen diese in transversale Magnetisierung umgewandelt werden, weil mit einem typischen Versuchsaufbau nur zeitlich variierende Zustände proportional zu  $\langle \hat{I}_x \rangle$ ,  $\langle \hat{I}_y \rangle$  bzw. zu  $T_{1\pm 1}$  gemessen werden können.

### 3.3.1 Wechselwirkungsbild und rotierendes Koordinatensystem

Weil bei allen durchgeführten Messungen die Zeemanwechselwirkung größer als alle anderen Wechselwirkungen des Kernspins war, ist es günstig, die Zeitentwicklung der Dichtematrix im Wechselwirkungsbild zu betrachten. Die Behandlung der Zeitentwicklung wird insbesondere wegen der Zeitunabhängigkeit der dominierende Zeemanwechselwirkung ( $H_0$ ) einfacher. Der Zeitentwicklungsoperator für den zeitunabhängigen Anteil kann entsprechend (3.24) direkt angegeben werden. Alle anderen Anteile der Wechselwirkung  $H_1$  werden mit diesem Zeitentwicklungsoperator transformiert. Die Bewegungsgleichung (3.25) geht dann über in

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}^*}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\mathbf{r}^*, \hat{H}_1^*] \\ \mathbf{r} &= \exp(-i\hat{H}_0 t / \hbar) \mathbf{r}^* \exp(i\hat{H}_0 t / \hbar) \quad \hat{H}_1^* = \exp(i\hat{H}_0 t / \hbar) \hat{H}_1 \exp(-i\hat{H}_0 t / \hbar) \end{aligned}$$

Die Zeitentwicklung der transformierten Dichtematrix  $\rho^*$  hängt dadurch nicht mehr von der dominierenden aber uninteressanten Wechselwirkung  $H_0$  ab. Die Larmorpräzession der Spins um das Magnetfeld  $B_0$  wird dadurch "wegtransformiert". Dies entspricht klassisch der Transformation in ein mit der Larmorfrequenz rotierendes Koordinatensystem<sup>6</sup>. Im folgenden wird immer die Zeitentwicklung der Operatoren im Wechselwirkungsbild betrachtet. (Der Stern als Index wird, falls nicht zur Unterscheidung notwendig, im folgenden weggelassen.)

<sup>6</sup> Da für  $I=3/2$  die Zeeman- und Quadrupolwechselwirkung gemeinsam analytisch diagonalisierbar ist, könnte  $H_0$  auch prinzipiell beide Anteile enthalten.

### Quadrupolwechselwirkung im Wechselwirkungsbild

Für diese Arbeit interessiert die Darstellung der Quadrupolwechselwirkung im Wechselwirkungsbild, weil sie nach der Zeemanwechselwirkung den nächst größten Beitrag liefert. Sie wird im rotierenden Koordinatensystem mit einem zeitabhängigen Phasenfaktor multipliziert [FH93]:

$$\hat{H}_Q = C_Q \sum_{q=-2}^{+2} (-1)^q \hat{T}_{2q} V_{-q} \exp(iq\omega t)$$

Durch die Transformation wird nun die Quadrupolwechselwirkung explizit zeitabhängig. Der Zeitentwicklungsoperator einer periodischen Wechselwirkung läßt sich mittels der Magnusentwicklung schreiben als

$$\hat{U}^*(\Delta t) = \exp\left(\frac{\Delta t}{i\hbar} (\hat{H}_Q^0 + \hat{H}_Q^1 + \dots)\right). \quad (3.28)$$

Die explizite Zeitabhängigkeit wird nun durch eine zeitunabhängige Entwicklung nach Potenzen von  $(\omega_Q/\omega_L) \approx 10$  ersetzt. Der führende Term in der Entwicklung kommutiert mit der Zeemanwechselwirkung und ist proportional zu  $T_{20}$  [FH93]:

$$\hat{H}_Q^0 = \frac{\hbar \mathbf{w}'_Q}{6} (3I_z^2 - I(I+1)) = \frac{\hbar \mathbf{w}'_Q}{\sqrt{6}} \hat{T}_{20} \quad (3.29)$$

Der Vorfaktor ist proportional zum Feldgradienten in Richtung des angelegten Magnetfeldes:

$$\mathbf{w}'_Q = \mathbf{w}_Q \frac{V_{zz}}{V_{zz}} = \frac{\mathbf{w}_Q}{2} \{3\cos^2(\mathbf{b}) - 1 + \mathbf{h} \sin^2(\mathbf{b}) \cos(2\mathbf{a})\} \quad (3.30)$$

Die Winkel entsprechen denen in Anh.A.2.  $\bar{H}_Q^0$  liefert also für die Niveaus mit  $m = \pm 1/2$  den gleichen Energiebeitrag. Die Zeitentwicklung von Kohärenzen der Zentrallinie unter  $\bar{H}_Q^0$  ist deshalb nicht detektierbar.

Der zweite Term kann in einen mit der Zeemanwechselwirkung kommutierenden säkularen und einen nicht kommutierenden Anteil aufgetrennt werden. Der mit der Zeemanwechselwirkung kommutierende Anteil beinhaltet nur Spinoperatoren mit  $m = 0$  und liefert die Linienverschiebung der Zentrallinie (3.16).

$$\hat{H}_{Q,\text{säk}}^1 = \frac{\hbar \mathbf{w}_Q^2}{-9\mathbf{w}_L} \left\{ V_{-1} V_{+1} 2\hat{I}_z (2I_z^2 - \hat{I}(\hat{I}+1) + 1/4) + V_{-2} V_{+2} \hat{I}_z (\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I}+1) + 1/2) \right\} \quad (3.31)$$

Der nicht säkulare Anteil  $\bar{H}_Q^1$  n-säk beinhaltet auch Leiteroperatoren  $\hat{I}_+$  und  $\hat{I}_-$ . [FH93]. Diese mischen entsprechend (3.25) Kohärenzen der Zentrallinie mit  $|\pm 3/2\rangle$ -Zuständen.  $\bar{H}_Q^1$  n-säk spielt für die Spektren in dieser Arbeit keine Rolle, limitiert jedoch die Lebensdauer von Kohärenzen der Zentrallinie (Kap.3.3.4).

Wie dargelegt wurde, wird die zeitunabhängige Quadrupolwechselwirkung durch die Transformation in das rotierende Koordinatensystem zeitabhängig und muß zur einfacheren Behandlung mittels einer Potenzreihenentwicklung wieder in zeitunabhängige Faktoren zerlegt werden. Für  $(\omega_L/\omega_Q) \gg 1$  reicht es aus, nur den Säkularterm  $\bar{H}_Q^0$  proportional zu  $T_{20}$  zu betrachten.

Um bei großen Quadrupolkopplungen das Problem der Potenzreihenentwicklung zu umgehen wurde von einigen Autoren die Zeitentwicklung im Laborsystem betrachtet [BH87], weil hier Zeeman- und Quadrupolwechselwirkung beide zeitunabhängig sind. Dies ist bisher jedoch nur für Spezialfälle gelöst, da bei beliebigem EFG die Quadrupolwechselwirkung alle Zustände der Zeemanniveaus mischt.

### 3.3.2 Beispiele: Einfluß zeitlich konstanter Wechselwirkungen

In diesem Kapitel wird, bevor auf die selektive Anregung der Zentrallinie eingegangen wird, mittels Beispielen verdeutlicht, wie sich die Zeitentwicklung bei NMR mit reiner Anregung der Zentrallinie von der Zeitentwicklung bei den gebräuchlicheren Sondenkernen wie  $^1\text{H}$  und  $^2\text{H}$  unterscheidet (bei den Wasserstoffkernen gilt meist  $H_Z > H_{\text{RF}} > H_Q$ ).

Dazu wird die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix (3.25) in der Basis der Drehimpulseigenzustände und der der irreduziblen Tensoroperatoren für

- Spins im Magnetfeld,
  - Spins bei Wirkung von Magnetfeld und  $\bar{H}_Q^0$ ,
  - Kohärenzen der Zentrallinie unter Zeemanwechselwirkung und  $\bar{H}_Q^0$
- demonstriert.

Der Ausgangszustand wird durch die Gleichgewichtsverteilung gegeben. Die statistischen Gewichte der Populationen folgen hierbei einer Boltzmannverteilung und sind (weil  $E_m/kT \ll 1$ ) proportional zur magnetischen Quantenzahl  $m$ . In irreduziblen Zuständen setzt sich die Dichtematrix aus Einheitsmatrix  $E = T_{00}$  und  $T_{10} = I_z$  (3.5) zusammen.

$$\mathbf{r} = \sum_{m=-3/2}^{m=3/2} \frac{1 - g\hbar m B_0 / kT}{4} |m\rangle\langle m| = \frac{1}{4} T_{00} - \frac{g\hbar B_0}{4kT} T_{10} = \frac{1}{4} E - \frac{g\hbar B_0}{4kT} I_z. \quad (3.32)$$

Die Einheitsmatrix bleibt unter allen unitären Transformationen invariant. Für das NMR-Experiment interessieren nur die durch Transformationen aus  $I_z$  hervorgehenden Zustände; sie sind immer spurlos und proportional zur Stärke des äußeren Magnetfeldes.

#### Spinpräzession im Magnetfeld

Wird ein transversaler Ausgangszustand (welcher nicht mit  $I_z$  kommutiert) präpariert (z.B. ein Eigenzustand von  $I_x$ ) so ist die zugehörige Dichtematrix weder bezüglich der Eigenzustände diagonal noch zeitunabhängig. Die Kernspinnmagnetisierung oszilliert unter der Zeemanwechselwirkung ( $H = H_Z$ ) im Laborsystem zwischen den Zuständen  $I_x$  und  $I_y$  mit der Larmorfrequenz.

$$\mathbf{r}(t) = \exp(i\omega_L \hat{t}_z) I_x \exp(-i\omega_L \hat{t}_z) = I_x \cos(\omega_L t) - I_y \sin(\omega_L t)$$

Klassisch entspricht dies der Präzession eines magnetischen Momentes um die Achse des  $B_0$ -Feldes. Weil in  $x$ -Richtung variierende Magnetfelder in der Meßspule eine Spannung induzieren, ist die Meßgröße proportional zum Erwartungswert des  $I_x$ -Zustandes (im Laborsystem).

$$U_{\text{ind}}(t) = \langle \hat{I}_x \mathbf{r}(t) \rangle$$

Durch die Demodulation des Signals mit der Frequenz  $\omega$  erhält man die zu  $I_x^*(t)$  und  $I_y^*(t)$  proportionalen Intensitäten als Meßsignal, den FID (Free Induction Decay). Dies entspricht dem Erwartungswert von  $\hat{I}_+$  im rotierenden Koordinatensystem.

$$\text{FID} \equiv \langle \hat{I}_+ \mathbf{r}^*(t) \rangle \quad (3.33)$$

#### Präzession der Spins unter Quadrupolwechselwirkung

Gemäß (3.29) ist der führende Term der Quadrupolwechselwirkung im Magnetfeld bzw. im rotierenden Koordinatensystem proportional zu  $T_{20}$ . Ist zudem  $\bar{H}_Q^1 \text{säk} \ll \bar{H}_Q^0$  so entwickelt sich ein präparierter  $\hat{I}_y$ -Eigenzustand unter dem Säkularanteil der Quadrupolwechselwirkung in einen  $T_{2\pm 1}$ - und einen  $T_{3\pm 1}$ -Zustand:

$$\mathbf{r}(t) = e^{i\frac{\omega_Q}{\sqrt{6}} T_{20} t} I_y e^{-i\frac{\omega_Q}{\sqrt{6}} T_{20} t} = I_y \left( \frac{3}{5} \cos(\omega_Q t) + \frac{2}{5} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} (T_{21} - T_{2-1}) \sin(\omega_Q t) + \frac{2i}{\sqrt{15}} (T_{31} + T_{3-1}) (\cos(\omega_Q t) - 1)$$

Dadurch sind (auch bei unsymmetrischen Spektren) im rotierenden Koordinatensystem keine Anteile proportional zu  $I_x$  meßbar. Dies ist klassisch im einfachen Vektorbild nicht zu verstehen (grafisch veranschaulicht in [SH90] Fig.2).

### Zeitentwicklung der Zentrallinie unter dem Säkularanteil der Quadrupolwechselwirkung

Wurde durch geeignete selektiv auf die Zentrallinie wirkende Pulsfolgen (s.u. (3.37)) nur eine Kohärenz zwischen den inneren beiden Niveaus erzeugt, so läßt sich der Dichteoperator als Summe eines diagonalen Anteils und den Kohärenzen der Zentrallinie schreiben.

$$\mathbf{r}_{\text{nach Puls}} = \mathbf{r}_{\text{diag.}} + \mathbf{r}_{\text{nicht diag.}} = \sum_l w_l T_{10} + \sum_i \left( a_i^* \left| \frac{1}{2} \right\rangle + b_i^* \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right) w_k \left( a_i \left\langle -\frac{1}{2} \right| + b_i \left\langle -\frac{1}{2} \right| \right)$$

Unter der Zeitentwicklung durch  $T_{20}$  bleibt die diagonale Matrix, da  $[T_{10}, T_{20}] = 0$ , invariant. Der außerdiagonale Anteil kommutiert ebenfalls mit  $T_{20}$ , weil in  $T_{20}$  nur Quadrate des  $\hat{I}_z$ -Operators und  $\hat{I}^2$  vorkommen (siehe (3.29)). Sowohl die  $m = \frac{1}{2}$  als auch die  $m = -\frac{1}{2}$  Zustände werden unter Zeitentwicklung durch  $T_{20}$  mit dem gleichen Phasenfaktor multipliziert.

$$\hat{U}_{T_{20}}(\Delta t) \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \exp\left( \frac{\mathbf{w}'_{20} \hat{T}_{20} \Delta t}{i \hbar} \right) \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \exp(i \mathbf{w}'_{20} \Delta t) \quad (3.34)$$

Dieser für alle kohärenten Zustände ( $m = \pm 1/2$ ) gleiche Phasenfaktor fällt bei Bildung des Erwartungswerts weg und ist dadurch nicht beobachtbar.

Die Kohärenzen der Zentrallinie sind also invariant unter  $\bar{H}_Q^0$ . Für die Zeitentwicklung der Kohärenzen der Zentrallinie müssen deshalb auch die weiteren Terme der Magnusentwicklung (3.31) berücksichtigt werden. Dies wird im restlichen Teil von Kap.3.3 diskutiert.

### 3.3.3 Einstrahlung von Hochfrequenzpulsen

In der gepulsten NMR werden Nichtgleichgewichtszustände untersucht, weil die zur Detektion verwendeten Spulen nur Magnetfeldänderungen messen können. Typischerweise wird der Gleichgewichtszustand (3.32) durch eine Folge von magnetischen Wechselfeldern  $B_1$ , die senkrecht zum äußeren Magnetfeld eingestrahlt werden, modifiziert. Ein in der  $xy$ -Ebene rotierendes, durch eine Spule erzeugtes, transversales Magnetfeld läßt sich schreiben als Linearkombination der Spinoperatoren  $I_x$  und  $I_y$ .

$$\hat{\mathbf{B}}_1 = B_1 (\hat{I}_x \cos(\omega t) - \hat{I}_y \sin(\omega t)) = B_1 \exp(i \omega t \hat{I}_z / \hbar) \hat{I}_x \exp(-i \omega t \hat{I}_z / \hbar)$$

Wird die Frequenz genau gleich der Larmorfrequenz gewählt, so ist das eingestrahlte Magnetfeld im rotierenden Koordinatensystem zeitlich konstant.

$$\hat{\mathbf{B}}_1^* = B_1 \hat{I}_x \quad (\text{falls } \omega = g B_0)$$

Die Spins entwickeln sich demnach im rotierenden Koordinatensystem nur unter Wirkung von  $B_1$  und können dadurch aus der  $z$ -Richtung in die  $y$ -Richtung gedreht werden. Die Präzessionsfrequenz ist  $\omega_1 = \gamma B_1$ . Die zum Drehen der Spins um  $\pi/2$  benötigte Dauer der Hochfrequenz ist:

$$t_{p/2} = \frac{p/2}{\omega_1} = \frac{1}{4g|B_1|} \quad (3.35)$$

### Selektive Anregung

Ist die inverse Pulsdauer kürzer als die Breite des Spektrums, so können (wie beispielsweise bei großer Quadrupolkopplung) mit dem transversal eingestrahlten Magnetfeld nur einzelne Übergänge modifiziert werden.

Die Pulslänge  $t_p$  des eingestrahlten RF-Magnetfeldes war immer länger als  $1/\omega_Q$ , d.h. die Quadrupolwechselwirkung war immer größer als die Wechselwirkung von Kernspins und eingestrahltem Feld ( $H_Q \gg \hbar\gamma B_1 \equiv H_{rf}$ ). Für die durchgeführten Experimente war der führende Term in der Magnusentwicklung (3.28) größer, der zweite Term kleiner als die Wechselwirkung mit dem transversal eingestrahlten Magnetfeld<sup>7</sup>.

$$H_Z(\mathbf{w}_L) > \bar{H}_Q^0(\mathbf{w}_Q) > H_{RF} > \bar{H}_Q^1(\mathbf{w}_Q^2 / \mathbf{w}_L). \quad (3.36)$$

In allen später beschriebenen Messungen an <sup>87</sup>Rb wurde die Frequenz so gewählt, daß die Zentrallinie angeregt wurde. Die  $m=3/2$  und  $m=-3/2$  Niveaus konnten deshalb nicht gleichzeitig mit der Zentrallinie modifiziert werden.

Wie gezeigt wurde, ist  $\bar{H}_Q^0$  proportional zu  $T_{20}$  und läßt Kohärenzen der Zentrallinie invariant (3.34). Die Kohärenzen der Zentrallinie können somit durch den selektiven Puls modifiziert werden, ohne durch den führenden Term der Magnusentwicklung unterschiedlicher Zeitentwicklung zu unterliegen. Für die  $m = \pm 1/2$  Niveaus im rotierenden Koordinatensystem ist also das transversale Magnetfeld größer als die durch die Zeitentwicklung der Zentrallinie beobachtbare Quadrupolwechselwirkung ( $H_{RF}^* > \bar{H}_Q^1(\mathbf{w}_Q^2 / \mathbf{w}_L)$ ). Für die Dauer des Pulses kann man deshalb die Zentrallinie wie ein effektives Spin  $1/2$ -System betrachten.

Da bei der selektiven Anregung der Zentrallinie zur Invertierung der Besetzungszahlen weniger Photonen benötigt werden, als wenn die Populationen aller Niveaus modifiziert werden müssen, ist die effektive Pulslänge für eine selektive Anregung kürzer. Insbesondere ist bei  $I = 3/2$  und Anregung der Zentrallinie die effektive Pulslänge nur halb so lang wie bei der Anregung des gesamten Spektrums [FH93].

### 3.3.4 Zeitentwicklung bei selektiver Anregung der Zentrallinie

Bisher wurde gezeigt, daß:

- Kohärenzen der Zentrallinie unter dem führenden Term der Quadrupolwechselwirkung invariant sind (3.34),
- für die Dauer des Pulses die Zentrallinie wie ein effektives Spin  $1/2$ -System betrachtet werden kann und
- der für die Zeitentwicklung der Kohärenzen verantwortliche zweite Term in der Magnusentwicklung auch Terme proportional zu  $I_+$  und  $I_-$  enthält.

Damit kann nun das Experiment beschrieben werden.

Nach einem auf den Gleichgewichtszustand wirkenden in  $y$ -Richtung eingestrahlten hochfrequenten Magnetfeld mit dem Gesamtdrehwinkel  $\phi$  schreibt sich die Dichtematrix in der Basis der Kohärenzen und der irreduziblen Tensoroperatoren als.

---

<sup>7</sup> Ist der Kristall zufällig so orientiert, daß  $\bar{H}_Q^0$  verschwindet, so könnten auch die Satelliten angeregt und detektiert werden. In diesem Fall wäre dann auch  $H_{RF} > \bar{H}_Q^0$ .

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_{\text{nach } x\text{-Puls}}^* &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 3 & & & & \\ & \cos(\mathbf{f}) & -\sin(\mathbf{f}) & & \\ & -\sin(\mathbf{f}) & -\cos(\mathbf{f}) & & \\ & & & & -3 \end{pmatrix} \\
 &= \frac{9 + \cos(\mathbf{f})}{10} T_{10} + \frac{1 - \cos(\mathbf{f})}{\sqrt{10}} T_{30} - \frac{\sin(\mathbf{f})}{5} (T_{11} - T_{1-1}) + \frac{\sin(\mathbf{f})}{\sqrt{15}} (T_{31} - T_{3-1})
 \end{aligned} \tag{3.37}$$

Es entsteht daher durch die gleichzeitige Wirkung von Puls und Quadrupolwechselwirkung ein Gemisch aus  $T_{1m}$ - und  $T_{3m}$ -Zuständen, während in der Detektionsphase durch die Spule nur  $T_{1\pm 1}$ -Zustände detektiert werden können. Die in der Spule nach einem Puls mit  $\phi = 90^\circ$  detektierbare Magnetisierung ist ein fünftel kleiner gegenüber dem Signal bei Anregung aller Linien.

Der selektiv auf die Zentrallinie eingestrahlte Puls bewirkt also nicht, wie bei Anregung des gesamten Spektrums, eine einfache Drehung der irreduziblen Zustände, sondern modifiziert nur die  $m = \pm 1/2$  Zustände. Bezüglich der Basis der Drehimpulszustände ergibt sich eine Blockdiagonalgestalt, die unter dem führenden Term der Magnusentwicklung erhalten bleibt (3.34). Deshalb können auch keine Zustände mit  $m > 1$  erzeugt werden<sup>8</sup>.

Nach dem Puls muß nun die Zeitentwicklung der Kohärenzen der Zentrallinie gemäß (3.34) unter den zweiten Termen der Magnusentwicklung erfolgen. Die entstehende Phasendifferenz durch den Säkularanteil von  $\bar{H}_Q^1$  ist für die beiden Niveaus mit  $m = \pm 1/2$  proportional zu  $I_z$ , weil die quadratischen Terme in  $I_z$  zu den gleichen Phasenfaktoren führen. Die Zentrallinie entwickelt sich also unter dem Säkularanteil wie ein Spin  $1/2$ -System unter Einfluß von Magnetfeldinhomogenitäten. Ebenso wie bei der Dephasierung durch Magnetfeldinhomogenitäten kann die durch den säkularen Anteil des zweiten Terms der Magnusentwicklung hervorgerufene Dephasierung mit einem Hahnecho refokussiert werden. Hieraus schließen einige Autoren, daß durch ein Hahnecho der Kohärenzen der Zentrallinie die homogene Linienbreite ermittelt werden kann [Do91]. Die Oszillationsfrequenzen (3.31) entsprechen denen des Spektrums in zweiter Ordnung Störungstheorie (3.16).

Die nichtsäkularen Anteile (3.31) erzeugen auch Kohärenzen zwischen den  $|\pm 3/2\rangle$  und  $|\pm 1/2\rangle$  Zuständen. Diese Kohärenzen entwickeln sich unter dem ersten Term der Magnusentwicklung, dephasieren deshalb mit  $\omega_Q$  und können von einem auf die Zentrallinie wirkenden Puls, der nur Phasenfaktoren für Zustände mit  $m = \pm 1/2$  ändert, nicht refokussiert werden.

Analytisch wurde unter Berücksichtigung der Magnusentwicklung bis zur zweiten Ordnung gezeigt [HK91], daß die Echoamplitude der Zentrallinie nach einem  $\pi$ -Puls zum einen mit der Linienverschiebung oszilliert und zum anderen mit einer um  $\omega_Q/\omega_L$  kleineren Rate irreversibel dephasiert. Die reduzierte Dichtematrix der Zentrallinie nach dem Echopuls ergibt sich zu:

$$\mathbf{r}(t_2) \propto \exp(-i\mathbf{w}_Q^{(2)}(t_2 - t_1)\hat{I}_z^{23}) I_y^{23} \exp\left(-\frac{\mathbf{w}_Q^3}{\mathbf{w}_L^2} f_{q,fj}(t_2 + t_1)\right) (\text{h.c.}) \tag{3.38}$$

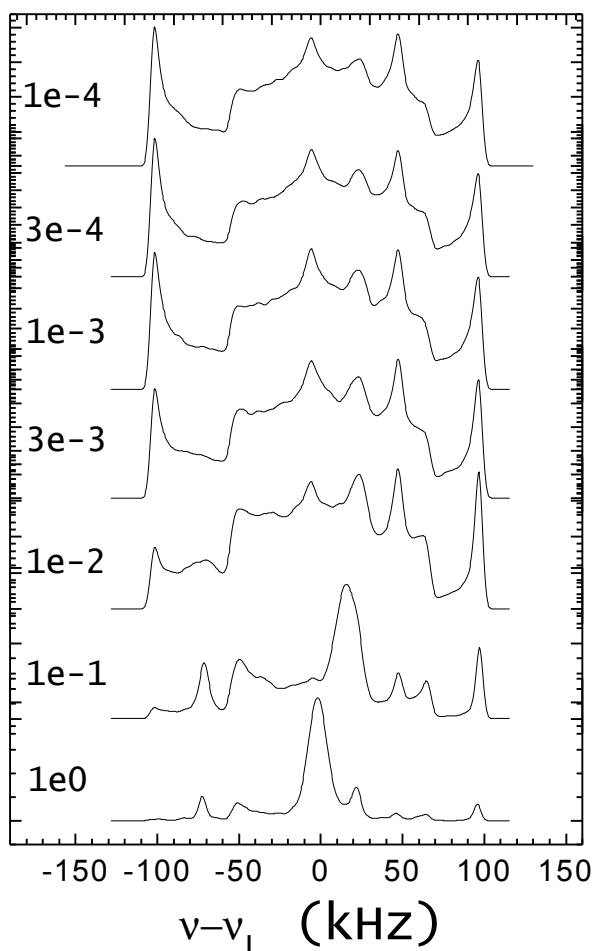
<sup>8</sup> Die Invarianz der Zentrallinie (3.34) folgt auch aus den Kommutatorrelationen der irreduziblen Zustände [BHK86]:  $\left[ \frac{(T_{11} - T_{1-1})}{5} - \frac{(T_{31} - T_{3-1})}{\sqrt{15}}, T_{20} \right] = 0$

### 3. Quadrupolgestörte NMR an der Zentrallinie

Die mit Index versehenen Spinoperatoren sind die Spinoperatoren des effektiven Spin  $\frac{1}{2}$ -Systems (oder Single-Transition-Operatoren),  $t_1$  der Pulsabstand,  $t_2$  die Zeit nach dem Echopuls und  $f(\Theta, \phi, \vartheta)$  ein von der Orientierung des EFG abhängiger Geometriefaktor.

Die Kohärenzen können also nur auf einer Zeitskala von  $\omega_Q^3/\omega_L^2$  wie ein effektives Spin  $\frac{1}{2}$ -System betrachtet werden<sup>9,10</sup>.

Um die Änderung der Linienform für die in dieser Arbeit gemessenen Spektren zu veranschaulichen, wurden Pulverspektren mit den aus Abb.6.13 erhaltenen Parametern simuliert. Jeweils wurde die Linienverschiebung von  $10^5$  zufällig orientierten Kristalliten berechnet und ihr Intensitätsbeitrag mit dem in (3.38) angegebenen Dämpfungsfaktor multipliziert. Die auf das Maximum normierten Spektren sind für verschiedene Pulsabstände in Abb.3.3 aufgetragen.



*Abb.3.3: Linienformänderung durch statische Quadrupolwechselwirkung. Die normierten Spektren sind für verschiedene Pulsabstände einer selektiven  $90^\circ$ - $t$ - $180^\circ$ - $t$  Pulsfolge aufgetragen.*

<sup>9</sup> Im auf [HK91] erschienenen Kommentar [Ro91] wird kritisiert, daß es sich nicht um Relaxation handeln kann, weil unter statischer Quadrupol- und Zeemanwechselwirkung nur eine Zeitentwicklung von Zuständen und keine Relaxation möglich ist.

Dies steht meines Erachtens nicht im Widerspruch zu (3.38). Hierbei wird nur beschrieben, welcher Anteil der transversalen Magnetisierung durch einen selektiven Puls auf die Zentrallinie wieder als transversale Magnetisierung refokussiert werden kann.

<sup>10</sup> Andere Autoren versuchen, dieses Problem exakt im Laborsystem zu behandeln, da dann die Quadrupolwechselwirkung zeitunabhängig ist. Dies ist bisher nur für Spezialfälle gelungen, wenn beispielsweise  $V_{\pm 1} = 0$  ist [BH87].

Auch die Wirkung von hochfrequenten Pulsen bei gleichzeitig wirkender stärkerer Quadrupolwechselwirkung auf Kernspins mit  $I > 3/2$  wurde in den letzten Jahren viel diskutiert und ist immer noch nicht vollständig verstanden [Ma97].

Experimentell zeigt sich, daß mit einem  $180^\circ$ -Puls Kohärenzen der Zentrallinie refokussiert werden können.

### 3.4 Relaxation von Kernspins

Die Kernspinrelaxation wird durch Fluktuationen von Kernspinwechselwirkungen verursacht. Unsauber formuliert geht es um die "longitudinale Relaxationszeit  $T_1$ " und die "transversale Relaxationszeit  $T_2$ ".

Beide Begriffe sind jedoch irreführend: Zum einen gibt es bei Kernspins mit  $I = 3/2$  abhängig vom Relaxationsmechanismus mehrere Übergangsraten für die longitudinale Relaxation; die Beschreibung mit einer  $T_1$ -Zeit kann nur ein Maß für eine mittlere Relaxationszeit sein. Zum anderen sind die Begriffe "longitudinal" und "transversal" problematisch. Longitudinal meint dabei "parallel" zur dominierenden Zeemanwechselwirkung, also proportional zu  $T_{10}$ , insbesondere zu  $I_z$ . Da für  $\langle I_z \rangle$  nur die Diagonalelemente der Dichtematrix – die Populationen – von Bedeutung sind, wird die zeitliche Relaxation nur dieser Elemente gesucht.

Ebenso ist es generell problematisch von *einer* transversalen Magnetisierung zu sprechen. Wie in Kapitel (3.3.4) gezeigt, haben nach einem  $90^\circ$ -Puls verschiedenste  $T_{1\pm 1}$  nicht verschwindende Erwartungswerte. Wie an Deuteronen untersucht, relaxieren 1-Quanten- und 2-Quantenkohärenzen im allgemeinen unterschiedlich schnell [KDBSSZ98]. Zudem wird die Dephasierung dieser Kohärenzen zusätzlich durch die statische Quadrupolwechselwirkung bestimmt (3.38).

#### 3.4.1 Relaxation von Populationen

Bei der Relaxation wird die Dichtematrix durch zeitlich fluktuierende Wechselwirkungen bestimmt. Für kurze Zeiten, in denen sich die Dichtematrix nur wenig ändert, läßt sich die "von Neumann-Gleichung" (3.25) entwickeln und schreiben als [SI92]

$$\frac{d\mathbf{r}^*(t)}{dt} \approx \frac{i}{\hbar} [\mathbf{r}^*(0), \hat{H}_1^*(t)] + \frac{i^2}{\hbar^2} \int_0^t \left[ [\mathbf{r}^*(0), \hat{H}_1^*(t')] \hat{H}_1^*(t) \right] dt' \quad (3.39)$$

Die Übergangsraten ergibt sich als Autokorrelationsfunktion  $G_{fi}$  der Übergangsmatrixelemente zwischen Endzustand  $|f\rangle$  und Anfangszustand  $|i\rangle$  der zeitlich fluktuierenden Wechselwirkung.

$$G_{fi}(\mathbf{t}) = \overline{\langle f | \hat{H}_1(t) | i \rangle \langle i | \hat{H}_1(t+\mathbf{t}) | f \rangle} = \overline{\langle i | \hat{H}_1(t+\mathbf{t}) | f \rangle \langle f | \hat{H}_1(t) | i \rangle} = G_{if}(-\mathbf{t}) \quad (3.40)$$

Im Gegensatz zu Kap.2 ist dies nun die Autokorrelationsfunktion der Kernspinwechselwirkung und nicht des Ordnungsparameters. Man erhält eine Spektraldichte  $J(\omega)$  durch Fouriertransformation.

$$J(\mathbf{w}) = J(\mathbf{w}_f - \mathbf{w}_i) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{fi}(\mathbf{t}) e^{-i(\mathbf{w}_f - \mathbf{w}_i)\mathbf{t}} dt \quad W_{fi} = \frac{J(\mathbf{w}_f - \mathbf{w}_i)}{\hbar^2}$$

Dabei sind  $\hbar\omega_f$  und  $\hbar\omega_i$  die Energien von Anfangs- und Endzustand. Die Übergangsraten  $W_{fi}$  zwischen zwei Niveaus ist also proportional zur Autokorrelationsfunktion der Störung bei der Frequenz des jeweiligen Übergangs.

#### Relaxation durch Quadrupolwechselwirkung

Die Quadrupolwechselwirkung ist in TRbHS die primäre Ursache für die Relaxation von Populationen am Phasenübergang. Die Autokorrelationsfunktion der Störung (3.40) läßt sich dann mit (3.7) und (3.14) als Produkt aus der Korrelationsfunktion der Feldfluktuationen und den Übergangsmatrixelementen des Spinsystems schreiben.

$$\begin{aligned} G_{fi}(\mathbf{t}) &= (C^Q)^2 \sum_m \overline{\langle f | \hat{Q}_m | i \rangle V_{-m}(t-\mathbf{t})} \sum_{m'} \overline{\langle i | \hat{Q}_{m'} | f \rangle V_{-m'}(t)} = \\ &= (C^Q)^2 Q_{i-f} Q_{f-i} \overline{V_{f-i}(t-\mathbf{t}) V_{i-f}(t)} \end{aligned}$$

Der Spinanteil ist dabei für die Auswahlregeln der Übergänge verantwortlich, die Zeitabhängigkeit resultiert aus den Fluktuationen des EFG. Daraus resultiert, daß durch die Quadrupolwechselwirkung (mit maximal quadratischen Termen in  $I_+$ ) nur Übergänge mit  $\Delta m \leq \pm 2$  erfolgen können. Die Übergangsrate ist proportional zur Autokorrelationsfunktion der Fluktuationen des Feldgradienten.

**Relaxation durch Quadrupolwechselwirkung in Ionenkristallen**

Da in Ionenkristallen der Hauptteil des Feldgradienten durch die starre Kristallstruktur bestimmt wird und nicht fluktuiert, ist es sinnvoll, den Feldgradienten in den zeitgemittelten Anteil und die zeitabhängige Fluktuationsamplitude  $\Delta V(t)$  aufzuteilen.

$$\hat{H}_I = \hat{H}_Q = C^Q \sum_m \hat{Q}_{-m} (\bar{V}_m + \Delta V_m(t)) \tag{3.41}$$

Der fluktuierende Anteil des EFG wird im folgenden zusätzlich in die zeitunabhängige Amplitude  $\Delta V^{av}$  und die normierte Fluktuationsfunktion  $g_t$  separiert.

$$\begin{aligned} W_{fi} &= C^{Q^2} Q_{i-f} Q_{f-i} \int_{-\infty}^{\infty} (\bar{V}_{f-i} + \Delta V_{f-i}^{av} g_{f-i}(0)) (\bar{V}_{f-i} + \Delta V_{f-i}^{av} g_{f-i}(t)) e^{(imwt)} dt \\ &= C^{Q^2} Q_{i-f} Q_{f-i} \Delta V_{f-i}^{av} \Delta V_{i-f}^{av} \int_{-\infty}^{\infty} g_{f-i}(t-0) e^{i(f-i)wt} dt \end{aligned}$$

Die Relaxationsrate ist deshalb nur von der mittleren Fluktuationsamplitude  $\Delta V^{av}$  und nicht von der absoluten Größe des Feldgradienten abhängig.

$$W_m = C^Q Q_m^2 \Delta V_m^{av^2} j(mw) \quad m \equiv f - i \tag{3.42}$$

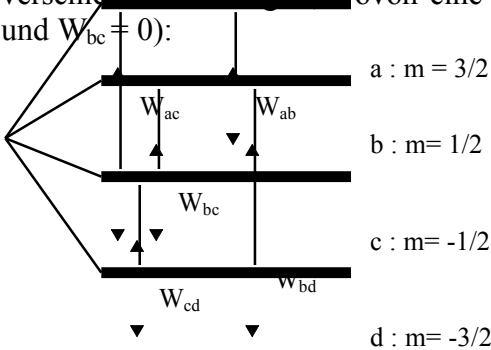
mit  $j(mw) = \int_{-\infty}^{\infty} g_m(t) e^{(imwt)} dt$ . Die Übergangsrate ist demnach proportional zum Quadrat der Fluktuation der Kopplungsstärke.

**3.4.2 Quadrupolare longitudinale Relaxation für I = 3/2**

Für einen Kernspin mit  $I = 3/2$  müssen die gekoppelten Übergänge zwischen den vier Niveaus betrachtet werden. Dabei sei zur Vereinfachung die Besetzungszahl  $n_m$  eingeführt, die nur die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht  $N_{m0}$  beschreibt.

$$n_m \equiv N_m - N_{m,0} = \langle m | \mathbf{r} | m \rangle - \langle m | \mathbf{r}_0 | m \rangle$$

Im folgenden werden hier und im Anh.A.2 die vier Niveaus mit a bis d oder entsprechend von -3/2 bis 3/2 durchnummeriert. Bei Relaxation durch Fluktuationen der Quadrupolwechselwirkung folgt aus den möglichen Spinübergängen, daß es nur drei verschiedene Raten gibt, wovon eine verschwindet [AT61] ( $W_1 \equiv W_{ab} = W_{cd}$ ,  $W_2 \equiv W_{ac} = W_{bd}$  und  $W_{bc} \equiv 0$ ):



$$\begin{aligned} W_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} &= 0 & W_{\frac{3}{2},-\frac{3}{2}} &= 0 \\ W_1 &= W_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}} = W_{-\frac{1}{2},-\frac{3}{2}} = 2C^{Q^2} \Delta V_1^{av^2} j(w) \\ W_2 &= W_{\frac{3}{2},-\frac{1}{2}} = W_{\frac{1}{2},-\frac{3}{2}} = C^{Q^2} \Delta V_2^{av^2} j(2w) \end{aligned}$$

Es ergibt sich ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem. Die Lösung ist in Anh.A.2 aufgeführt. Die Relaxation ist bei rein quadrupolarer Relaxation dreifach exponentiell.

$$\begin{aligned}
 n_{3/2} &= (+A_1 e^{-2W_1 t} + A_2 e^{-2W_2 t} + A_3 e^{-2(W_1+W_2)t}) / 4 \\
 n_{1/2} &= (-A_1 e^{-2W_1 t} + A_2 e^{-2W_2 t} - A_3 e^{-2(W_1+W_2)t}) / 4 \\
 n_{-1/2} &= (+A_1 e^{-2W_1 t} - A_2 e^{-2W_2 t} - A_3 e^{-2(W_1+W_2)t}) / 4 \\
 n_{-3/2} &= (-A_1 e^{-2W_1 t} - A_2 e^{-2W_2 t} + A_3 e^{-2(W_1+W_2)t}) / 4
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

Der Zerfall der Populationen wird durch die Anfangsbedingungen bestimmt und wird im folgenden für verschiedene Formen der Anregung diskutiert.

### Relaxation der Zentrallinie

Für eine reine Anregung der Zentrallinie folgt aus den Anfangsbedingungen, daß es nur zu einer biexponentiellen Relaxation kommt.

$$\begin{aligned}
 t = 0 & & & 2A_3 = 0 \\
 n_{3/2} = n_{-3/2} = 0 & \quad n_{-1/2} = -n_{1/2} & \Rightarrow & 2A_1 + 2A_2 = 0
 \end{aligned}$$

Das Meßsignal ist proportional zur Differenz der Besetzungszahlen  $n_{1/2} - n_{-1/2}$ . Daraus resultiert nach (3.43) ein biexponentieller Zerfall mit gleichen Vorfaktoren

$$n_{-1/2} - n_{1/2} = \frac{A_1}{2} e^{-2W_1 t} - \frac{A_2}{2} e^{-2W_2 t} = A(e^{-2W_1 t} + e^{-2W_2 t}) = I_z^{23}(t) \tag{3.44}$$

Sind beide Raten gleich groß, so relaxiert die Zentrallinie monoexponentiell und es kann eine einzige Relaxationszeit definiert werden.

$$T_1 \approx (W_1)^{-1} + (W_2)^{-1} \approx 2(W_i)^{-1} \tag{3.45}$$

Aus den Anfangsbedingungen und (3.43) folgt, daß die nicht angeregten Zustände  $n_{3/2}$  und  $n_{-3/2}$  sich erst vom Gleichgewichtswert  $n = 0$  entfernen, um ihm dann wieder zuzustreben. Daraus folgt, daß eine Sättigungspulsfolge bei einer reinen Anregung der Zentrallinie (zur Verkürzung der Meßzeit bei langen Relaxationszeiten) keinen Sinn macht. Zwar kann dadurch  $n_b = -n_c$  eingestellt werden, die Besetzungszahlen der äußeren Niveaus sind jedoch unbestimmt.

Für eine vollständige Gleichverteilung oder eine Invertierung aller Besetzungszahlen ist  $\rho(t=0)$  proportional zu  $I_z$ .

$$\begin{aligned}
 t = 0 \quad n_{3/2} = -n_{-3/2} = 3a \quad n_{1/2} = -n_{-1/2} = a & \Rightarrow A_2 = 2A_1 \\
 n_{-1/2} - n_{1/2} = \frac{A_1}{2} e^{-2W_1 t} - \frac{A_2}{2} e^{-2W_2 t} = A(e^{-2W_1 t} - 2e^{-2W_2 t}) = I_z^{23}(t)
 \end{aligned}$$

Die Zentrallinie relaxiert dann nicht mehr mit gleichen Vorfaktoren. Insbesondere fällt die Magnetisierung der Zentrallinie wegen den zwei unterschiedlichen Vorzeichen im allgemeinen nicht mehr monoton ab [AT61].

### Relaxation der Populationen bei unterschiedlichen Anregungen

Um das Relaxationsverhalten der Populationen mit dem in der Literatur meist angegebenen Relaxationsverlauf in irreduzibler Basis zu vergleichen, muß (3.43) umgeformt werden. Aus der Darstellung der irreduziblen Tensoroperatoren als Funktionen der Populationen (3.26) ergibt sich die Relaxation der longitudinalen Zustände in irreduziblen Darstellung zu:

$$T_{10} \propto A_1 e^{-2W_1 t} + 2A_2 e^{-2W_2 t} \quad (3.46)$$

$$T_{20} \propto A_3 e^{-2(W_1+W_2)t}$$

$$T_{30} \propto 2A_1 e^{-2W_1 t} - A_2 e^{-2W_2 t}$$

Die Relaxation der Zentrallinie setzt sich demnach immer als Summe aus  $T_{10}$ - und  $T_{30}$ -Zuständen zusammen. Die Relaxation nach unterschiedlichen Anregungen ist in Tab.8 aufgelistet.

Für spezielle Orientierungen des Kristalls ist der erste Term der Magnusentwicklung so klein, daß sowohl Zentrallinie als auch Satelliten im Meßfenster detektierbar sind. Durch einen Inversionspuls wird das gesamte Spektrum angeregt und ein Zustand proportional zu  $-T_{10}$  erzeugt. Entsprechend Tab.8 relaxiert die Gesamtmagnetisierung dieses Kerns wiederum biexponentiell (jedoch mit anderen Vorfaktoren). Die Relaxation der Zentrallinie alleine ist hingegen keine monoton abnehmende Funktion mehr.

	Anregung von		
	Zentrallinie $A_1=-A_2 \quad A_3=0$	Satellit $A_1=-A_3 \quad A_2=0$	Gesamtspektrum $A_1=A_2/2 \quad A_3=0$
$\langle T_{10}(t) \rangle$	$e^{-2W_1 t} - 2e^{-2W_2 t}$	$e^{-2W_1 t}$ (monoexponentiell)	$e^{-2W_1 t} + 4e^{-2W_2 t}$ (monoton abnehmend)
$\langle T_{20}(t) \rangle$	0	$e^{-2(W_1+W_2)t}$ (monoexponentiell)	0
$\langle T_{30}(t) \rangle$	$2e^{-2W_1 t} + e^{-2W_2 t}$ (monoton abnehmend)	$e^{-2W_1 t}$ (monoexponentiell)	$e^{-2W_1 t} - e^{-2W_2 t}$ (= 0 falls $W_1 = W_2$ )
Zentrallinie <sup>11</sup>	$e^{-2W_1 t} + e^{-2W_2 t}$ (monoton abnehmend)	$e^{-2W_1 t}$ (monoexponentiell)	$e^{-2W_1 t} - 2e^{-2W_2 t}$
Satelliten <sup>12</sup>	$e^{-2W_1 t}$ (monoexponentiell)	$e^{-2W_1 t} + e^{-2(W_1+W_2)t}$ (monoton abnehmend)	$e^{-2W_1 t}$ (monoexponentiell)

Tab.8: Relaxation der Populationen für verschiedene Anfangsbedingungen.

Es ist die zeitliche Entwicklung der irreduziblen Zustände und der einzelnen Übergänge entsprechend (3.43) und (3.46) angegeben.

Unabhängig davon, ob mittels Einstrahlung der Hochfrequenz bei der Larmorfrequenz entweder die Zentrallinie alleine oder das gesamte Spektrum angeregt wird, verschwindet in beiden Fällen der Erwartungswert des  $T_{20}$ -Zustandes.

Durch die selektive Anregung ist es also auch hier angebracht, nicht nur irreduzible Zustände zu betrachten, weil immer eine Linearkombination aus mehreren irreduziblen Zuständen zerfällt.

### Winkelabhängigkeit der Relaxationsraten

Die in (3.42) auftretenden Fluktuationsamplituden der EFG-Tensoren in irreduzibler Darstellung können wiederum in kartesischen Koordinaten ausgedrückt werden [Ma89].

$$W_1 = C^{Q^2} (\Delta V_{xz}^2 + \Delta V_{yz}^2) j(\mathbf{w}) \quad W_2 = C^{Q^2} \left( \frac{(\Delta V_{xx} - \Delta V_{yy})^2}{4} + \Delta V_{xy}^2 \right) j(2\mathbf{w}) \quad (3.47)$$

<sup>11</sup>  $\langle I_z^{23}(t) \rangle$  Relaxation des  $m = 1/2 \leftrightarrow m = -1/2$  Übergangs

<sup>12</sup>  $\langle I_z^{34}(t) \rangle$  Relaxation des  $m = 1/2 \leftrightarrow m = 3/2$  Übergangs

$W_1$  ist also proportional zu den Fluktuationen in  $\Delta V_{xz}$  und  $\Delta V_{yz}$  bei der Larmorfrequenz, während die zweite Rate die Fluktuationen von  $(\Delta V_{xx}-\Delta V_{yy})$  und  $\Delta V_{xy}$  bei der doppelten Larmorfrequenz widerspiegelt. Die Fluktuationen des zweifach in Richtung des Magnetfeldes abgeleiteten elektrischen Potentials tragen nicht zur Kernspinrelaxation bei.

Im Unterschied zu Kernen mit  $I < 3/2$  können die beiden Raten und dadurch die Spektraldichten bei der einfachen und doppelten Larmorfrequenz separat vermessen werden. Zusätzlich kann die Anisotropie der Fluktuation durch Drehungen bestimmt werden. Dabei transformieren sich die Komponenten bei einer Drehung um die x-Achse wie die Komponenten der zeitgemittelten Anteile. Analog können dann die Raten ebenso in der Fourierkomponentenform wie in (3.17) geschrieben werden. Dies ist in Anh.A.3 ausgeführt.

Um grob abzuschätzen, welcher Übergang die Kernspinmagnetisierung schneller relaxieren läßt, wird vereinfachend angenommen werden, daß alle Fluktuationskomponenten gleich groß sind ( $\Delta V_{\alpha\beta} = \Delta V_{\gamma\delta}$ ). Dann ist nach (3.47) bei gleicher Größe der Spektraldichten ( $j(\omega) = j(2\omega)$ )

$$W_1/W_2 \approx 2. \quad (3.48)$$

Die Relaxationsrate des Einquantenübergangs ist demnach doppelt so groß wie die des Zwei-quantenübergangs. Analoges ergibt sich entsprechend aus (A.7).

### 3.4.3 Longitudinale Kernspinrelaxation am Phasenübergang

Die Fluktuationen der Quadrupolwechselwirkung sind entsprechend (3.15) mit den Fluktuationen der Atompositionen verknüpft. Die Relaxationsraten tasten demnach die Bewegungen des Gitters bei  $\omega \approx 100$  MHz ab. Die Gitterschwingungen sind typischerweise drei Größenordnungen schneller und tragen deshalb nur wenig zur Kernspinrelaxation bei. An Phasenübergängen werden Bewegungen häufig langsam und dominieren dann die Relaxation der Kernspins.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate in TRbHS läßt sich am Phasenübergang mit einem Potenzgesetz beschreiben. Der kritische Exponent der Relaxationsrate wird mit  $\lambda$  bezeichnet.

$$W_i \propto e^I. \quad (3.49)$$

Um die funktionale Abhängigkeit des Exponenten  $\lambda$  von den anderen kritischen Exponenten zu bestimmen, müssen im allgemeinen drei Dinge bekannt sein:

1. der Ordnungsparameter muß identifiziert werden,
2. das dynamische Modell (bzw. die Erhaltungsgrößen am Phasenübergang) muß bekannt sein,
3. der Zusammenhang zwischen Ordnungsparameterfluktuationen  $G_\Phi$  (2.8) und Fluktuationen des Feldgradienten (3.40) ist aufzustellen.

Dieses Problem ist nur für wenige Kristalle gelöst.

Im folgenden werden vier verschiedene Herleitungen für den Zusammenhang zwischen Kernspinrelaxation und den Fluktuationen am Phasenübergang grob skizziert wiedergegeben. Die daraus resultierenden Exponenten sind für die spätere Diskussion in Tab.9 zusammengefaßt. Das Hauptproblem besteht in Ionenkristallen insbesondere in der komplexen Abhängigkeit des EFG von dem Abstand zu den Nachbaratomen (3.15), was bei allen Herleitungen zu speziellen Annahmen führt. Zudem ist für TRbHS der Ordnungsparameter noch nicht bekannt. Die im folgenden aufgezeigten Zusammenhänge können deshalb in der Diskussion nur als Anhaltspunkt dienen.

### Relaxation am Phasenübergang

Häufig wird angenommen, daß die Relaxationsrate (Fluktuationen des EFG) linear von den Fluktuationen des Ordnungsparameters abhängt. Die Fluktuationsfunktion des Feldgradienten  $g(t)$  (3.42) wird mit der des Ordnungsparameters  $G_\Phi(t)$  (2.8) identifiziert. Nimmt man zusätzlich an, daß die charakteristische Frequenz mit dem Wellenvektor der weich werdenden Schwingung wie  $q^2$  skaliert, so ergibt sich [Bj74]:

$$\mathbf{l} = \mathbf{n}(d - z) - \mathbf{g}. \quad (3.50)$$

Analog Tab.1 und (2.11) ist die Rate demnach proportional zur Suszeptibilität, der charakteristischen Frequenz und der Korrelationslänge potenziert mit der räumlichen Dimension  $\{W \propto \chi \xi^{-d} \omega_c\}$ .

### Longitudinale Relaxation im 3d XY-Modell

Der Zusammenhang zwischen Fluktuationen des  $^{87}\text{Rb}$ -Feldgradienten und dem Ordnungsparameter ist ausführlich an  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  und an  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  beim Übergang in die inkommensurable Phase untersucht worden [z.B. De99, HPSWHM95]. Dabei koppelt der Feldgradient an einen zweikomponentigen Ordnungsparameter  $Q_1$  (der Amplitude und Phase der Modulationswelle repräsentiert) welches mit dem 3d-XY-Modell beschrieben wird. Bei der Herleitung wird die Fourierentwicklung von EFG und Ordnungsparameter verglichen und angenommen, daß die Fluktuationen des Ordnungsparameters relaxationsartig stark überdämpft sind (Kap.2.1.2.2). Man kann dabei für die Spektraldichte drei unterschiedliche Bereiche unterscheiden:

Für Temperaturen sehr weit oberhalb der Phasenübergangstemperatur  $T_{IC}$  ist die Relaxationsrate von der Meßfrequenz unabhängig und hängt nur von der statischen Suszeptibilität ab:

$$W \propto c^2 \quad \mathbf{l} = -2\mathbf{g} \quad T \gg T_{IC} \quad (3.51)$$

Nähert man sich dem Phasenübergang, so wird die Relaxation frequenzabhängig. Für typische NMR-Frequenzen nimmt der kritische Exponent von  $-\lambda \geq 2$  auf 0,7 ab.

$$W \propto c^2 / (w\mathbf{t}(0))^2 \quad \mathbf{l} = 3\mathbf{n} - 2\mathbf{g} \quad (3.52)$$

Für Temperaturen sehr nahe bei  $T_{IC}$  wird die Relaxation von der Temperatur unabhängig und ist nur noch eine Funktion der Meßfrequenz.

$$W \propto w^{\frac{1-2h}{2-h}} \quad \mathbf{l} = 0 \quad 0 < T - T_{IC} \ll \epsilon \quad (3.53)$$

Dies wird identifiziert als Bereich mit Fluktuationen, deren inverse Zeitskala kleiner als die Larmorfrequenz ist. Bei sehr langsamen Fluktuationen ist dadurch die Relaxation maximal.

### Longitudinale Relaxation mit O(n)-Symmetrie

Von Kauffmann und Mitarbeitern [KST99] wurde für die gleiche Substanzklasse die longitudinale Relaxation für ein verallgemeinertes XY-Modell (O(n)-Symmetrie) ebenfalls mit relaxatorischer Antwort berechnet (dynamisches Modell A). Es wurde hergeleitet, daß für sehr schnelle Fluktuationen der Exponent  $\lambda$  (für  $z = 2$ ) fast dem Exponenten  $\nu$  entspricht. (Die Basis entspricht nur näherungsweise  $\epsilon$  – im Nenner steht nicht  $T_{IC}$ .)

$$W \propto \left( \frac{T - T_{IC}}{T} \right)^{-n(z-1-h)} \approx e^{-n(z-1-h)} \quad \mathbf{l} \approx -\mathbf{n}(z-1-h) \approx -\mathbf{n} \quad (3.54)$$

Mit den oben berechneten Exponenten ist die Rate also näherungsweise proportional zur Suszeptibilität.

Bei langsamen Fluktuationen hängt die Relaxation wiederum nur von der Meßfrequenz ab:

$$W \propto w^{-(z-1-h)/z} \quad I = 0 \quad 0 < T - T_{IC} \ll \epsilon \quad . \quad (3.55)$$

Die hier berechnete funktionale Abhängigkeit der longitudinalen Relaxationsrate von den statisch kritischen Exponenten unterscheidet sich von der unter (II) aufgeführten. Die aus (3.52) und (3.54) resultierenden numerischen Werte stimmen jedoch fast überein (Tab.9).

### Relaxation durch weiche Gitterschwingungen

Wie in Kap.2.3.3 erläutert, kann man auch den dynamischen Strukturfaktor mittels eines mikroskopischen Bildes von weich werdender Gitterschwingung (Softmode) und quasi-elastischer Linie (Central Peak) erklären. Die NMR bietet für die typischerweise  $10^3$ - $10^{10}$  Hz langsame Softmode ein geeignetes Zeitfenster [Da82, Pe99]. In solchen Ansätzen werden explizit Annahmen über Form und Ankopplung der Softmode getroffen und aus der (z.B. aus Neutronenstreuung) bekannten Form von  $S(q,\omega)$  die Relaxationsrate ermittelt [BBR70, Da82].

### Abhängigkeit von $I$ von anderen kritischen Exponenten

Mit den oben aufgeführten expliziten Abhängigkeiten der Relaxationsrate von den kritischen Exponenten und den in Tab.1 aufgeführten Werten erhält man die in Tab.9 tabellierten Größen.

$\lambda$	Zitat	Dynamisches Modell	Landau $b>0$ $d=4$	Landau trikritisch $d=3$	3d XY	3d Ising	3d Heisenberg
$v$ ( $d-z$ ) $-\gamma$	Bj74	A C	0	-1/2 -1	-0,65	-0,61 -0,74	-0,68
$-v$ ( $z-1-\eta$ )	KST99	A	-1/2	-1/2	-0,65	-0,61	-1,34
$-2\gamma$ $3v - 2\gamma$	De99	A	-2 -1/2	-2 -1/2	-2,63 -0,63	-2,48 -0,59	-2,77 -0,66

Tab.9: Kritischer Exponent  $I$  für verschiedene Wechselwirkungen.

Die zugehörigen statischen Exponenten wurden Tab.1 entnommen. Bei den kursiv gedruckten Exponenten wurde die funktionale Abhängigkeit nur für das 3d-XY-Modell entwickelt. In der oberen Zeile ist die funktionale Abhängigkeit für zwei unterschiedliche dynamische Modelle aufgeführt (A, C), in der letzten Zeile für zwei verschiedene Temperaturbereiche (3.53, 3.54).

Für eine Vielzahl von ferroelektrischen Phasenübergängen – insbesondere bei den zu KDP isostrukturellen Kristallen – wird eine logarithmische Abnahme der Relaxationsrate am Phasenübergang gefunden ( $W_1 \propto \ln(\epsilon^{-1})$ ) [Bj74]. Dies wird dahingehend interpretiert, daß man nicht nahe genug an den kritischen Bereich herankommt und dadurch die Exponenten denen der Landautheorie (Molekularfeldnäherung) entsprechen. Eine Ausnahme bildet KDA, dort findet man  $\lambda = 0,67$ .

### 3.4.4 Weitere Ursachen für longitudinale Relaxation

In Kristallen ist meist die Spektraldichte an der Larmorfrequenz vernachlässigbar klein (Ausnahme sind die oben diskutierten Phasenübergänge). Allein die Frequenzen der akustischen Phononen liegen im MHz-Bereich. Deren Wellenlänge ist aber so groß, daß alle zum EFG beitragenden Ladungen um den gleichen Gittervektor verschoben sind und dadurch die mittlere Fluktuationsamplitude  $\Delta V^{av}$  (3.43) verschwindet. Die Absorption eines einzelnen Phonons – und somit die longitudinale Relaxation durch die in Kap.3.4.3 beschriebenen Prozesse – spielt keine Rolle.

### Relaxation durch Gitterschwingungen

In Fall eines Kristalls ohne Phasenübergang liefert häufig der "zwei Phonon-Ramanprozeß", im folgenden als Ramanprozeß bezeichnet, den größten Beitrag zur Relaxation. Dabei wird sowohl ein Phonon mit Frequenz  $\omega$  emittiert, als auch eines mit  $\omega'$  absorbiert, wobei die Differenzenergie dem Spinsystem für einen Übergang zur Verfügung steht [Ab61, BBR70]. Da die Zeemanenergie klein gegenüber der Phononenenergie ist, kann die Energie des emittierten und des absorbierten Phonons als gleich angesehen werden. Daher ist dieser Relaxationsprozeß von der Meßfrequenz unabhängig und quadratisch abhängig von der Phononenzustandsdichte. Als Näherung der Phononenzustandsdichte  $\rho_p(\omega)$  dient das Debyemodell mit der Grenzfrequenz  $\Theta$  ( $r_p(\omega) = 9N\hbar^3\omega^2 / (kT)^3$ ). Zur Berechnung des Übergangsmatrixelements muß der ortsabhängige Anteil der Quadrupolwechselwirkung (der EFG) nach Normalmoden der Phononen entwickelt werden [Ab61]. Daraus ergibt sich durch Integration über alle Frequenzen (oder die zugeordneten Temperaturen) für die Rate der longitudinale Relaxation

$$W_{Raman} = K' \int_0^\Theta \frac{e^{(h\omega/kT)}}{(e^{(h\omega/kT)} - 1)^2} \left(\frac{\omega}{\Theta}\right)^6 d\omega = K \int_0^{k\Theta/h} \frac{e^{(T'/T)}}{(e^{(T'/T)} - 1)^2} \left(\frac{T'}{\Theta}\right)^6 dT' \quad (3.56)$$

Die Temperaturabhängigkeit läßt sich nur für Grenzfälle analytisch angeben. Für  $T > \Theta$  ist die Relaxationsrate proportional zu  $T^2$ , für  $T \ll \Theta$  ist  $W_{Raman} \propto T^7$  und hängt neben der Debyetemperatur zusätzlich von der Kopplung  $K$  ab<sup>13</sup>.

### Verkürzung von longitudinaler Relaxation durch Spindiffusion

Für TRbHS wird Spindiffusion als Ursache der Relaxation bei tiefen Temperaturen und kleiner Relaxationsrate diskutiert (s. Kap.6.2.1). Räumliche Spindiffusion ist kein Relaxationsprozeß, sondern ein Magnetisierungstransfer zwischen benachbarten Kernen gleicher Energieaufspaltung.

Dabei wirkt im Vier-Niveausystem die Spindiffusion zwischen Niveaus mit gleicher Energieaufspaltung. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden. Im ersten Fall kommt es für spezielle Orientierungen des Kristalls zu gleichen Abständen von zwei oder mehreren Niveaus für verschiedene magnetisch inäquivalente Einbaulagen. Dieser spezielle Fall soll im folgenden nicht weiter betrachtet werden. Zum zweiten haben im Einkristall die benachbarten magnetisch äquivalenten Kerne immer die gleiche Linienaufspaltung. Bei diesen sollte die Spindiffusion schnell sein.

Die Besetzungszahlen gleicher Populationen unterschiedlicher magnetisch äquivalenter Kerne werden durch Spindiffusion also ausgeglichen (Abb.3.4).

Im folgenden sei angenommen, daß die Spindiffusion schneller sei als die schnellste vorkommende Relaxationsrate. Durch den Magnetisierungsaustausch relaxieren alle Kernspins mit gleicher Energieaufspaltung dann weiterhin biexponentiell mit den schnellsten vorkommenden Rate des Ein- und des Zweiquantenübergangs.

Die Spindiffusion hängt dabei quadratisch von der Dipolkopplung und dadurch von der sechsten Potenz des Abstands  $ab$  (Tab.6.). Die Abstände der magnetisch äquivalenten Einbaulagen sind im Einkristall jeweils genau bekannt (Tab.3), wobei die statistische Besetzung der Einbaulagen mit den verschiedenen Rubidiumisotopen (Tab.5) zu berücksichtigen ist. Es ergibt sich eine gekoppelte Ratengleichung, wobei die Raten für die jeweilige Position durch die Abstände und die Isotopenverteilung gegeben sind.

---

<sup>13</sup> Auch bei diesem Relaxationsprozeß kann die explizite Form des weich werdenden transversal optischen Phonons berücksichtigt werden [BBR70], was zu unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Relaxationsrate führt. Auf diesen Ansatz wird im folgenden jedoch nicht weiter eingegangen, da die Messungen die bisher aufgezeigten einfacher beschreibbaren Relaxationsprozesse nicht ausschließen können.

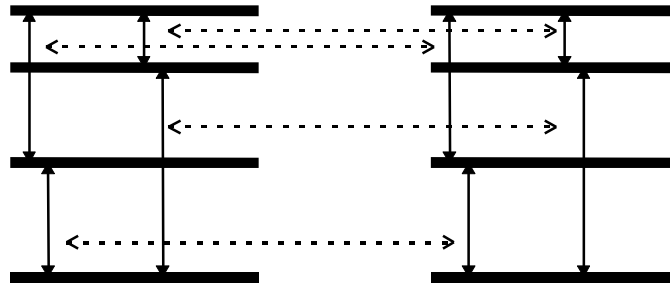


Abb.3.4: Magnetisierungsaustausch durch Spindiffusion (gestrichelt).  
Die Relaxation erfolgt im Kernspinsystem mehrerer durch Spindiffusion gekoppelter Kerne mit  $I=3/2$  mit der jeweils schnellsten vorkommenden Rate des Übergangs.

Nimmt man vereinfachend an, daß die Relaxationsrate proportional zur Anzahl nächster Nachbarn  $N$  bei gleichem Abstand ist, so ist die Diffusionsrate

$$W_{SD} \propto N \frac{g^4}{r^6}.$$

Diese Abhängigkeit kann man nun für verschiedene räumliche Verteilungen von Kernspins einfach untersuchen.

Häufig wird angenommen, daß die Kernspins homogen und isotrop verteilt sind. In diesem Fall nimmt der mittlere Abstand zwischen zwei Kernen abhängig von der natürlichen Häufigkeit  $n$  (Tab.5) mit  $r \propto n^{-1/3}$  ab. Die Spindiffusionsrate ist in diesem Fall proportional zum Quadrat der  $^{87}\text{Rb}$ -Konzentration und beträgt  $W_{SD} \propto n^2 g^4$ .

In TRbHS sind die interatomaren Abstände bekannt und können berücksichtigt werden. Jedes Rb(1) Atom hat (Tab.3.) sechs magnetisch äquivalente Nachbarn im Abstand von  $6\text{\AA}$ . Die natürliche Häufigkeit von  $^{87}\text{Rb}$  beträgt jedoch nur 28% (Tab.5). Daher sind im Mittel nur  $N \approx 1,7$  der benachbarten Gitterplätze mit einem magnetisch äquivalenten  $^{87}\text{Rb}$  Atom besetzt. Die Wahrscheinlichkeit, daß auf den Plätzen der nächsten Nachbarn nur  $^{85}\text{Rb}$ -Atom sitzen, beträgt dementsprechend  $(0,72)^6 = 0,14$ . In diesem Fall ist der Abstand für zwei  $^{87}\text{Rb}$ -Atome mit gleicher Aufspaltung minimal  $8\text{\AA}$ ; die Spindiffusionsrate ist dann einen Faktor  $(8\text{\AA}/6\text{\AA})^6 \approx 6$  kleiner. Vernachlässigt man dies, dann ist die Spindiffusionsrate proportional zur Besetzungszahl  $N$  der  $^{87}\text{Rb}$ -Atome auf den Plätzen nächster Nachbarn und demnach proportional zur  $^{87}\text{Rb}$ -Konzentration  $n$ :  $W_{SD} \propto n g^4$ .

Im Gegensatz dazu hat jedes Rb(2) Atom einen magnetisch äquivalenten Nachbarn im Abstand von  $4\text{\AA}$ , zwei im Abstand von  $6\text{\AA}$  und fünf weitere Nachbarn bei ca.  $7\text{\AA}$ . Der Abstand zu den nächsten magnetisch äquivalenten Nachbarn ist in diesem Fall viel stärker verteilt als für Rb(1), was zu einer größeren Verteilungsbreite von Relaxationsraten führt.

Für Spindiffusion in Kristallen ist demnach die Anordnung magnetisch äquivalenter Einbaulagen von Bedeutung, weil die Kopplung mit  $1/r^6$  abnimmt. In TRbHS erwartet man deshalb unterschiedliches Verhalten an den verschiedenen Einbaulagen der Rubidiumatome.

### 3.4.5 Transversale Relaxation

Als Linienform wird gemäß (3.33) die Fouriertransformierte der zeitlichen Entwicklung der  $T_{1\pm 1}$  Zustände detektiert. Unter transversaler Relaxation soll für diese Arbeit die Zeitskala verstanden werden, mit der die Zentrallinienkohärenzen nicht refokussierbar dephasieren. Folgende Effekte kommen in Betracht:

- Gemäß Kap.3.2.5 sind die Linien durch Verteilungen der Zeeman-, Dipol- und Quadrupolwechselwirkung verbreitert.

- Während Magnetfeldinhomogenitäten durch ein selektives Hahnecho refokussiert werden können, nimmt, wie in Kap.3.3.4 dargelegt, die Amplitude des Hahnechos mit  $\exp(-f(\Theta, \phi) \omega_Q^3 / \omega_L^2 t)$  auf Grund der statischen Quadrupolwechselwirkung ab.
- Die transversale Magnetisierung wird irreversibel durch die Dipolwechselwirkung dephasiert, weil die Kernspins zusätzlich noch im lokalen Dipolfeld ihrer Nachbarn präzedieren. Dies wird ebenfalls nicht durch den selektiven eingestrahlten Puls refokussiert. Gemäß der Linienbreite sollte die transversale Relaxation der in der Arbeitsgruppe untersuchten  $^2\text{H}$ -Relaxation in Glasbildnern ähnlich sein. Bei gaußverteilten lokalen Dipolfeldern zerfällt die transversale Magnetisierung näherungsweise gaußförmig. Jedoch relaxieren die unterschiedlichen irreduziblen transversalen Zustände unterschiedlich schnell [z.B. KDBSSZ98]. Die Dipolkopplung liegt in der Größenordnung von wenigen kHz und steigt durch Substitution der Deuteronen durch Protonen an (Tab.7).
- Darüber hinaus können auch Fluktuationen der Quadrupolwechselwirkung zur Relaxation beitragen. Die Fluktuationen der Quadrupolkopplung lassen die Beiträge der Zentrallinie zu den  $T_{1\pm 1}$ -Zustände mit der longitudinalen Relaxationszeit zerfallen. Es geht jedoch nicht, wie bei Deuteronen, die Spektraldichte bei der Quadrupolkopplung  $j(\omega = \omega_Q \approx 0)$  ein [Ma89].

## 4. Messaufbauten und Auswerteverfahren

### 4.1 Das NMR-Spektrometer

Der Aufbau eines typischen Festkörper-NMR-Spektrometers, apparative Details und Meßtechniken wurde bereits vielfach beschrieben [z.B. FR81, Hi90, Hi93, Ti94]. Die verwendeten NMR-Spektrometer lassen sich jeweils in fünf Baugruppen untergliedern:

- der Magnet, welcher durch sein Feld die zum gyromagnetischen Verhältnis proportionale Zeemanaufspaltung erzeugt,
- die Erzeugung von hochfrequenten Pulsen zur Modifizierung der Kernspins,
- die Signaldetektion zur Messung transversaler Kernspinmagnetisierungen,
- die Meßablaufsteuerung implementiert auf einem PC und
- die Temperaturkontrolle und -messung, welche die Temperatur der Probe im Bereich von 4 K bis 500 K mit einer Genauigkeit von  $< 0,1$  K auf mehrere Stunden stabilisieren kann.

Die Probenhalterungen, im folgenden als Probenstäbe bezeichnet, bestehen aus Meßkopf inklusive Schwingkreis, Temperatursensor, Hochfrequenzzuleitung und elektrischen Anschlüssen.

Im folgenden werden nur die zum Verständnis der Arbeit benötigten Einzelheiten erläutert. Die für das Gelingen der Messungen notwendigen apparativen Details bezüglich Aufbau der temperaturunabhängigen lokalen und abgeschirmten Schwingkreise, der verwendeten zwei-stufigen Temperaturregelung, der Bauweise des Goniometerkopfes usw. sind im Anh.A6 dokumentiert.

#### Magnetfeld und resultierende Larmorfrequenzen

Mittels supraleitender Magnete konnten Felder bis 8 T genutzt werden. Die Messungen der Protonenresonanz wurden bei einer Larmorfrequenz von 90 MHz vorgenommen, die Deuteronen bei 55,05 MHz vermessen. Die Messungen der  $^{87}\text{Rb}$ -NMR fanden bei  $\nu_L = 55,2$  MHz und  $\nu_L = 86$  MHz<sup>14</sup> statt. Die Zeemanaufspaltung konnte bei den Protonen- und den Deuteronenmessungen aus der Mitte der symmetrischen Spektren bestimmt werden. Die Larmorfrequenz bei  $^{87}\text{Rb}$ -NMR wurde sowohl aus den winkelabhängigen Spektren (Kap.A.7) als auch mit RbCl in wäßriger Lösung bestimmt.

#### Erzeugung hochfrequenter Pulse und Modifikation der Kernspinzustände

Die zur Erzeugung der hochfrequenten Pulse verwendeten Komponenten sind in Kap.A.6.2 aufgeführt. Die Breite der Spektren der  $^{87}\text{Rb}$ -Zentrallinie betrug typischerweise 100 kHz. Im Zeitsignal war somit ca. 10  $\mu\text{s}$  nach den hochfrequenten Hochspannungspulsen der erste Nulldurchgang. Dies liegt in der Größenordnung der Totzeit des Spektrometers nach dem Puls. Zum Detektieren wurden deshalb Echos gemäß Kap.3.3.4 (mit einem selektiv auf die Zentrallinie eingestrahlten  $180^\circ$ -Puls) erzeugt (Abb.6.1).

Es wurde jeweils ausgehend von einem (nach fünf  $T_1$ -Zeiten) ausrelaxierten Spinsystem gestartet, da selektiv auf die Zentrallinie eingestrahlte Sättigungspulsfolgen nicht zu einem definierten Ausgangszustand führen (Kap.3.4.2).

Für Messungen von Spektren wurden Hahn-Echos erzeugt, für Messungen der Relaxationszeit wurde vorher mit einem  $180^\circ$ -Puls die Besetzungszahl der inneren Niveaus invertiert

---

<sup>14</sup> Die Larmorfrequenz kann abhängig von der Magnetfeldinhomogenität mit minimal fünf Stellen Genauigkeit angegeben werden. Das Magnetfeld wurde im Zeitraum im Laufe dieser Arbeit mehrfach geändert. Dabei kann es nur 0,1% genau eingestellt werden. Die Larmorfrequenzen variierten daher zwischen verschiedenen Meßserien nach Magnetfeldänderung um ca. 100kHz.

(Inversionspulsfolge). Bei Messungen an Deuteronen wurde statt des Hahn-Echos ein Solid-Echo verwendet.

Die Länge eines selektiv eingestrahlten  $180^\circ$ -Pulses betrug typischerweise  $t_\pi = 2 - 4 \mu\text{s}$  bei kleinen Spulen mit 8 mm Innendurchmesser und  $t_\pi = 20 \mu\text{s}$  bei den 20 mm großen Spulen des Goniometerprobenkopfes. Dies bedeutet, daß bei den langen Pulslängen ein spektraler Bereich von weniger als 50 kHz Breite angeregt wurde. Zur Detektion der Linienverschiebungen wurde in solchen Fällen häufig mit viel kürzeren Pulslängen gemessen. Dadurch wird zwar die Signalamplitude des Echos kleiner, aber gleichzeitig die Anregungsbreite vergrößert.

### Signaldetektion

Die (von der um das Magnetfeld präzedierende Kernspinmagnetisierung induzierte) hochfrequente Spannung wurde mit der zur Erzeugung der Pulse verwendeten Hochfrequenz  $\nu_m$  heruntergemischt. Auf eine spezielle Phasenlage der demodulierenden Hochfrequenz wurde im allgemeinen verzichtet, weil prinzipiell ein Zeitsignal im Imaginärteil vorhanden ist (Kap.3.3.2). Zudem wurde sehr oft nicht bei der Larmorfrequenz gemessen ( $\nu_m \neq \nu_L$ ), was eine weitere Phasendrehung der Kohärenzen bewirkte. Die Phasendrehung wurde deshalb im allgemeinen erst hinterher durch geeignete Software durchgeführt oder durch spezielle Auswerteverfahren umgangen (Kap.4.2.1).

Die  $^{87}\text{Rb}$ -Kernspindichte der verwendeten TRbHS-Proben betrug  $4 \cdot 10^{27} / \text{m}^3$ . Dies ist kleiner als bei den sonst typischerweise in der Arbeitsgruppe verwendeten Substanzen (Tab.18). Aus (3.37) folgt zusätzlich, daß bei reiner Anregung der Zentrallinie das Signal um einen Faktor fünf kleiner ist als bei Anregung des gesamten Spektrums. Deshalb war es notwendig, durch spezielle apparative Aufbauten das "Signal-Rausch Verhältnis" (Kap.A.6.3.2) zu optimieren und zusätzliche Einstrahlungen zu eliminieren (Kap.A.6.).

## 4.2 Auswertung von Spektren

Es wird auf die Grundlagen der Fouriertransformation eingegangen, um die in dieser Arbeit verwendete Transformation des gesamten Echos zu begründen und im Anschluß die zur Bestimmung der EFG implementierten Auswerteverfahren für winkelabhängige Messungen skizziert.

### 4.2.1 Fouriertransformation und Phasenfehler

Die Spektren in der gepulsten NMR werden typischerweise aus der zeitlichen Entwicklung von Kohärenzen durch Fouriertransformation des FIDs erhalten. Meist wird erst ab dem Echomaximum fouriertransformiert. Durch apparative Effekte (s.u.) kommt es zu einer Phasendrehung im Spektrum. Diese kann eliminiert werden, wenn das gesamte Zeitsignal (Abb.6.1) zur Fouriertransformation verwendet wird. Dies wird im folgenden erläutert.

#### Amplitude und Phase der detektierten Spannung

Das in der Spule induzierte im Laborsystem zu  $I_x$  proportionale Induktionssignal

$$U(t) \propto \langle \hat{I}_x \rangle(t) = \langle \hat{I}_x \mathbf{r}(t) \rangle = \langle e^{i\omega_L \hat{I}_z} \hat{I}_x e^{-i\omega_L \hat{I}_z} \mathbf{r}^*(t) \rangle = \langle (\hat{I}_x \cos(\omega_L t) - \hat{I}_y \sin(\omega_L t)) \mathbf{r}^*(t) \rangle$$

wird durch Quadraturdetektion mit der Meßfrequenz  $2\pi\nu_m$  demoduliert (3.33). Die zu  $\langle \hat{I}_x \mathbf{r}^*(t) \rangle$  bzw.  $\langle \hat{I}_y \mathbf{r}^*(t) \rangle$  proportionalen Spannungen  $U_x$  und  $U_y$  geben die Entwicklung der transversalen Kernspinmagnetisierung im rotierenden Koordinatensystem wieder ohne die für alle  $^{87}\text{Rb}$ -Kerne gleiche Zeitentwicklung der Kohärenzen unter der Zeemanwechselwirkung. Diese Spannungen werden im Transientenrekorder (Speicheroszilloskop) in zwei Kanälen (mit acht Bit Auflösung) aufgezeichnet. Die Zeitentwicklung des in  $N$  diskreten Zeitschritten

im Abstand  $t_{\text{tast}}$  aufgenommenen Signals kann in der Basis der (orthogonalen) trigonometrischen Funktionen durch die Fourierkoeffizienten  $s_\omega$  und  $c_\omega$  beschrieben werden.

$$U_{x,y}(t) = \sum_{n=0}^N c_w^{x,y} \cos(\omega t) + s_w^{x,y} \sin(\omega t) \quad \omega = \frac{2\pi n}{N t_{\text{tast}}}$$

Die Fourierkoeffizienten werden durch Fouriertransformation des Zeitsignals ermittelt. Nimmt man  $U_x$  als Real- und  $U_y$  als Imaginärteil der induzierten Spannung  $U$  an, so läßt sich die Zeitentwicklung schreiben als

$$U(t) = \sum_{w=-p/t_{\text{tast}}}^{p/t_{\text{tast}}} u_w \exp(i\omega t) = \sum_w |u_w| \exp(i\omega t + i\phi)$$

Die Fourierkoeffizienten geben die Zeitentwicklung des Signals wieder und entsprechen den im Spektrum vorkommenden Übergängen. Da, wie in Kap.3 gezeigt wurde, nur Kohärenzen der Zentrallinie durch selektive Pulse erzeugt werden können, entspricht  $|u_\omega|$  der Kernspindichte von  $^{87}\text{Rb}$  mit der Frequenz  $\omega$  der Zentrallinie. Die Phase  $\phi$  gibt die Phasendifferenz zwischen dem in der Empfangsleitung verstärkten Signal und der am Quadraturempfänger anliegenden Demodulationsfrequenz an.

### Einfluß der Zeitentwicklung auf die Fourierkoeffizienten

Die Zentrallinie wird im folgenden wie ein effektives Spin  $1/2$ -System betrachtet. Bei einem idealen selektiven Puls, der nur den zentralen Übergang modifiziert, haben alle Spins mit  $m = \pm 1/2$  die gleiche Rotationsfrequenz  $\omega_1$  um das eingestrahlte transversale Magnetfeld<sup>15</sup>. Die Kohärenzen der Zentrallinie mit beliebigem  $\Delta\nu$  haben nach einem solchen  $90^\circ$ - $I_y$ -Puls alle die gleiche Phase  $\phi = 0$ , also  $\text{Im}(u_w) = c_w^y = s_w^x = 0$ .

Durch den im rotierenden Koordinatensystem zu  $I_z$  proportionalen zweiten Term der Magnusentwicklung (3.31), werden  $I_x$ -Zustände in  $I_y$  und umgekehrt transferiert und sind nicht unabhängig voneinander (Kap.3.3.2). Die Fourierkoeffizienten von  $U_x$  und  $U_y$  sind somit voneinander abhängig  $\text{Re}(u_w) = c_w^x = s_w^y$ .

Ist diese Beziehung auf Grund von apparativen Fehlern oder wie bei NMR an Satelliten (bedingt durch den ersten Term der Magnusentwicklung) nicht erfüllt, so kommt es zu zusätzlichen Linien bei der negativen Frequenz. Durch endliche Pulslängen und apparative Phasenfehler wird der Realteil mit dem Imaginäranteil gemischt. Dies kann entweder durch nachträgliche Korrekturen oder durch Fouriertransformation des gesamten Echos behoben werden [SS94, Ca91], was im folgenden ausgeführt wird.

### Fouriertransformation symmetrischer Spektren

Im folgenden sind Funktionen  $f(x)$  mit verschwindendem Imaginärteil von besonderem Interesse. Die Fouriertransformierte  $F(q)$  ist dann symmetrisch im Realteil und antisymmetrisch im Imaginärteil:

$$f(x) = f^*(x) \quad \Leftrightarrow \quad F(q) = F^*(-q) \quad (4.1)$$

Bei der Spektroskopie an Deuteronen beispielsweise wird ein  $I_x$ -Zustand durch den  $T_{20}$ -Term nicht in einen  $I_y$ -Zustand überführt. Der Imaginäranteil im Zeitsignal verschwindet, und es gilt  $f(t) = f^*(t)$ . Daraus folgt, gemäß (4.1), daß der Realteil des Spektrums  $F(\omega) = F^*(-\omega)$  symmetrisch ist. Umgekehrt entspricht ein rein reelles Spektrum  $f(\omega) = f^*(-\omega)$  einem antisymmetrischen Zeitsignal  $F(t) = F^*(-t)$  (Abb.4.1). Dies kann man nur bei Aufzeichnung des gesamten Echos erhalten. Die Fouriertransformation eines halbseitigen Echos (FID) ( $t > 0$ ) führt deshalb zu zusätzlichen Anteilen im Imaginärteil, die durch Phasenfehler mit dem Realteil des Spektrums gemischt werden.

<sup>15</sup> Solch ein Puls ließe sich durch eine  $\sin(x)/x$ -Funktion im Zeitbereich realisieren. Deren Fouriertransformierte ergibt dann im Spektrum einen Rechteckpuls.

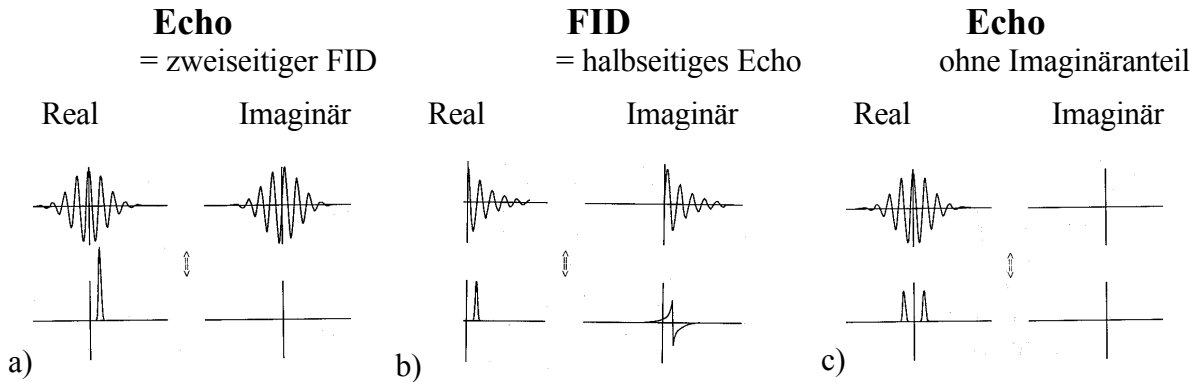


Abb.4.1: Vergleich der Fouriertransformierten unterschiedlicher Zeitsignale [Ca91]

### Linienverbreiterung und Phasendrehung

Die Verbreiterung der Spektren und der Zerfall der Kohärenzen im Zeitgebiet läßt sich im Frequenzgebiet meist durch Faltung des Spektrums mit einer Gauß- oder Lorentzlinie beschreiben. Im Zeitgebiet entspricht dies der Multiplikation des Echos mit einer Gaußfunktion bzw. einem zweiseitigen exponentiellen Zerfall. Die Fouriertransformierten von Gauß- bzw. Lorentzlinie sind dabei symmetrische und rein reelle Funktionen (und enthalten keine Anteile im Imaginärteil):

$$\int_{t=-\infty}^{t=\infty} e^{-(t^2/2s^2)} e^{i\omega t} dt \propto e^{-w^2 s^2/2} e$$

$$\int_{t=-\infty}^{t=\infty} e^{(-|t|/t)} e^{i\omega t} dt \propto \int_{t=-\infty}^{t=0} e^{(t/t)} e^{i\omega t} dt + \int_{t=0}^{t=\infty} e^{(-t/t)} e^{i\omega t} dt \propto \frac{2/t}{w^2 + 1/t^2}$$

Wird die Fouriertransformation mit einem halbseitigen Echo oder einem FID-Datensatz durchgeführt, so entspricht dies im Zeitgebiet einer Multiplikation mit einer halbseitigen Gauß- oder Exponentialfunktion mit  $U = 0$  für  $t < 0$ . Die Fouriertransformierte von halbseitigen Funktionen enthält imaginäre Anteile.

Durch die endliche Länge des HF-Pulses und der Güte des Schwingkreises werden jedoch nicht alle Spins durch das HF-Feld gleichartig um  $I_y$  geklappt [Ki96]. Das Zeitsignal wird mit einem apparativen frequenzabhängigen Phasenfaktor  $\exp(i\phi_\omega)$  multipliziert:

$$\phi'_\omega = \phi_0 + f(\omega) \quad I(t) = \sum_{w=-2p/t_{\text{last}}}^{w=-2p/t_{\text{last}}} a_w e^{i\omega t} e^{i f_w}$$

Zusätzlich wird bei Verschiebung des Zeitnullpunktes der Fouriertransformation um  $\Delta t$  das Spektrum zusätzlich mit  $e^{i\omega\Delta t}$  multipliziert.

Das Spektrum des zweiseitigen Echos kann also (ohne apparative Phasenfehler und bei korrekter Wahl des Zeitursprungs) rein reell sein. Wegen der Multiplikation mit den frequenzabhängigen Phasenfaktoren wird das Spektrum in der komplexen Ebene gedreht. Die Wurzel des zugehörigen Leistungsspektrums (Summe aus quadriertem Real- und Imaginärteil) entspricht jedoch dem phasenkorrigierten Realteil des Spektrums.

Demgegenüber werden bei der Fouriertransformierten eines halbseitigen Echos die imaginären Anteile der halbseitigen Faltungsfunktion durch den apparativen frequenzabhängigen Phasenfaktor mit dem Realteil der Funktion gemischt. Im Spektrum müssen die apparativen und die durch die Zeitverschiebung resultierenden Phasenfaktoren herausgerechnet werden, um die imaginären Anteile des halbseitigen Zerfalls zu eliminieren.

### Phasenkorrektur

Eine für alle Frequenzen konstante Phasendrehung kann direkt am Spektrometer eingestellt werden, so daß  $\exp(i\phi_{\omega=0})$  reell gewählt werden kann. Da im allgemeinen der komplexe Phasenfaktor nicht bekannt ist, wird dieser in eine Potenzreihe entwickelt. Meist reicht zur Beschreibung der Phasendrehung die Berücksichtigung von Phasenfehlern bis zur quadratischen Ordnung.

$$\phi'_{\omega} = \phi_0 + \phi_1 \omega + \phi_2 \omega^2 + \dots \quad (4.2)$$

Beim Leistungsspektrum des gesamten Echos ist eine Phasenkorrektur weder möglich noch nötig, da der Betrag von  $a_{\omega}$  ermittelt wird. Existieren im Spektrum nur reelle Anteile, oder solche, die durch apparative Phasenfehler in den Imaginärteil gedreht wurden, so entspricht das Leistungsspektrum dem phasenkorrigierten Realteil.

### Anwendungseinschränkung für Leistungsspektren

Die Bestimmung der Spektren durch Leistungsspektren aus den Echos ist nicht durchführbar, wenn

- die Spektren wartezeitabhängig ihre Form ändern,
- teilrelaxierte Spektren aufgenommen werden sollen, bei denen auch negative Amplituden vorkommen, oder
- das Echo nicht weit genug vom letzten Puls getrennt werden kann und somit nicht beiderseits des Echos wieder auf Null abfällt, wodurch das Zeitsignal nicht mehr symmetrisch ist.

### 4.2.2 Bestimmung des EFG aus winkelabhängigen Spektren

Gemäß (3.16) kann aus den fünf Komponenten des EFG direkt die Linienverschiebung berechnet werden. Um umgekehrt aus den Linienverschiebungen auf den EFG zu schließen, werden viele Spektren von definiert orientierten Einkristallen benötigt. Die Probleme und durchgeführten Lösungsverfahren werden im folgenden kurz diskutiert und im Anh.A.4 ausführlich beschrieben.

Durch Fouriertransformation des gesamten Echos ist es einfach, selbst bei großen Spulen und den daraus resultierenden Phasenfehlern, Spektren aus dem Zeitsignal zu erhalten. Damit wird es möglich, viele Spektren in endlicher Zeit auszuwerten. Die derart ermittelten Spektren konnten jeweils gut mit  $n_{mi}$  Linien gleicher Breite und Amplitude angefüllt werden.

Zwei grundlegende Probleme sind bei der Auswertung dann zu lösen:

- Der eine Datensatz mit  $n_{mi}$  Linienverschiebungen je Orientierung muß  $n_{mi}$  Datensätzen mit jeweils einer Linienverschiebung je Orientierung zugeordnet werden.  
Im Spektrum sind die Linien nicht unterscheidbar. Dies kann allein durch die unterschiedliche Winkelabhängigkeit der Linienverschiebungen geschehen.  
Die Komplexität steigt zum einen mit steigender Zahl magnetisch inäquivalenter Einbaulagen zum anderen, wenn sich die EFG und somit die Linienverschiebungen nur wenig unterscheiden.
- Die Orientierungen des Kristalls bezüglich dem Magnetfeld müssen geschickt gewählt werden, so daß trotz der komplexen Winkelabhängigkeit aus der Linienverschiebung leicht die Komponenten des Feldgradienten ermittelt werden können.

Für letztere Schwierigkeit bietet sich an, den Kristall jeweils um Achsen senkrecht zum Magnetfeld zu drehen. Entsprechend (A.6) kann aus solch einer Drehung der Betrag zweier Komponenten des Feldgradienten und ein relatives Vorzeichen bestimmt werden. Durch Ausnutzung spezieller Symmetrien (Kap.A.4.1) bzw. durch Drehung um drei zueinander

senkrechte Kristallachsen (Kap.A.4.2) kann dann der Feldgradient vollständig bestimmt werden.

Beides funktioniert jedoch nur, wenn vorher die Linienverschiebungen je Winkel den  $n_{mi}$  verschiedenen Datensätzen zugeordnet werden konnten. Für Datensätze, bei denen dies nicht möglich ist, wurden die Feldgradienten mittels einer Fitroutine variiert. Als geeignet stellte sich eine Kostenfunktion heraus, bei der das Produkt der Abweichung des Fitwerts zu allen  $n_{mi}$  Linienverschiebungen je Winkel berücksichtigt wurde (Kap.A.4.3). Da die quadrupolare Linienverschiebung in zweiter Ordnung Störungstheorie viel größer ist als die winkelabhängigen Linienverschiebungen durch andere Wechselwirkungen, sind die Winkelabhängigkeiten der drei zueinander senkrechten Drehachsen stark korreliert. Deshalb wurden diese drei Drehungen jeweils gemeinsam angefitet.

Um die Vielzahl apparativer Fehlereinflüsse zu verringern, wurde dieser Fit für mehrere EFG gleichzeitig durchgeführt, und es wurden jeweils die gleichen apparativen Fitparameter (Kap.A.4.4) verwendet.

Die für die Auswertung wichtigen Einflüsse von anisotroper chemischer Verschiebung, Winkeleinstellungen und anderen apparativen Fehlern werden ebenfalls im Anhang erläutert.

### 4.3. Messung der multiexponentiellen Relaxation

Gemäß (3.44) relaxieren die Populationen magnetisch äquivalenter Kernspinensembles biexponentiell. Schon bei zwei unterschiedlichen Einbaulagen reichte die Qualität der gemessenen Relaxationskurven der Gesamtmagnetisierung nicht für die Anpassung mit einem vierfach exponentiellen Zerfall aus. Die Anpassung der Gesamtmagnetisierung mit einem gedehnt exponentiellen Zerfall und die selektive Messung der Zerfallskurven einzelner Linien werden im folgenden beschrieben.

#### 4.3.1 Gedeht- und bi- exponentielle Relaxation

Sowohl ein gedehnt exponentieller Zerfall, als auch ein biexponentieller Zerfall mit gleichen Vorfaktoren hat jeweils vier freie Fitparameter. Die bi- (3.44) oder multiexponentiellen Zerfälle wurden meist durch gedehnt exponentielle Funktionen angenähert:

$$M_0(t) = M_0 + A_0 \exp(-(t/T_1)^b) \approx M_0 + A_0 / 2 \{ \exp(-2t W_1) + \exp(-2t W_2) \}. \quad (4.3)$$

Dabei ist  $\beta$  der Dehnungsexponent und  $1-\beta$  gibt die Abweichung vom exponentiellen Verhalten an. Nur für  $\beta = 1$  und  $W_1 = W_2$  sind biexponentielle Relaxation und gedehnt exponentieller Zerfall gleich.

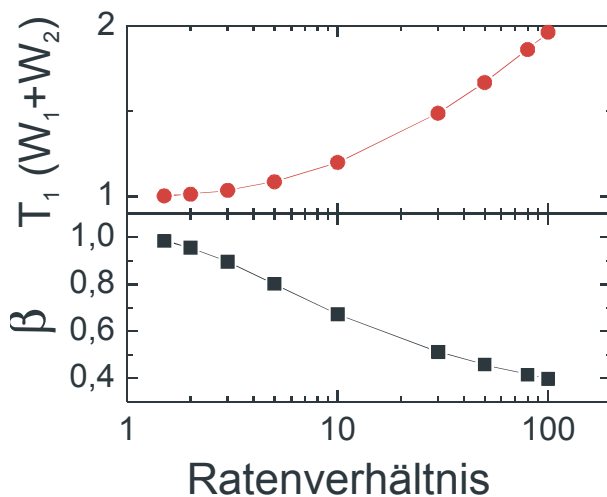


Abb.4.2: Gedeht exponentielle Anpassung einer biexponentiellen Kurve. Die aus einem Fit gewonnenen Parameter des gedehnt exponentiellen Zerfalls sind gegen das Ratenverhältnis des biexponentiellen Zerfalls aufgetragen.

Um den Fehler abzuschätzen, der aus Anpassung eines multiexponentiellen durch einen gedehnt exponentiellen Zerfall resultiert, wurden für verschiedene Verhältnisse von  $W_1/W_2$  biexponentielle Kurven mit gedehnt exponentiellen Kurven (4.3) angepaßt. Dabei wurden Amplitude  $A_0$  und Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  nicht variiert. Die Resultate sind in Abb.4.2 wiedergegeben. Für ein anwachsendes Verhältnis der Zerfallsraten wird  $\beta$  kleiner. Die aus der Anpassung ermittelte Zeitkonstante  $T_1$  ist etwas größer als die mittlere inverse Rate (3.45).

### 4.3.2 Selektive Anregung

Zur Messung der Biexponentialität des Populationszerfalls wurden Messungen der Relaxationsrate an einzelnen Linie durchgeführt. Dazu wurden zwei verschiedene Verfahren verwendet.

Zum einen wurden für verschiedene Abstände von Inversionspuls und Detektionsphase das Spektrum aufgezeichnet. Die Auswertung ist aber wegen der auftretenden Phasenfehler bei Messung mit langen Pulsen (Kap.4.2.1) bei breiten Spektren schwierig. Die Spektren müssen dabei jeweils phasenkorrigiert werden, um die Höhe und Fläche der einzelnen Linien sauber bestimmen zu können. Dieses Verfahren eignet sich nur dann, wenn die Linien nahe beieinander liegen und kurze Pulslängen realisierbar sind.

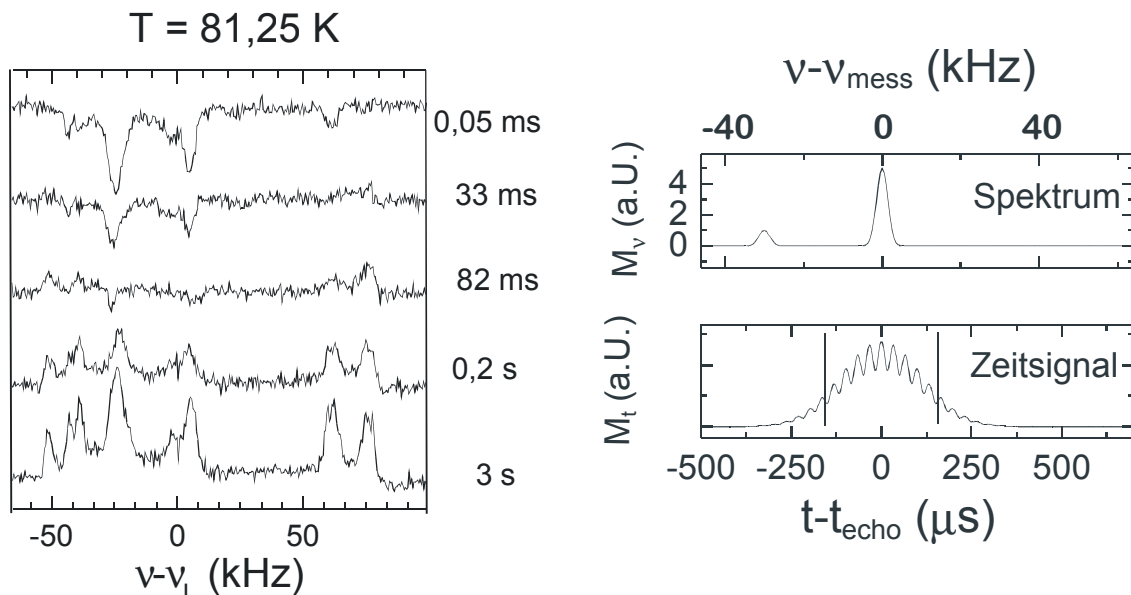


Abb.4.3: Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit einzelner Linien.

Links: Teilrelaxierte Spektren für verschiedene Wartezeiten.

Rechts: Prinzip der Messung bei resonanter Einstrahlung auf der zu messenden Linie bei gleichzeitig langer Pulslänge. Das zeitliche Meßfenster ist durch zwei Balken angedeutet.

Zum anderen wurden typische Echopulsfolgen bei der Resonanzfrequenz einzelner Linien angewendet. Bei winkelabhängigen Messungen und dem verwendeten Goniometerprobenstab bestand das Hauptproblem in der Größe der Spulen und den damit verbundenen langen Pulszeiten, respektive schmalen Anregungsbreiten. Wegen der großen Pulslänge wird die Magnetisierung nur bei der Meßfrequenz invertiert und refokussiert. Wählt man die Meßfrequenz gleich der Linienposition, so zeigt diese Linie im Realteil des Zeitsignals ab dem Echomaximum ein monoton fallendes Signal, das immer größer als Null ist. Alle nicht resonanten Linien ergeben oszillierende Beiträge im Zeitsignal (Abb.4.3). Das Meßfenster wurde deshalb im Zeitsignal entsprechend breit gewählt, so daß die nicht resonanten Linien

keinen Beitrag lieferten, die resonante Linie hingegen konstruktiv aufsummiert wurde. Im allgemeinen wurde deshalb das eingestrahlte transversale Magnetfeld absichtlich abgeschwächt, um die Pulslänge zu vergrößern.

Dieses Verfahren funktioniert gut, wenn die Linien getrennt sind ( $>30\text{kHz}$ ) und sich die Linienform bei verschiedenen Pulsabständen nicht ändert. Insbesondere ist die Auswertung einfach, da nicht erst Spektren fouriertransformiert und phasenkorrigiert werden müssen, sondern direkt die Amplitude der Magnetisierung aufgenommen wird. Zudem spielt die Resonanzgüte des Schwingkreises im Gegensatz zur Messung mit teilrelaxierten Spektren eine untergeordnete Rolle.

Prinzipiell könnten für kleine Linienabstände die zu messenden Linien über geeignete Pulsfolgen, wie bei Deuteronen häufig durchgeführt, selektiert werden. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht angewendet, weil die Wirkungen von Multipulsfolgen an der selektiv angeregten Zentrallinie noch nicht ausreichend verstanden sind (Kap.3.3.4).

## 4.4 Zweikreisgoniometer und Polariskop

Das **optische Zweikreisgoniometer** wurde benutzt, um die Winkel zwischen den Kristallflächen zu bestimmen. Ein schematischer Aufbau ist in Abb.4.4 dargestellt. Der auf der Spitze der Drehachse  $p'$  befestigte Kristall wird so gedreht, daß eine Kristalloberfläche das in der  $op$ -Ebene gebündelte Licht in das Beobachtungsmikroskop spiegelt. Die Orientierung der Kristallflächen kann durch den Drehwinkel  $\alpha$  des Tisches senkrecht zu  $o$  und durch Drehung um den Winkel  $\beta$  um die  $p'$ -Achse verändert werden. Das Mikroskop wird zuerst durch Einstellung der Kristallfläche auf maximale Reflektion des Lichts grob vorjustiert. In einem

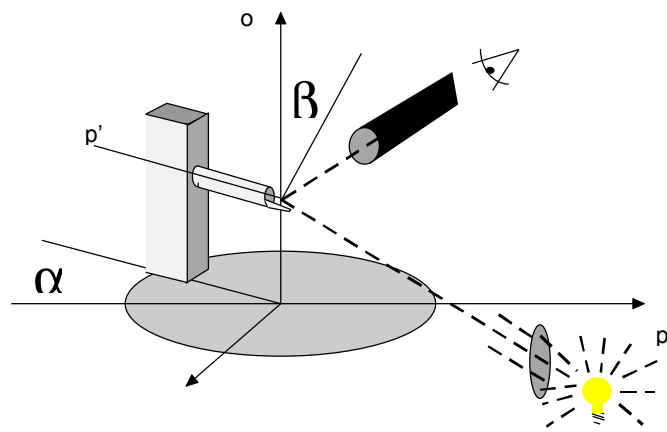


Abb.4.4: Schematischer Aufbau des optischen Zweikreisgoniometers.

Projektionsverfahren können dann Lichtsymbole auf die Mitte des Mikroskopobjektivs feinjustiert werden. Dies funktioniert nur gut bei glatten ebenen Oberflächen neuer Kristalle. Ansonsten wurden die Symbole von verschiedenen Oberflächenbereichen mit kleinen Winkelunterschieden zurückgespiegelt und erschienen im Beobachtungsookular verschwommen. Aus den für alle auftretenden Kristallflächen bestimmten Winkeln ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) können die Ebenenvektoren bestimmt werden und aus deren Skalarprodukt der Winkel zwischen den auftretenden Ebenen.

Das **Polariskop** dient zur Detektion von Domänen mit unterschiedlichem Brechungsindex und somit der Verzwilligung von Kristallen. Polarisiertes Licht wird durch eine Glasplatte geleitet, auf welche die Kristalle gelegt werden. Durch einen zweiten großflächigen Polarisationsfilter, welcher ca. 10 cm oberhalb angebracht ist, kann man die Kristalle durch die beiden Polarisationsfilter unter polarisiertem Licht betrachten und mit der Hand in verschiedene Richtungen drehen. Besitzt der Kristall Domänen unterschiedlicher Kristallorientierung und optischer Aktivität, so zeigt er in diesen Bereichen Unterschiede in der transmittierten Helligkeit.

Mit dem **Polarisationsmikroskop** wurden die Kristalle auf Verzwillingung und Domänen im Submillimeterbereich untersucht, jedoch keine kleinen Domänenbereiche entdeckt.

### 4.5 Dielektrische Messungen

Mit dielektrischen Messungen kann innerhalb weniger Stunden (und mit nur 3 l Helium als Kühlflüssigkeit) festgestellt werden, ob die aus der Kristallzucht erhaltenen Proben einen Phasenübergang zwischen Raumtemperatur und 4 K besitzen. Dabei wurden die frequenzabhängige Polarisierbarkeit und Leitfähigkeit temperaturabhängig mit den in der Arbeitsgruppe [Ki00, Ba98] vorhandenen Spektrometern gemessen.

Um die Kristalle durch Kontaktierung mit Leitsilber nicht für die NMR unbrauchbar zu machen wurde mit verschiedenen Verfahren versucht, die Kristalle nur zwischen zwei Platten einzuklemmen, so daß einerseits die Platten fest auf der Oberfläche des Kristalls saßen, und andererseits der Kristall durch den Druck nicht brach. Als praktikabel stellte sich heraus, zwei dünne Metallplatten mit den Drähten zu kontaktieren und diese mit Teflonband fest auf zwei parallele Flächen der Probe zu binden. Dieser Plattenkondensator ließ sich problemlos bis zu Heliumtemperaturen mechanisch stabil realisieren. Die so charakterisierten Kristalle konnten später für andere Messungen weiterverwendet werden.

Diese Kondensatoren wurden an einem speziellen Probenhalter befestigt und in eine mit flüssigem Helium teilweise gefüllte Vorratskanne eingeführt. Dabei ist die Probe in einer Metallumhüllung untergebracht, welche mit Temperatursensor und Heizung versehen ist. Wird diese nun langsam in die Heliumkanne abgesenkt, so kühlt das gasförmige Helium oberhalb der Flüssigkeit die Probe. Die gewünschte Temperatur kann durch Gegenheizen und Variation der Höhe der Probe über dem Flüssigkeitsspiegel eingeregelt werden.



## 5. Probenherstellung und -charakterisierung

Die Ergebnisse dieser Arbeit konnten nur durch Messungen an Einkristallen gewonnen werden. Die Kristallzucht wurde von Herrn A. Maiazza an der TU-Darmstadt durchgeführt. Dabei ist es ihm mit einem für diese Kristalle bisher nicht angewendeten Zuchtverfahren gelungen, TRbHS-Kristalle in Kubikzentimetergröße zu züchten, so daß auch Messungen mit den in der Arbeitsgruppe vorhandenen NMR-Spektrometern durchgeführt werden konnten. Die Probenherstellung wird im ersten Teil dieses Kapitels beschrieben. Da die Kristalle einige Eigenschaften zeigen, die im Widerspruch zu bisher veröffentlichten Daten stehen, wurden die Kristalle mittels dielektrischen Messungen (Kap.5.2), optischer Vermessung des Flächenwachstums und mittels Röntgenstreuung (Kap.5.3) charakterisiert. Die Ergebnisse werden im folgenden kurz dargestellt.

### 5.1 Probenherstellung

Die deuterierten Kristalle wurden aus wäßriger Lösung von  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  (99,8%) und  $\text{D}_2\text{O}$  (99,9%) unter Überschuß von  $\text{D}_2\text{SO}_4$  (98% Lösung, 99,5%  $^2\text{H}$ ) gezogen. Für die teilprotonierten Kristalle wurde anteilig  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt. Die Lösung wurde in einem abgeschlossenen Behälter auf einer Heizplatte bei ca.  $70^\circ$  plaziert. Die Chemikalien zur Herstellung der Kristalle stammten von der Firma Aldrich. Die Kristalle wuchsen an der Behälterwand im durch thermische Konvektion erzeugten Flüssigkeitsstrom. Der Temperaturgradient im Behälter betrug empirisch abgeschätzt vom Kristallzüchter drei Kelvin.

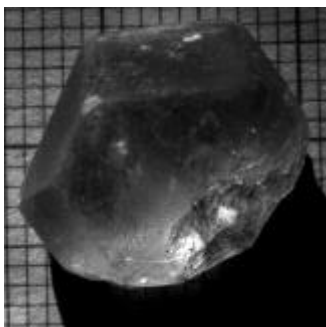


Abb.5.1: Foto vom größten vorhandenen Kristall ( $x = 0,65$ ).



Abb.5.2: Aufnahme von typischen Kristallen.



Abb.5.3: Inverse Streulichtmikroskopieaufnahme eines Pulvers. Die kurzen Striche entsprechen 2 mm, die langen 10 mm.

Der größte Kristall ist in Abb.5.1 auf Millimeterpapier gezeigt, die Höhe beträgt 7mm. Typischerweise wuchsen nur 1-2 mm dicke Plättchen mit Kantenlängen von 5-10 mm (Abb.5.2). Es sind Schlieren und Versetzungen in den Kristallen zu erkennen. Oben rechts und unten links sind die Kristalle zusammengewachsen. Aus anderen Ansätzen wurden nur millimetergroße Kristalle gezogen. Wie die Größe der Kristalle von den Parametern der Kristallzuchtapparatur abhängt, konnte noch nicht festgestellt werden. Im folgenden wird die Deuteronenkonzentration  $x$  der  $\text{Rb}_3\text{H}_{1-x}\text{D}_x(\text{SO}_4)_2$  Kristalle bezüglich der Deuteronenkonzentration in der wäßrigen Lösung angegeben.

Für die Messungen an Pulvern wurden Einkristalle in normaler Atmosphäre gemörsert, bis die gemessenen Spektren ausreichend glatt waren. Aus der Simulation von Pulverspektren folgt (Kap.6.1.5), daß typischerweise  $10^5$  Kristallite für ein glattes und in 1 kHz Schritten aufgelöstes Spektrum benötigt werden. Bei einem Probenvolumen von wenigen Kubikmillimetern folgt eine benötigte Korngröße von maximal  $10\ \mu\text{m}^3$ . Die inverse

Dunkelfeldaufnahme einer Pulverprobe ist in Abb.5.3 gezeigt. Die Kristallite entsprechen der oben geforderten Größe.

## 5.2 Phasendiagramm

Die mit dem Tauchstab (Kap.4.5) gemessenen temperatur- und konzentrationsabhängigen Dielektrizitätskonstanten sind in Abb.5.5 gezeigt. Oberhalb des Phasenübergangs nimmt die dielektrische Konstante mit abnehmender Temperatur gemäß einem Curie-Weiß-Gesetz zu. Am Phasenübergang nimmt die Polarisierbarkeit der Probe durch die sich ordnenden Dipolmomente ab. Das Maximum verschiebt sich mit steigender Protonenkonzentration zu tieferen Temperaturen. Die aus dem Maximum ermittelten Übergangstemperaturen sind zusammen mit den aus der Literatur bekannten Werten im Phasendiagramm in Abb.5.4 aufgetragen. Es wurde in dieser Arbeit im Vergleich zu den aus Literatur bekannten Werten eine ca. 10 K höhere Phasenübergangstemperatur gefunden (Kap.7.2). Dies liegt außerhalb des Temperaturmeßfehlers der für diese Arbeit benutzten Apparaturen.

Abb.5.4: (rechts)  
Dielektrizitätskonstante ( $x, T$ )

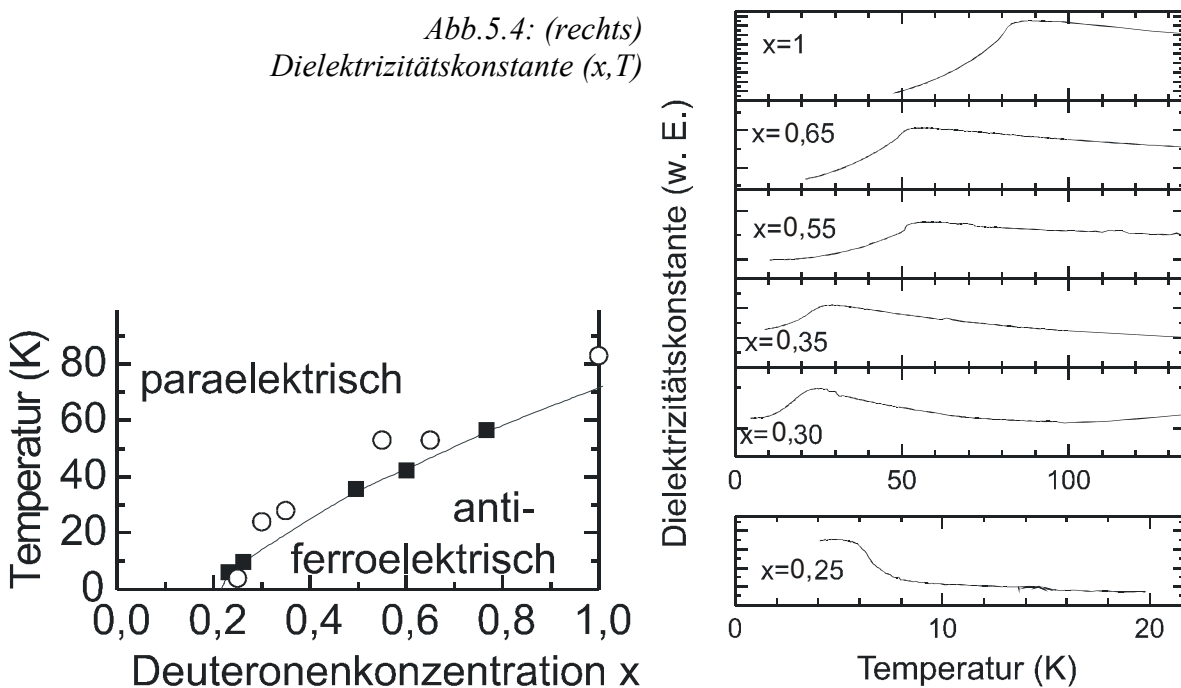


Abb.5.5: Phasendiagramm von TRbHS [Ge92].

Die aus den eigenen dielektrischen Messungen erhaltenen Übergangstemperaturen sind zusätzlich als offene Kreise eingezeichnet.

Um das exakte Phasendiagramm für die mit diesem neu angewandten Verfahren gezogenen Kristalle zu erhalten, ist es notwendig, die im Kristall eingebaute Deuteronkonzentration zu bestimmen. Dies kann mit  $^2\text{H-NMR}$  gemessen werden. Dazu wird jeweils ein deutrierter Einkristall zusammen mit einem teildeutierten Einkristall in einer großen Spule plaziert. Aus dem Flächenverhältnis der auftretenden Linien im Spektrum und dem Gewichtsverhältnis der beiden Kristalle kann die Konzentration bestimmt werden. Aufgrund der benötigten großen Spulen und den daraus resultierenden langen Pulslängen sowie ungleichmäßiger Anregung und kleinem Füllfaktor der Spule sind viele Akkumulationen für ein Spektrum notwendig. Wegen der langen longitudinalen Relaxationszeit von mehreren hundert Sekunden wurde das Projekt vorerst zurück gestellt.

Die Methode der Kristallzucht hat demnach Einfluß auf die Ordnungstemperatur, da die in anderen Arbeitsgruppen untersuchten TMHX-Kristalle durch langsames Verdampfen erhalten wurden. Möglich wäre, daß in den Kristallen mit kleinerer Übergangstemperatur ein höherer Protonenanteil vorhanden ist. Dies ist zumindest für die vollständig deuterierten Kristalle unwahrscheinlich, da keine Protonen in der Zuchtlösung gewesen sein sollten. Außerdem können, so weit dokumentiert, mittels Kristallzucht durch Konvektion bei TRbHS größere Kristalle gezogen werden. Andere Gruppen berichten bei Verwendung von langsamer Verdampfung nur von kubikmillimetergroßen Kristallen.

## 5.3 Strukturelle Charakterisierung

### 5.3.1 Röntgenstreuung

Um sicherzustellen, daß die gezüchteten Kristalle trotz höherer Übergangstemperatur auch zur Klasse der TMHX gehören, wurden Röntgenstreuuntersuchungen durchgeführt. Es konnte in Durchstrahlung der Kristalle jedoch keine Beugungsmuster aufgenommen werden, weil die großen Kristalle zu viele Gitterfehler beinhalteten.

#### Gitterparameter bei Raumtemperatur

Zur Strukturaufklärung wurden zuerst von D. Schollmeier (Fachbereich Chemie, Uni Mainz) Röntgenstreuenaufnahmen unter kleinem Streuwinkel an den Oberflächen des Kristalls durchgeführt. Für die für die winkelabhängigen Messungen bei Raumtemperatur (Abb.6.3) verwendeten Kristall (Abb.5.9) konnten die Gitterparameter zu  $a = 10,2 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,0 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,0 \text{ \AA}$  und  $\beta = 103,1^\circ$  ermittelt werden.

An Bruchstücken der Kristalle werden von H. Böhm und Mitarbeitern (Mineralogie, Uni Mainz) Röntgenstreuuntersuchungen für verschiedene Konzentrationen vorbereitet. Erste Röntgenstreuenaufnahmen am deuterierten Kristall, die zur Orientierung des Kristalls dienen, sind in Abb.5.6 gezeigt. Sie sind bei Raumtemperatur wiederum mit der publizierten Raumtemperaturstruktur kompatibel. Bei Messung senkrecht zur monoklinen Achse ist die Gleitspiegelebene, entlang der monoklinen  $b$ -Achse die zweizählige Symmetrie gut zu erkennen. Diese Bruchstücke zeigten keine Winkelfehler größer als  $1/10^\circ$ .

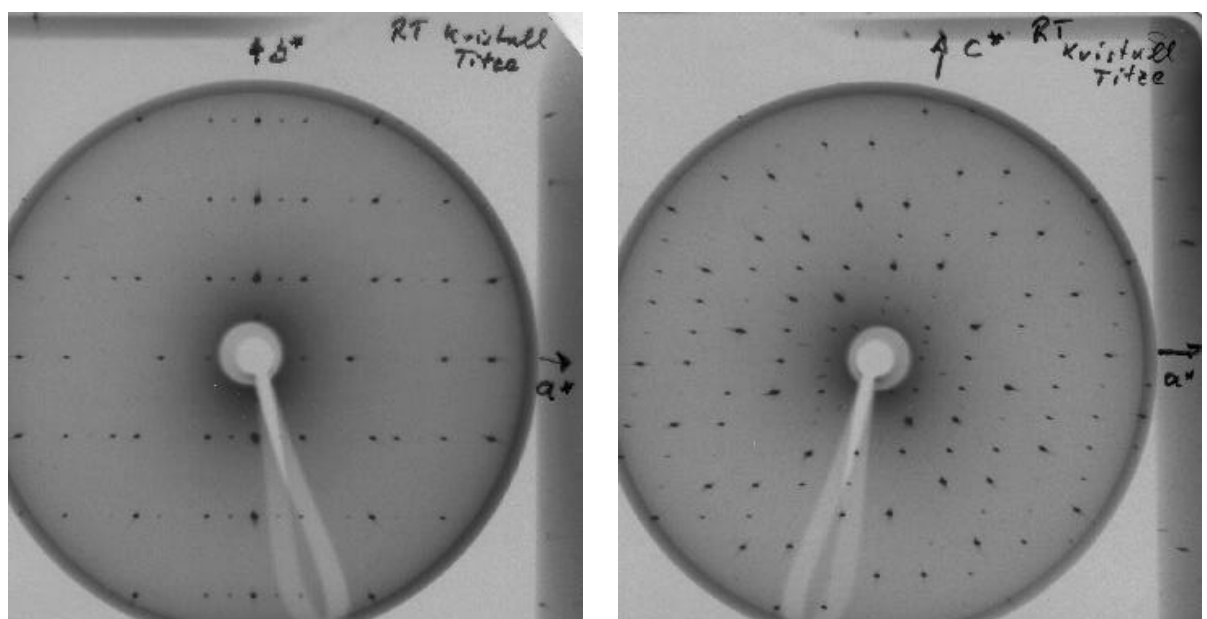


Abb.5.6: Röntgenstreuenaufnahmen parallel zur  $c$ - und  $b$ -Achse ( $x=1$ ) [KB99].

### Orientierung des Kristalls auf dem Goniometerkopf

Um die winkelabhängig gemessenen Größen im monoklinen Achsensystem angeben zu können, ist es notwendig, die Orientierung des Kristalls bezüglich des Achssystems des Goniometerkopfes zu kennen (Kap.A.1). Hierfür wurden für den in Abb.5.7 abgebildeten Kristall von H.K. Quan (AK Böhm) Lauerückstreuaufnahmen durchgeführt und die monokline b-Achse ermittelt. Diese bildet mit den Achsen des Goniometerkopfes Winkel von  $17,8 \pm 0,25^\circ$  und ragt aus der vw-Ebene  $2,15 \pm 0,25^\circ$  heraus. Dies ist schematisch in der Abbildung eingezeichnet. Mit diesem Kristall wurden die EFG bei 100 K und 78,1 K bestimmt (Abb.6.3, Abb.6.8).

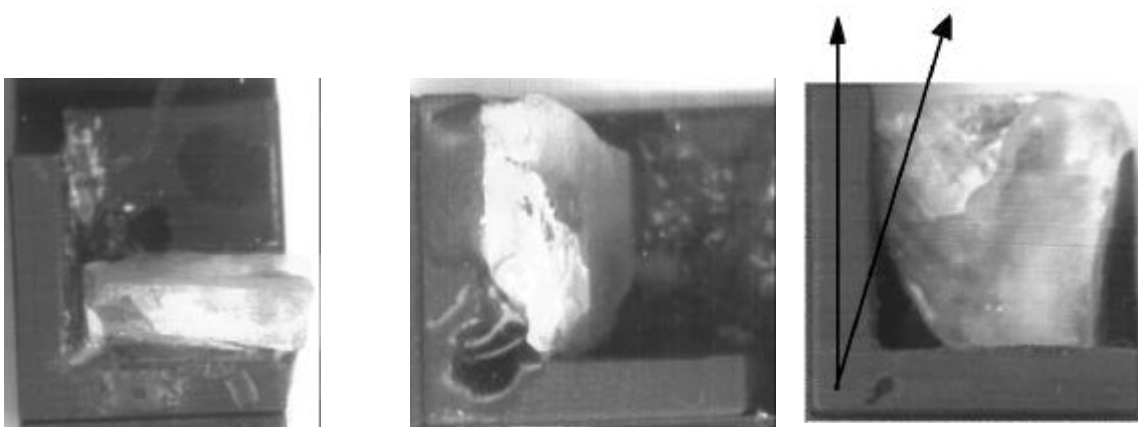


Abb.5.7: Kristalleinbau im Goniometerkopf bei Drehungen um  $v'$ ,  $w'$  und  $u'$ . Die Drehachse  $x$  steht jeweils senkrecht auf der Bildebene. Die aus Lauerückstreuaufnahmen (Kap.5.3) ermittelte Lage der monoklinen  $b$ -Achse ist zusammen mit der  $w'$ -Achse zusätzlich eingezeichnet.

### Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter

Die temperaturabhängigen Gitterkonstanten wurden von K. Kusz (AK Böhm) bisher nur an  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  bestimmt. Diese an einem Vierkreisdiffraktometer mit Drehanode aufgenommenen Werte sind in Abb.5.8 abgebildet. Zusätzlich sind die Gitterparameter von  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  bei 292K [FFH85] eingetragen. Der Unterschied entspricht dem von TKHS. Der Temperaturverlauf folgt qualitativ dem für TKHS ermittelten [NUKKT90, NWKTG90]. Dort unterscheiden sich die protonierten und deuterierten Kristalle in den Gitterkonstanten um 1%. Die von A. Maiazza gezüchteten Kristalle sind somit mit denen von Fortier und Mitarbeitern vergleichbar. Im Vergleich zu den in Kap.2 aufgeführten Gitterparametern der deuterierten Kristalle bei [DMJLB98] sind die von A. Maiazza gezüchteten deuterierten Kristalle um 7% kleiner. Wie später gezeigt wird, stimmen trotzdem viele Eigenschaften der unterschiedlich großen Kristalle gut überein.

Am Phasenübergang konnte keine strukturelle Änderung der Raumgruppe festgestellt werden, obwohl der Kristall in der NMR deutlich einen Phasenübergang zeigte. Die mit einem Zählrohr durchgeführten Untersuchungen sollen mit einer CCD-Kamera als empfindlicherem Detektor wiederholt und mit Messungen an  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  verglichen werden.

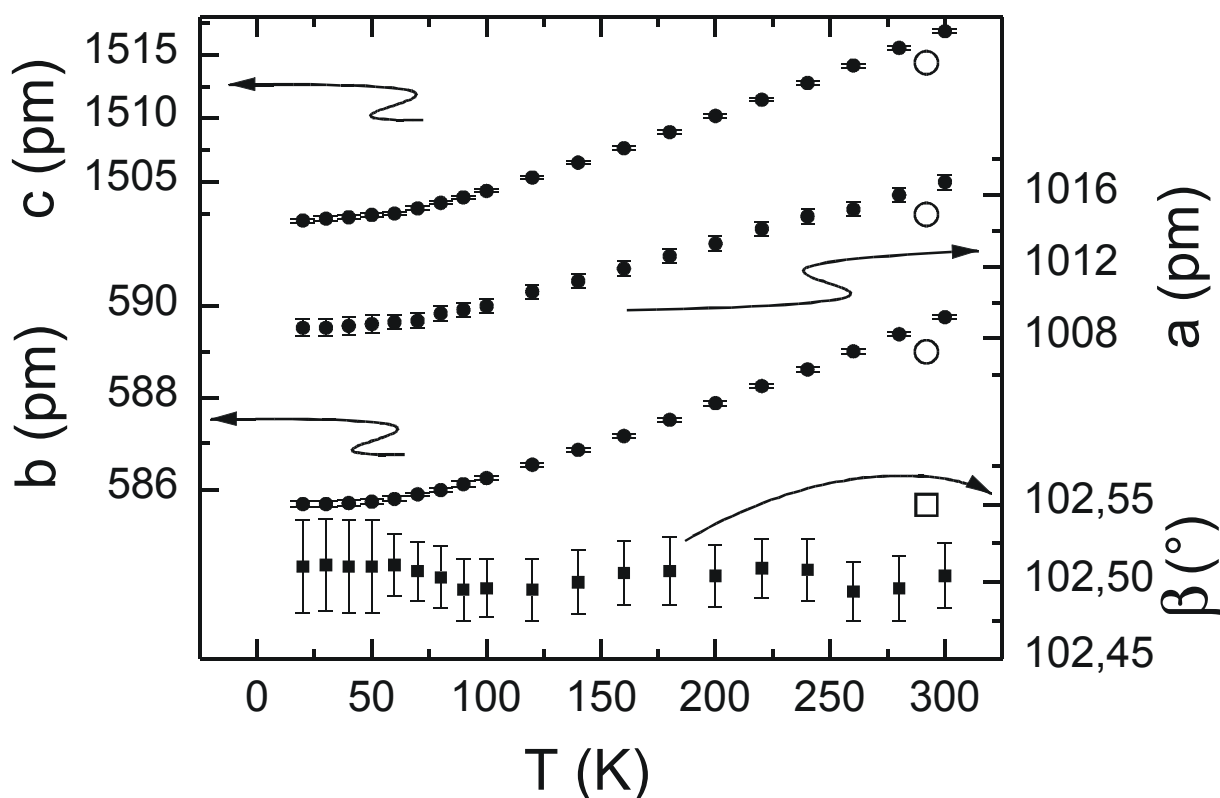


Abb.5.8: Länge der Kristallachsen und monokliner Winkel von  $Rb_3D(SO_4)_2$  [KB99]. Die großen Symbole sind die Gitterparameter von  $Rb_3H(SO_4)_2$  [FFH85].

### 5.3.2 Flächenbestimmung

Um die Lage der monoklinen Achsen im Kristall zu bestimmen, eignet sich bei bekannter Raumgruppe auch die Messung der Winkel zwischen den verschiedenen auftretenden Kristallflächen. Die Messungen des Flächenwachstums wurden sowohl am MPI für medizinische Forschung (Heidelberg) als auch im Fachbereich Mineralogie der Uni Mainz mit dem in Kap.4.4 beschriebenen optischen Zweikreisgoniometer durchgeführt.

Beim volldeutierten Kristall, der für die winkelabhängigen Messungen bei Raumtemperatur (Abb.6.3) verwendet und von D. Schollmeier mit der Röntgenstreuung vermessen wurde, waren die Winkel zwischen vier Ebenen meßbar. Diese zwei großen parallelen Flächen, eine lange Kantenfläche und eine kurze Kantenfläche, werden im folgenden mit G1, G2, L und K bezeichnet. Der Kristall ist schematisch in Abb.5.9 gezeigt. Zusätzlich sind die monoklinen Achsen, die des Goniometerkopfes und die auf die ab-Ebene projizierten Winkel der Schnittgeraden  $\alpha$  und  $\beta$  dargestellt.

Aus den ermittelten Flächenvektoren kann der Winkel zwischen den Kristallflächen berechnet werden (s. Anh.A3):

Winkel zwischen G1/G2 und L (8 Wertepaare):  $65,1^\circ \pm 1,4^\circ$ ,

Winkel zwischen G1/G2 und K (8 Wertepaare):  $58,0^\circ \pm 2,2^\circ$ ,

Winkel zwischen K und L (4 Wertepaare):  $76,3^\circ \pm 7,4^\circ$ .

Der auf die ab-Ebene projizierte Winkel zwischen K und L wurde mittels Geodreieck bestimmt und betrug  $\beta = 60^\circ$ .

Die großen Flächen wurden in der Röntgenstreuung immer als (001) Flächen oder a-b-Ebenen identifiziert, was nicht im Widerspruch zu den später durchgeführten winkelabhängigen NMR-Messungen steht. Zudem wachsen meist die Flächen in Richtung des längsten Gittervektors am langsamsten, was ebenfalls für obige Vermutung spricht. (Aus den

5. Probenherstellung und -charakterisierung

Röntgenuntersuchungen unter kleinen Winkeln an der Oberfläche wurde geschlossen, daß diese Flächen näherungsweise den (001), (110), ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) Flächen entsprechen. Daraus würde jedoch ein Winkel von jeweils  $83^\circ$  von L und K mit den großen G-Flächen folgen, welches nicht zu den Winkelmessungen paßt.)

Aus dem Vergleich der gemessenen Flächenwinkel mit den theoretisch berechneten (Tab.10) wird K mit der ( $\bar{2}21$ ) Fläche identifiziert, während für die Fläche L sowohl (132) als auch ( $3\bar{3}\bar{2}$ ) in Frage kommt (Tab.10, Anh. B). Diese Flächen sind im Schnitt durch die ab-Ebene in Abb.5.10 eingezeichnet.

	h	k	l	G1	G2	L	K	a	b
<b>h</b>	0	0	1	0	180	112	59	90	90
<b>k</b>	0	0	-1	180	0	68	121	90	90
<b>l</b>	1	-1	-2	112	68	0	79	62	37
<b>G1</b>	0	0	1	0	180	112	59	90	90
<b>G2</b>	0	0	-1	180	0	68	121	90	90
<b>L</b>	3	3	-2	112	68	0	79	62	37
<b>K</b>	-2	2	1	59	121	79	0	116	42
<b>a</b>	1	0	0	90	90	62	116	0	90
<b>b</b>				90	90	37	42	90	0
<b>L<sub>a-b</sub></b>	3	3	-2	90	90	22	65	60	30
<b>K<sub>a-b</sub></b>	-2	2	1	90	90	63	31	120	30

Tab.10: Berechnete Winkel von Kristallflächen. Es sind die Winkel zwischen verschiedenen Kristallflächen, den monoklinen Gitterachsen und den Schnittflächen mit der ab-Ebene aufgeführt. Die durch Messung bestimmten Größen sind hervorgehoben (Auszug aus Anh.A7, Tab.20).

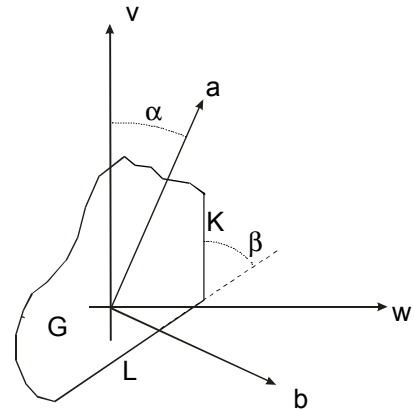


Abb.5.9: Skizze des in Abb.6.3 bei Raumtemperatur verwendeten Kristalls. Indizierung siehe Text.

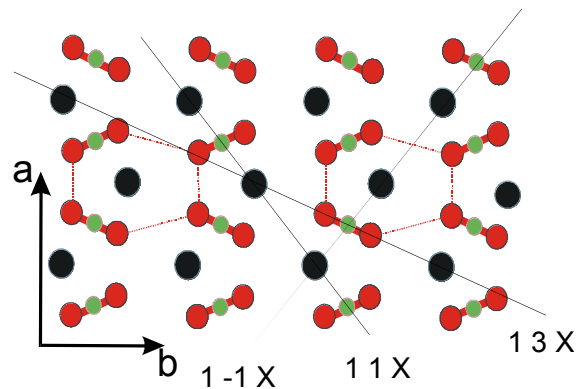


Abb.5.10: Wachstum der Kristallflächen in der ab-Ebene. Die Symbole der Atome entsprechen denen in Abb.2.4.

Aus den winkelabhängigen Messungen der Spektren bei 300 K um die  $c^*$ -Achse des Kristalls folgt zusätzlich, daß die Achsen des Goniometerkopfs einen Winkel von  $\alpha = 25^\circ$  mit den monoklinen Achsen bildeten, während L projiziert auf die ab-Ebene einen Winkel von  $34^\circ$  mit v einschloß. Mit dieser zusätzlichen Information kann L als  $3\bar{3}\bar{2}$  Fläche identifiziert werden.

Demnach ist das Wachstum von Flächen mit den Millerschen Indizes  $|h| = |k|$  bevorzugt. Diese Kenntnis erleichtert bei neuen Kristallen die Bestimmung der monoklinen Achsen.

## 6. Ergebnisse der NMR-Messungen

Zur Untersuchung von TRbHS wurde primär die  $^{87}\text{Rb}$ -NMR eingesetzt, da zum einen Proben im gesamten Konzentrationsbereich von protonierten bis deuterierten Kristallen gemessen werden können und zum anderen die Relaxationszeiten in einem für die Messungen günstigen Zeitbereich liegen.

### 6.1 Spektren

Die in diesem Kapitel gezeigten Spektren wurden im allgemeinen mit einer Echopulsfolge (Kap.4.1) mit einem Pulsabstand von 100 - 400 $\mu\text{s}$  aufgenommen. Bei diesem Pulsabstand führt die statische Quadrupolwechselwirkung noch zu keiner signifikanten Linienformänderung (3.38). Weil das gesamte komplexe Zeitsignal nach dem letzten Puls (inklusive Echo) fouriertransformiert wurde, sind keine dispersiven Anteile im Spektrum vorhanden (Kap.4.2.1). (Dadurch konnten selbst bei großen Spulen und langen Pulslängen die Spektren sehr zuverlässig ermittelt werden.)

Durch die schmale Anregung wird nur die Amplitude an den Rändern des Spektrums erniedrigt. Typische Zeitsignale und deren Spektren sind in Abb.6.1 gezeigt. Eine manuelle Phasenkorrektur zur Auswertung der Spektren war nur notwendig für teilrelaxierte Spektren bei kurzen Pulslängen.

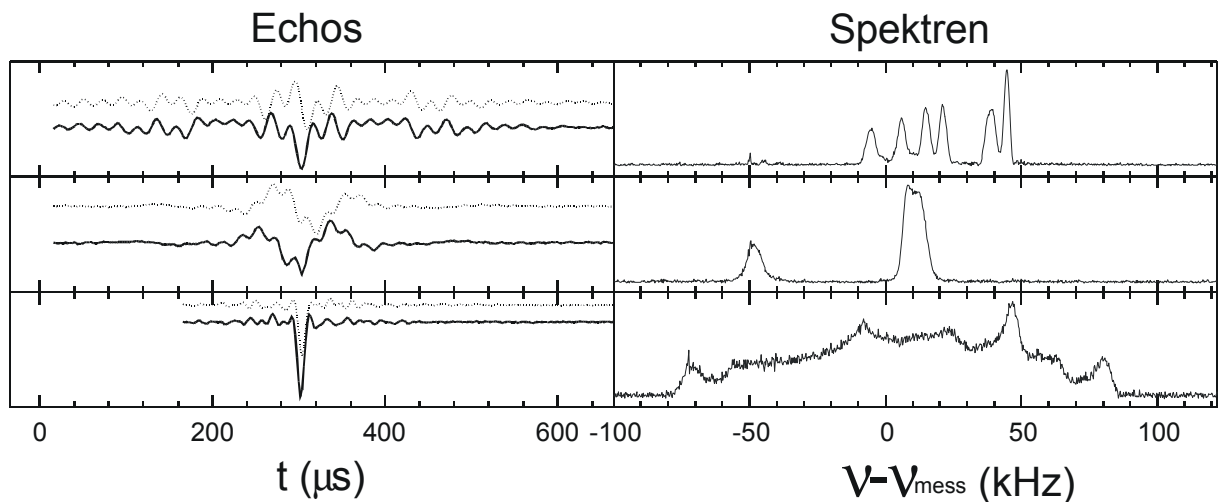


Abb.6.1: Echos und zugehörige Spektren.

Von oben nach unten sind typische Messungen eines beliebig orientierten Einkristalls bei 78K, bei Raumtemperatur und eines Pulvers aufgetragen. Der Realteil der induzierten Spannung ist jeweils als durchgezogene, der Imaginärteil als gepunktete Linie gezeichnet. Auf der rechten Seite sind die Wurzeln aus den zugehörigen Leistungsspektren aufgetragen.

#### 6.1.1 Elektrische Feldgradienten der paraelektrischen Phase

Spektren eines deuterierten Einkristalls bei Raumtemperatur sind für verschiedene Orientierungen in Abb.6.2 dargestellt. In der paraelektrischen Phase sind für eine beliebige Orientierung jeweils drei Linien zu sehen, die sich bei Drehung des Kristalls verschieben. Die Linien haben bei gleichmäßiger Anregung des Spektrums (kleine Spulen, kurze Pulslängen) jeweils die gleiche Fläche. Daraus folgt, daß in der Elementarzelle drei magnetisch inäquivalente Einbaulagen für die Rubidiumatome mit gleicher Häufigkeit vorkommen. Gemäß einer monoklinen Struktur A2/a ( $Z = 4$ ) sind dies die vier Rb(1)- und je die Hälfte der Rb(2)-Atome. Magnetisch äquivalent sind Einbaulagen insbesondere dann, wenn sie durch

Inversionssymmetrie ineinander übergehen (Kap.3.2.2). Eine Brechung der Inversionssymmetrie würde zu mehr als drei Linien führen, was in der gesamten paraelektrischen Phase nicht beobachtet wurde.

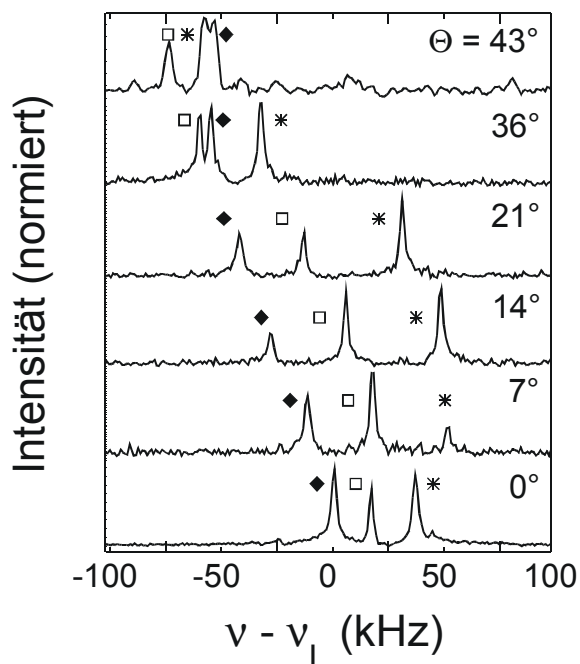


Abb.6.2: Orientierungsabhängige Spektren bei Raumtemperatur ( $x=1$ ).

Die Orientierung entspricht der Drehung um die  $w$ -Achse bei Raumtemperatur. Die Symbole kennzeichnen die Zuordnung der Linienpositionen zu drei magnetisch inäquivalenten Einbaulagen.

Die Linienbreite von 2 kHz entspricht der berechneten Größenordnung der  $^{87}\text{Rb}$ - $^{87}\text{Rb}$ -Kern-dipolwechselwirkung (Tab.7). Mit dieser Linienbreite als obere Grenze kann die maximale Fehlorientierung von einzelnen Domänen gegeneinander bestimmt werden. Bei einer Spektrenbreite von 150 kHz müssen die Kristallite gemäß (A.3) um weniger als  $1^\circ$  gegeneinander verkippt sein. Dies läßt sich auch qualitativ aus den oberen beiden Spektren erkennen. Die durch einen Stern gekennzeichnete Linie verschiebt sich bei Drehung von  $14^\circ$  nach  $36^\circ$  ( $\Delta\Theta = 22^\circ$ ) um  $\delta\nu = 80$  kHz. Entsprechend dem Verhältnis von  $\delta\nu / \Delta\Theta$  können bei der gegebenen Linienbreite die Kristallite keine Fehlorientierung größer als  $1^\circ$  aufweisen.

### Hauptwerte des EFG

Zur Bestimmung der Symmetrie der EFG wurde die Winkelabhängigkeit der Linienverschiebungen untersucht. Je Kristall wurde dabei um drei aufeinander senkrecht stehende Achsen gedreht. Die Drehachsen standen jeweils senkrecht zum äußeren Magnetfeld. Die Linienverschiebungen sind gegen den Drehwinkel in Abb.6.3 aufgetragen. Bei Raumtemperatur und 100K wurden für die beiden Messungen zwei verschiedene Kristalle verwendet, da sich der bei Raumtemperatur vermessene Kristall durch Kontakt mit Kondenswasser aufgelöst hatte. Deshalb sind die Orientierungen der monoklinen Kristallachsen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  bezüglich denen des Goniometerkopfes  $u$ ,  $v$ ,  $w$  unterschiedlich (Achsen s. Anh.A.1). Bei der bei Raumtemperatur gewählten Orientierung lag die  $u$ -Achse im Rahmen des Meßfehlers parallel zur kristallinen  $c^*$ -Achse, also dem Normalenvektor der größten Kristallfläche.

Die Linienverschiebungen der drei magnetisch inäquivalenten Einbaulagen haben sehr unterschiedliche Winkelabhängigkeiten. Dadurch können für jede Drehrichtung die Linienverschiebungen zu drei Sätzen gruppiert werden, die sich gemäß (3.17) durch fünf Fourierkomponenten parametrisieren lassen. Aus dem Vergleich der Linienposition an den Schnittpunkten der drei Drehungen können die insgesamt neun Datensätze in drei weitere Sätze entsprechend den drei Einbaulagen aufgeteilt werden.

Bei beiden Temperaturen umspannen die durch Vierecke (Rauten und Quadrate) gekennzeichneten Linienpositionen einen kleineren Frequenzbereich und haben somit eine kleinere Quadrupolkopplung als die mit Sternen gekennzeichneten Resonanzlinien. Bei der Drehung um  $u$  ist eine Spiegelebene sichtbar, welche die durch Vierecke gekennzeichneten Kurven ineinander überführt. Diese können daher gemäß Kap.2.4.1 den Rb(2) Einbaulagen zugeordnet werden. Der Linienverlauf der Rb(1) Einbaulage wird auf sich selbst abgebildet.

Der von der Rb(1)-Einbaulage umspannte Frequenzbereich bei 100 K ist größer als bei Raumtemperatur. Dies deutet auf einen temperaturabhängigen Feldgradienten an dieser Atomposition hin. Zusätzlich erkennt man, daß bei der Drehung um  $u$  bzw.  $u'$  die Linienposition von Rb(1) sich fast nicht ändert, während bei den beiden anderen Drehungen eine ähnliche Winkelabhängigkeit vorliegt. Dies deutet auf einen axialsymmetrischen Feldgradienten, der nahezu in  $c^*$ -Richtung ausgerichtet ist.

Die quantitative Auswertung ist in Anh.A.8 ausführlich dargelegt. Die ermittelten Hauptwerte des EFG (und somit Kopplung und Asymmetrie) sind vom Achsensystem unabhängig und in der ersten Zeile von Tab.11 und Tab.12 aufgelistet.

### **Fehlereinflüsse bei den winkelabhängigen Messungen**

Der Fehler in Bestimmung der Linienposition ist, wie man aus den Linienbreiten ersieht, kleiner als 1 kHz und daher kleiner als die Symbolgröße in Abb.6.3. Größer ist der systematische Fehler aus der Ungenauigkeit des Drehwinkels. Dieser war kleiner als  $\pm 1^\circ$  und bewirkt einen Frequenzfehler von bis zu  $\pm 3$  kHz. Dies folgt sowohl aus (A.3), als auch aus Bereichen, in denen sich die Linienverschiebung maximal ändert (s. Abb.6.2 und Abb.6.3).

Die winkelabhängigen Messungen bei 100 K wurden jeweils direkt im Anschluß an die Aufnahme der winkelabhängigen Messungen bei 78 K (Abb.6.8) durchgeführt und starten deshalb nicht beim Drehwinkel von  $\Theta = 0^\circ$ . Dadurch sind zusätzlich die Absolutwinkel und die daraus resultierenden Linienpositionen fehlerbehaftet.

Als weiterer Fehlerbeitrag wird gelegentlich eine nicht senkrechte Ausrichtung der Drehachse zum Magnetfeld diskutiert [Fr98]. Dieser Winkel liegt auf Grund der neuen Bauweise des Goniometerkopfes gemäß Abb.A.2 und des Einbaus des Probenstabs im Kryostaten unter  $0,1^\circ$ . Der daraus resultierende Fehler ist dadurch kleiner als 1kHz.

Für die Messungen bei Raumtemperatur, die zu Beginn dieser Dissertation durchgeführt wurden, war die Temperatur wegen eines defekten Kryostaten durch die Labortemperatur vorgegeben und deshalb über mehrere Tage nur auf  $\pm 5$  K konstant. Dies hat insbesondere Einfluß auf die temperaturabhängige Kopplung von Rb(1). Zusätzlich waren für die Drehung um die  $u$ -Achse mehrere Meßserien zur Ermittlung des Linienverlaufs notwendig, da mit 20 mm großen Spulen und daher kleinem Füllfaktor gemessen werden mußte. Der 2 mm dicke Kristall stand dabei senkrecht in der Spule, und das Spektrometer war noch nicht rauscharm aufgebaut. Aufgrund des starken Rauschens konnte in den Spektren nur die Linienposition bestimmt werden. Die aufgetragenen Linienverschiebungen sind hier die aus mehreren Messungen bestimmten Mittelwerte.

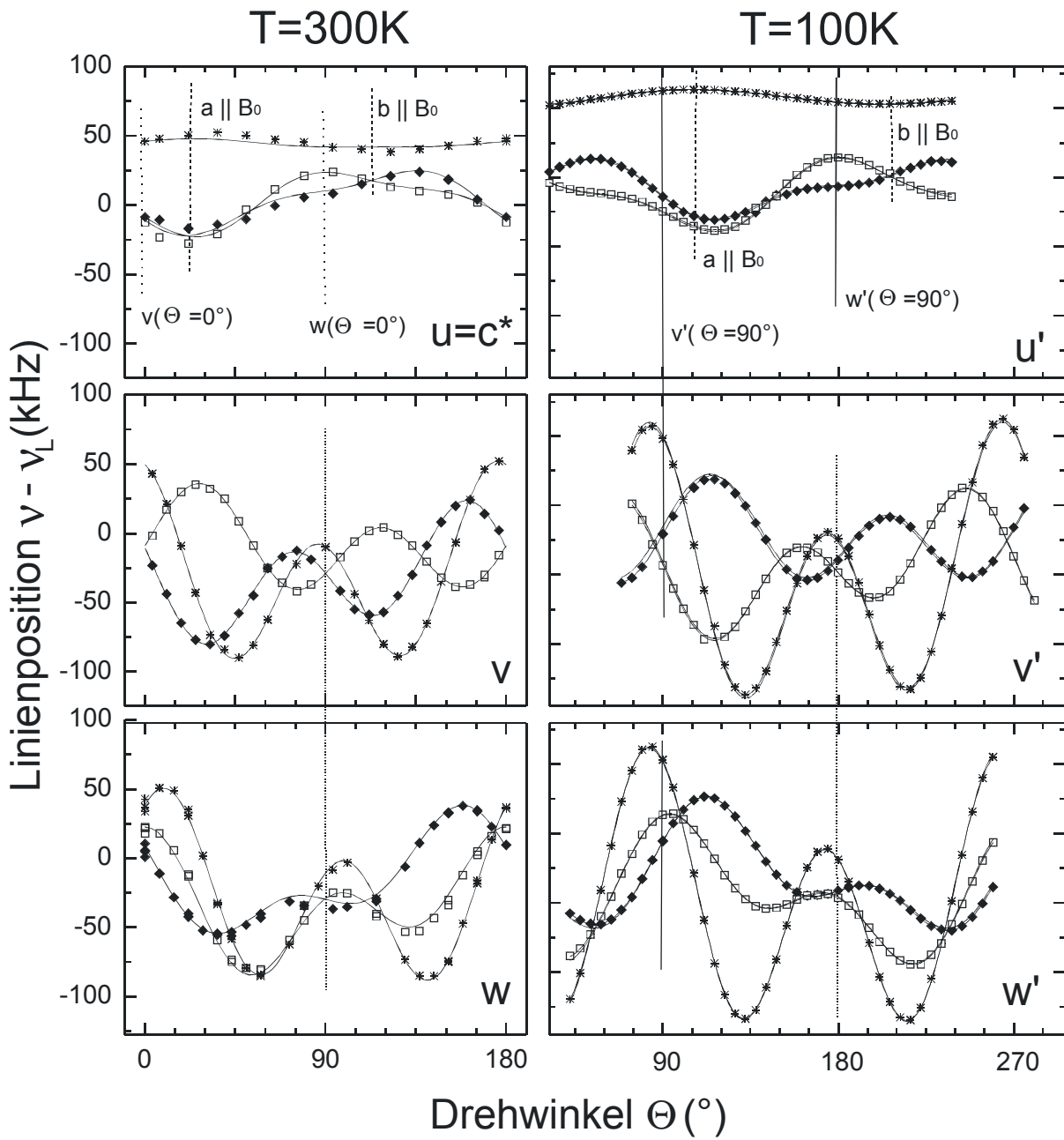


Abb.6.3: Winkelabhängige Linienverschiebung bei 300 K und 100 K. Die Kristalle wurden jeweils um drei orthogonale Achsen senkrecht zu  $B_0$  gedreht. Die Symbole entsprechen denen in Abb.6.2. Die Orientierungen, bei denen die monoklinen  $a$ - bzw.  $b$ -Achsen annähernd parallel zu  $B_0$  stehen und die Startpositionen der anderen beiden Drehungen sind in den beiden oberen Grafiken eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien entsprechen Fits mit fünf Fourierkomponenten (3.17). In den Grafiken bei 100K sind zusätzlich Fits mit Berücksichtigung von Magnetfeldinhomogenitäten eingetragen. Die ermittelten Hauptwerte und Feldgradienten sind in Tab.11 und Tab.12 aufgelistet und in Abb.6.4 grafisch dargestellt.

<b>Rb(1)</b> $\eta = 0,13$	$V_{XX}$ 2,71 MHz $V_{YY}$ 2,08 MHz $V_{ZZ}$ -4,79 MHz	<b>Rb(2')</b> $\eta = 0,44$	$V_{XX}$ 2,75 MHz $V_{YY}$ 1,06 MHz $V_{ZZ}$ -3,81 MHz	<b>Rb(2'')</b> $\eta = 0,46$	$V_{XX}$ -2,82 MHz $V_{YY}$ -1,04 MHz $V_{ZZ}$ 3,86 MHz
$V = \begin{pmatrix} -2,71 & 0,03 & -0,04 \\ 0,03 & -1,86 & -1,22 \\ -0,04 & -1,22 & 4,57 \end{pmatrix}$		$V = \begin{pmatrix} -0,97 & -1,20 & -2,06 \\ -1,20 & -1,72 & 0,59 \\ -2,06 & 0,59 & 2,70 \end{pmatrix}$		$V = \begin{pmatrix} -1,04 & 1,22 & 2,06 \\ 1,22 & -1,75 & 0,53 \\ 2,06 & 0,53 & 2,79 \end{pmatrix}$	

Tab.11: Eigenwerte und EFG bezüglich der monoklinen Achsen bei Raumtemperatur.

<b>Rb(1)</b> $\eta = 0,04$	$V_{XX}$ 2,92 MHz $V_{YY}$ 2,72 MHz $V_{ZZ}$ -5,65 MHz	<b>Rb(2')</b> $\eta = 0,38$	$V_{XX}$ 2,65 MHz $V_{YY}$ 1,19 MHz $V_{ZZ}$ -3,84 MHz	<b>Rb(2'')</b> $\eta = 0,46$	$V_{XX}$ 2,80 MHz $V_{YY}$ 1,04 MHz $V_{ZZ}$ -3,83 MHz
$V = \begin{pmatrix} -2,92 & -0,03 & -0,03 \\ -0,03 & -2,73 & -0,03 \\ -0,03 & -0,03 & 5,65 \end{pmatrix}$		$V = \begin{pmatrix} -1,55 & -1,51 & 1,02 \\ -1,51 & -0,82 & -2,02 \\ 1,02 & -2,02 & 2,38 \end{pmatrix}$		$V = \begin{pmatrix} -1,44 & 1,43 & 1,40 \\ 1,43 & -0,94 & 1,81 \\ 1,40 & 1,81 & 2,39 \end{pmatrix}$	

Tab.12: Eigenwerte und EFG der bezüglich monoklinen Achsen bei 100K.

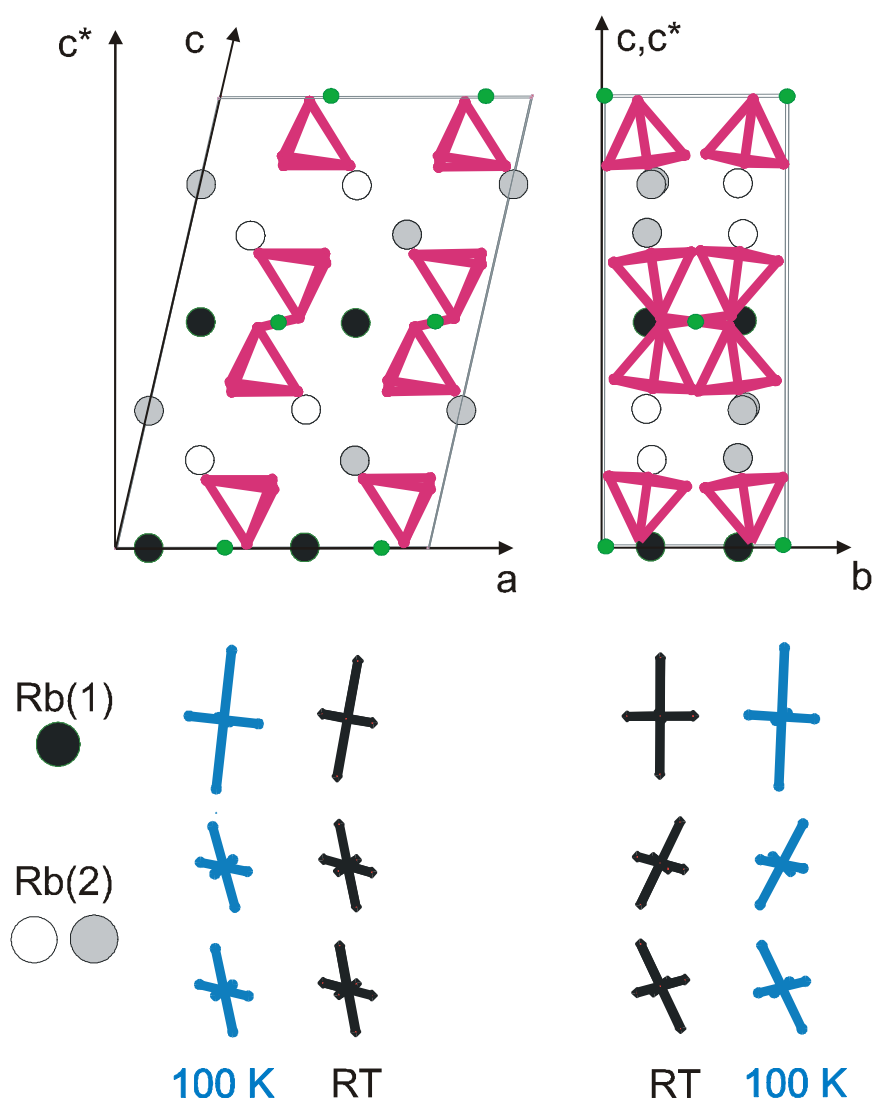


Abb.6.4: Schematische Darstellung der Kristallstruktur und der EFG. Diese sind entlang der b- und a-Achse projiziert.

### Symmetrie der EFG im monoklinen Achssystem

Zur Bestimmung der Orientierung der Eigenvektoren bezüglich der Kristallachsen muß die Verdrehung der Kristallachsen ( $a, b, c$ ) gegenüber denen des Goniometerkopfes ( $u, v, w$ ) bekannt sein. Weil die Kristalle in Form von Plättchen mit den  $ab$ -Ebenen als ausgezeichneten Flächen wachsen, und eine Drehachse nahezu parallel zur  $c^*$ -Richtung montiert wurde, ist bei paralleler Montage nur noch die Verdrehung von  $v$  und  $w$  in der  $ab$ -Ebene unbekannt. Diese ergibt sich durch die Gleitspiegelebene in der  $ac$ -Ebene und der daraus folgenden Spiegelsymmetrie der EFG von  $Rb(2')$  und  $Rb(2'')$ .

Wie in Kap.3.2.2 ausgeführt, kann durch Bestimmung des EFG nicht zwischen verschiedenen monoklinen Raumgruppen unterschieden werden. Atome, die durch Inversionssymmetrie verbunden sind, führen demnach zur gleichen Linie im Spektrum; solche, deren Umgebung durch Spiegelung aufeinander abgebildet werden, müssen zu EFG mit gleichen Hauptwerten führen, wobei die Eigenvektoren durch die Symmetrioperationen aufeinander abgebildet werden.

Bei der Drehung bei Raumtemperatur um die  $c^*$ -Achse erkennt man die Gleitspiegelebene der  $A2/a$  Raumgruppe: Wenn die Spiegelebene parallel oder senkrecht zum Magnetfeld steht, haben die beiden magnetisch inäquivalenten  $Rb(2)$ -Einbaulagen die gleiche Linienverschiebung – die  $Rb(1)$  Einbaulage geht gleichzeitig bei diesem Winkel durch Spiegelung in sich selbst über. Dies ist für die Drehung um  $u$  bei Raumtemperatur gut zu erkennen. Man kann ablesen, daß die Verdrehung der beiden Achsensysteme ca.  $20^\circ$  beträgt. Die durch Drehung um die  $c^*$ -Achse bezüglich den monoklinen Kristallachsen ermittelten EFG sind zusammen mit den Eigenwerten in Tab.11 zusammengefaßt.

Auch bei 100 K muß der EFG von  $Rb(2)$  für eine monokline Raumgruppe Spiegelsymmetrie besitzen. Die  $c^*$ -Achse des Kristalls hatte ca.  $5^\circ$  Grad Abweichung von der  $u'$ -Achse des Goniometerkopfes (Abb.5.7). Dadurch ist die Spiegelsymmetrie in der Drehung um  $u'$  nur näherungsweise zu erkennen. Aus der Drehung um  $u'$  und Spiegelsymmetrie der EFG wurde ein Verdrehungswinkel der monoklinen Achsen gegenüber denen des Goniometerkopfs von  $25 \pm 2^\circ$  ermittelt. Die Eigenwerte sind in Tab.12 aufgeführt. Die ermittelten EFG nach einer Drehung um die  $c^*$ -Achse um  $25^\circ$  sind in Abb.6.4 als Projektion entlang der  $a$ - bzw. der  $b$ -Achse zusammen mit der Kristallstruktur skizziert. Bei beiden Temperaturen wird durch die grafische Auftragung eine Spiegelebene zwischen den EFG von  $Rb(2')$  und  $Rb(2'')$  und die Ausrichtung einer Hauptachse von  $Rb(1)$  nahezu senkrecht dazu sichtbar.

In der paraelektrischen Phase wurden bei keiner Orientierung mehr als drei Linien beobachtet. Daraus folgt, daß für die durch Translation oder Inversion hervorgehenden äquivalenten Einbaulagen weiterhin die gleiche lokale Umgebung vorliegt. Aus der Linienbreite von ca. 2kHz folgt, daß Verdrehungen von Feldgradienten kleiner als  $1^\circ$  oder Änderungen der Kopplung von weniger als 1% nicht aufgelöst werden können.

Die Detektion der Gleitspiegelebene bzw. die daraus resultierende Spiegelsymmetrie für die EFG ist schwieriger zu bestimmen, da dies die Kenntnis der Orientierung der Kristallachsen auf dem Goniometerkopf voraussetzt. Relativ gut lassen sich noch die Hauptwerte ermitteln, weil sie vom gewählten Achsensystem unabhängig sind. Bei Raumtemperatur weichen die Hauptwerte von  $Rb(2')$  und  $Rb(2'')$  nur jeweils um ca. 1% voneinander ab. Dagegen weichen die Eigenwerte  $V_{YY}$  bei 100K um 15% voneinander ab, wogegen sich der Hauptwert beider Feldgradienten nur um weniger als 1% unterscheidet.

Aus den Drehungen um  $u'$  (bei 100 K) und den ermittelten EFG folgt eine Verdrehung der Achsensysteme von  $25^\circ$  bei 100 K. Aus den in Kap.5 beschriebenen Laue-Untersuchungen wurde im Gegensatz dazu ein Verdrehungswinkel der beiden Achsensysteme von  $18^\circ \pm 0,25^\circ$  bei Raumtemperatur festgestellt. Diese Diskrepanz ist viel größer als der bisher festgestellte Meßfehler.

Die Symmetrieelemente der Translation und Inversion sind also im Rahmen des Meßfehlers erhalten. Zur Bestätigung oder Widerlegung der Annahme einer Spiegelebene (und zur Klärung der beiden zuletzt genannten Abweichungen von einer monoklinen Struktur) müssen die Meßfehler abgeschätzt werden. Zwar wurde bei 100 K sowohl mit einem genaueren Goniometer als auch mit einem besseren Kryostaten gearbeitet, woraus kleinere Fehler als bei Raumtemperatur resultierten. Jedoch wurde (wie nachträglich festgestellt) in einem inhomogenen Magnetfeld gemessen. Wie im Anh.A.5 gezeigt wird, ist der Fehlerbeitrag durch Magnetfeldinhomogenitäten für die winkelabhängigen Messungen zu vernachlässigen.

### Abweichung von monokliner Symmetrie

Die Abweichungen der Hauptwerte von  $Rb(2')$  und  $Rb(2'')$  sind demnach etwas größer als alle bis jetzt bekannten systematischen Meßfehler. In Kap.6.1.3 wird die Orientierung des Kristalls auf dem Goniometerkopf aus zwölf EFG derart bestimmt, daß die Symmetrieelemente denen einer monoklinen Raumgruppe am nächsten kommen. Verdreht man dementsprechend die für 100K ermittelten EFG, so beträgt die Differenz von  $Rb(2')$  und  $Rb(2'')$  (kHz):

$$\Delta V = \begin{pmatrix} 109 & -75 & 374 \\ -75 & -118 & -217 \\ 374 & -217 & 10 \end{pmatrix}$$

Man findet demnach eine Differenz von bis zu 400 kHz. Dies ist 10% vom Absolutwert der Quadrupolkopplung. Demnach hat man es nicht mit einer monoklinen Raumgruppe zu tun, weil keine Spiegelebene existiert. Ein Inversionszentrum ist weiterhin mit den Daten verträglich.

### Abhängigkeit der Feldgradienten von der Temperatur

Bei Vergleich der Feldgradienten (Tab.11, Tab.12) fällt die Änderung der Quadrupolkopplung der  $Rb(1)$  Einbaulage auf. Diese nimmt von Raumtemperatur bis 100 K um 20% zu, während im Rahmen des Meßfehlers von weniger als 1% die Quadrupolkopplungen von  $Rb(2)$  sich nicht ändern.

Dies folgt auch indirekt aus temperaturabhängigen Spektren von beliebig orientierten Einkristallen. Dabei ändert sich die Position einer der drei Linien über den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum antiferroelektrischen Phasenübergang bei  $T_N = 82$  K (Abb.6.5). Unterhalb von 82 K kommt es zu einer Linienaufspaltung. Dies zeigt die antiferroelektrische Phase an.

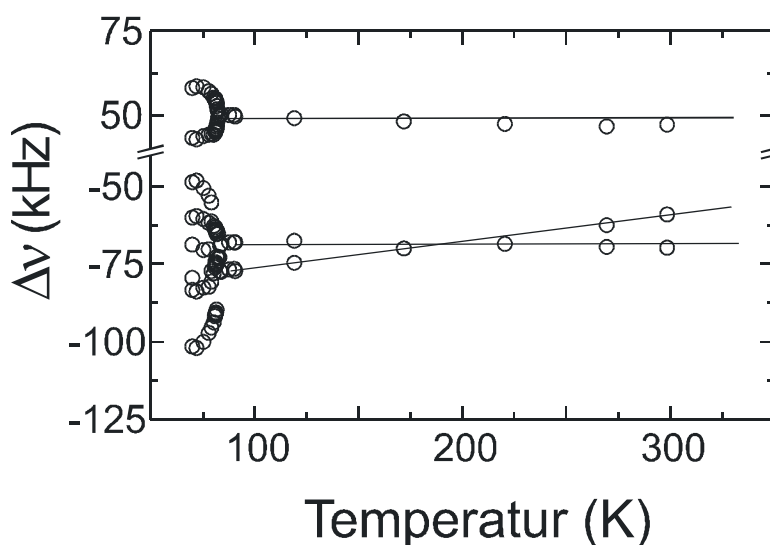


Abb.6.5: Temperaturabhängige Linienverschiebung von 50-300K. Typische Abhängigkeit der Linienposition von der Temperatur. In der paraelektrischen Phase sind immer drei Linien beobachtbar, wovon eine Linienposition temperaturabhängig ist. Unterhalb von 82K spalten die Linien auf.

### 6.1.2 Der antiferroelektrische Phasenübergang in $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$

Beim Abkühlen verbreitern sich die Linien kurz oberhalb des Phasenübergangs. Am Phasenübergang bei  $T_N \approx (82,5 \pm 1)\text{K}$  spalten die drei Linien auf. Die Aufspaltung für eine Orientierung, bei der die Linien in der paraelektrischen Phase weit getrennt sind, ist in Abb.6.6 gezeigt. Es sind Spektren in einem Temperaturintervall von 50 K aufgetragen. Deutlich ist die Vervierfachung der Linienanzahl für Temperaturen unterhalb von 82 K zu erkennen. Bei den tiefsten gemessenen Temperaturen und auch bei anderen Kristallorientierungen sind jeweils zwölf Linien mit gleicher Amplitude erkennbar. Dies entspricht mindestens 12 magnetisch inäquivalenten Positionen in der Elementarzelle, die alle mit gleicher Häufigkeit vorkommen.

Auch mehr als zwölf magnetisch inäquivalente Positionen sind möglich. Dann müßten sich die inäquivalenten Positionen, die zur gleichen Linie beitragen, in ihrem EFG nur minimal unterscheiden. Bei den durchgeführten Messungen konnten Linien mit mehr als 2kHz Abstand aufgelöst werden, was einer Differenz in einzelnen kartesischen Komponenten des EFG von maximal 2% oder einer Verdrehung des EFG von weniger als  $1^\circ$  entspricht. Im Rahmen der hier durchgeführten Messungen kann daher auf zwölf magnetisch inäquivalente Einbaulagen in jeder Elementarzelle geschlossen werden.

Die eingezeichneten Fits (gestrichelte Linien) entsprechen zwölf Lorentzlinien gleicher Breite und Amplitude. Man erkennt insbesondere, daß bei 81,9 K die Anpassung die Daten nicht beschreibt. Mit Lorentzlinien können zwar die Spitzen der Spektren im Bereich des Phasenübergangs besser angepaßt und dadurch die Position der Linien genauer bestimmt werden, jedoch sind die Flanken der Spektren zu flach. Bei einer Anpassung mittels Gaußlinien werden andererseits die Spitzen nicht richtig wiedergegeben und insbesondere die Linienpositionen nicht konsistent angepaßt. Fernab vom Phasenübergang ist die Linienform gaußförmig. Die Linienform wird ausführlich in Kap.6.4 diskutiert.

Abb.6.6 zeigt, daß jede Linie vierfach aufspaltet, wobei jeweils bei zwei Linien der Betrag der Linienverschiebung nahezu gleich ist. Diese sind durch gleiche Symbole für 33 K gekennzeichnet. Zur weiteren Analyse wurde die Aufspaltung dieser sechs Dubletts untersucht. Dadurch ist die Linienaufspaltung von der mittleren Linienverschiebung unabhängig, welche, wie später gezeigt wird, temperaturabhängig ist.

In einem Temperaturintervall von 1K um den Phasenübergang herum ist die Bestimmung der Linienaufspaltung durch die Linienbreite schwierig. Es läßt sich dabei nicht zwischen einer Gaußlinie und vier aufgespaltenen Gaußlinien gleicher Breite unterscheiden (Kap.6.4).

Im folgenden wird die Aufspaltung nur dann berücksichtigt, wenn die Maxima der Linien im Spektrum erkennbar sind. Normiert man die Linienaufspaltung mit dem durch Extrapolation ermittelten Wert am Temperaturnullpunkt, so liegen alle zwölf Linienverschiebungen der antiferroelektrischen Phase auf einer Kurve (Abb.6.7). Von dem gemeinsamen Verlauf weichen insbesondere die durch "X" gekennzeichneten Linien wegen der kleinen absoluten Aufspaltung sowie die Werte bei 81,9K ab. Hier ist in den Spektren zu erkennen, daß die gewählte Fitfunktion die Position der Linienmaxima nicht gut genug wiedergibt.

Die Aufspaltung läßt sich mit einem kritischen Verhalten beschreiben:

$$\frac{dn(T)}{dn(0)} = \left( \frac{T_N - T}{T_N} \right)^b, \quad \beta = 0,21 \pm 0,03.$$

Dies ist in Abb.6.7 für den gesamten Temperaturbereich und im Einschub nahe des Phasenübergangs als durchgezogene Linie wiedergegeben.

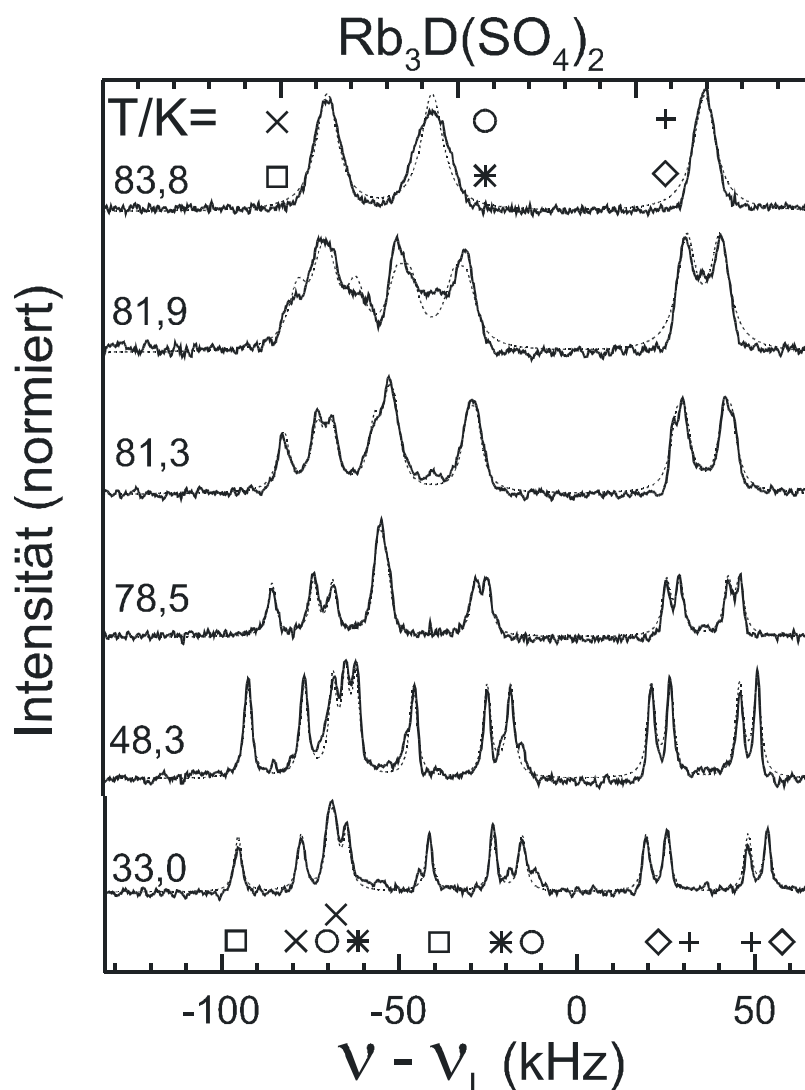


Abb.6.6: Spektren am Phasenübergang.

Die Orientierung entspricht ungefähr der Drehung um  $v$  bei  $q = 40^\circ$ . Die gestrichelten Linien entsprechen einer Anpassung mit zwölf Lorentzlinien gleicher Breite und gleicher Amplitude.

Die Symbole dienen der Zuordnung der Linien.

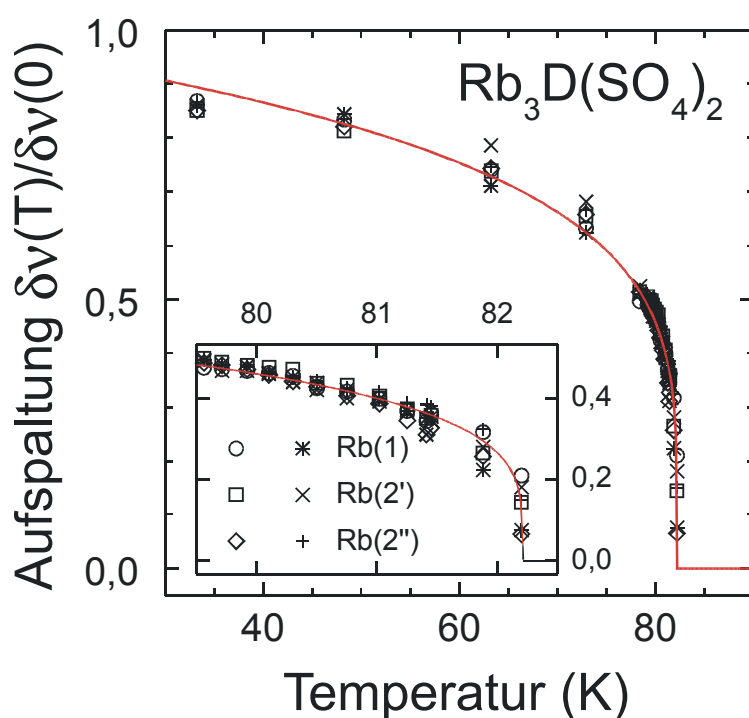


Abb.6.7: Normierte Linienaufspaltung in der antiferroelektrischen Phase.

Die Aufspaltung der Spektren in Abb.6.6 wurde mit der auf  $T = 0$  K extrapolierten Aufspaltung normiert. Der Fit entspricht einem kritischen Verhalten mit  $b = 0,21$ . Im Ausschnitt ist die Aufspaltung am Phasenübergang vergrößert dargestellt. Die Symbole entsprechen denen in Abb.6.6.

Ist die Änderung des EFG klein gegenüber der absoluten Größe des Feldgradienten, so ist nach (3.20) die Änderung  $\Delta V^e$  des EFG proportional zur Linienverschiebung  $\delta\nu$ . Meist wird angenommen, daß  $\Delta V^e$  proportional zum Anwachsen des Ordnungsparameters  $\eta$  ist ( $\beta$  kann dann mit dem statischen kritischen Exponenten identifiziert werden). Der Wert von  $\beta = 0,21 \pm 0,03$  entspricht dann fast dem für trikritisches Verhalten erwarteten.

### 6.1.3 Struktur der antiferroelektrischen Phase

Um die Symmetrieeigenschaften zwischen den zwölf magnetisch inäquivalenten Einbaulagen und dadurch die Struktur in der antiferroelektrischen Phase aufzuklären, wurde ein Kristall bei 78,1 K um drei Achsen gedreht. Bei dieser Temperatur läßt sich der neue Kryostat der Firma Oxford noch mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel über lange Zeiträume stabil einstellen. Bei höheren Temperaturen verringert sich die Aufspaltung bei gleichzeitig zunehmender Linienbreite, so daß sich die Linien dann schlechter trennen lassen. Typische Spektren sind in Abb.6.10 dargestellt. Die zusätzlich eingezeichneten Fits, welche die Spektren gut beschreiben, entsprechen zwölf Lorentzlinien gleicher Breite und Amplitude. Abweichungen ergeben sich insbesondere in der Amplitude an den Rändern des Spektrums. Dies ist eine Folge der Verwendung großer Spulen im Goniometerkopf und den daraus resultierenden langen Pulsdauern. Bei einzelnen Messungen sind zudem Einstrahlungen bei  $\nu = \pm 50$  kHz zu beobachten, welche jedoch unabhängig vom Pulszeitpunkt auftraten und, da es sich um apparative Effekte handelt, nicht beachtet wurden (Anh.A.6.3.5).

Die Orientierung des Kristalls auf dem Goniometerkopf entspricht der aus den winkelabhängigen Messungen bei 100 K. Die winkelabhängigen Linienpositionen sind als Kreise in Abb.6.8 wiedergegeben. Zusätzlich ist die Winkelabhängigkeit der paraelektrischen Phase bei 100 K aufgetragen (graue Linie).

Aus den Linienverläufen der vierfach aufgespaltenen Rb(1)-Einbaulage bei der Drehung z.B. um die  $u'$ -Achse wird deutlich, daß die Linienaufspaltung nicht symmetrisch um die Position der Linien bei 100 K ist. Es gibt speziell im Winkelbereich von  $140^\circ$  keinen Punkt, der in der Mitte aller vier Linien liegt. Diese Tatsache führte dazu, daß in Abb.6.7 die Aufspaltung zweier Linien und nicht die Abweichung der Linienposition am Phasenübergang aufgetragen wurde. (Entsprechend (3.21) fällt ein für alle Einbaulagen gleicher, sich nicht kritisch ändernder Beitrag zum EFG durch Bildung der Differenzen weg.)

#### Durchführung von Messung und Auswertung

Die Aufnahme der ca. 200 Spektren für jede Drehrichtung dauerte jeweils drei Stunden, wobei die Temperatur in dieser Zeit um weniger als 0,1 K schwankte. Dies entspricht gemäß Abb.6.6 und Abb.6.7 einem Fehler in der Linienposition von maximal 0,2 kHz (Damit sich kein flüssiger Stickstoff im Kryostaten ansammelt (Anh.A.6.4.3), wurde vorher die Temperatur während 24 Stunden von 82 K in kleinen Temperaturschritten sukzessive abgesenkt.)

Die Bestimmung der EFG konnte nicht alleine, wie in der paraelektrischen Phase, mittels der Fourierkomponentenanalyse (Anh.A.4.2.1) durchgeführt werden, weil selbst die Linienpositionen einer einzelnen Drehung nicht eindeutig zu zwölf verschiedenen Einbaulagen gruppiert werden konnten. Im Vergleich zu winkelabhängigen Messungen an Satelliten [MH99], deren Komplexität von der Anzahl der Linien abhängt, liegt hier die zusätzliche Schwierigkeit darin, daß die Linienverschiebung der Zentrallinie von der vierten Potenz des Drehwinkels abhängt und die einzelnen Linien nicht zwölf verschiedenen Datensätzen entsprechend den magnetisch inäquivalenten Einbaulagen zugeordnet werden konnten.

Aus diesem Grund wurde ein Fitverfahren entwickelt, welches die Linienverschiebung aller drei Drehrichtungen gleichzeitig berücksichtigt, und die zu einer Einbaulage gehörenden

Linien alleine zuordnet (Kap.4.2.2). Da bei jeder Drehung die Parametrisierung der Linienverschiebung durch die fünf Fourierkomponenten gegeben ist (3.17), aber für alle drei Drehungen insgesamt nur fünf Parameter des EFG frei wählbar sind, wird die Information des Linienverlaufs aus den Drehungen um die anderen zwei Achsen als weitere Information für den Fit verwendet. Die Fitroutine wurde an den winkelabhängigen Messungen bei 100K getestet und die Resultate mit den aus der Fourierkomponentenanalyse bestimmten Werten verglichen (Tab.31). Während die Fourierkomponentenanalyse unabhängig von der anisotropen chemischen Verschiebung und den Magnetfeldinhomogenitäten ist, tragen diese jedoch bei den Fits zum Fehler bei.

### Hauptwerte des EFG

Die ermittelten Fits sind in Abb.6.8 eingezeichnet. Die Abweichung des Fits von den Meßwerten liegt in der Größenordnung der anisotropen chemischen Verschiebung und der Kerndipolwechselwirkung. Die Hauptwerte der EFG sind in Tab.13 wiedergegeben. Diese bilden sechs Paare, deren drei Hauptwerte sich jeweils um weniger als 2% unterscheiden. Bei der Auswertung wurden dabei keine Symmetrien vorgegeben. Insbesondere hat jede aus Rb(2') hervorgegangene Einbaulage einen Partner mit gleichen Hauptwerten, welcher aus den aufgespaltenen Einbaulagen von Rb(2'') stammt.

Somit existieren zwölf magnetisch inäquivalente bzw. minimal sechs kristallografisch inäquivalente Einbaulagen in der antiferroelektrischen Phase.

### Symmetrieelemente

Entsprechend der Messung bei 100 K wurde eine Verdrehung von ca. 25° der v'-, w'-Achsen bezüglich der a-, b-Achsen ermittelt. Die um diesen Winkel verdrehten EFG sind in Abb.6.9 als Projektion der EFG entlang verschiedener Achsen grafisch dargestellt. Im Rahmen eines Fehlers von 100 kHz gehen jeweils die vier aus der Rb(2') hervorgegangenen Einbaulagen wieder in die vier aus den aus Rb(2'') hervorgegangenen Einbaulagen durch Spiegelung ineinander über. Dies ist besonders gut in der Projektion auf die ab-Ebene zu erkennen. In der Projektion auf die ac-Ebene haben die Paare jeweils die gleiche Anordnung.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich für die aus Rb(1) hervorgegangenen Gitterpositionen. Rb(1<sub>c</sub>) und Rb(1<sub>d</sub>) gehen wie die Rb(2) Abkömmlinge durch Spiegelung ineinander über. Hier ist keine Hauptachse mehr entlang der zweizähligen Achse ausgerichtet. Somit sitzen diese Positionen nicht mehr auf speziellen Lagen. Rb(1<sub>a</sub>) und Rb(1<sub>b</sub>) befinden sich weiterhin auf Kristallpositionen mit zweizähliger Symmetrie parallel zur monoklinen b-Achse respektive einer Spiegelebene senkrecht dazu. Bei 78,1 K können diese beiden Einbaulagen durch eine 90° Drehung entlang der c\*-Achse ineinander überführt werden. Dieses Symmetrieelement ist aber insbesondere bei den aus Rb(2) hervorgegangenen Einbaulagen nicht wiederzufinden. Demnach scheint die Übereinstimmung der Hauptwerte zufällig und Rb(1<sub>a</sub>) und Rb(1<sub>b</sub>) nicht nur magnetisch, sondern auch kristallografisch inäquivalent zu sein.

Aus den Messungen folgt also die Existenz von minimal sieben kristallografisch inäquivalenten Einbaulagen: Fünf Paare von magnetisch inäquivalenten Einbaulagen und zwei weitere auf speziellen Gitterplätzen. Demnach ist die Summenformel der antiferroelektrischen Phase  $\text{Rb}_{12}\text{D}_4(\text{SO}_4)_8$ .

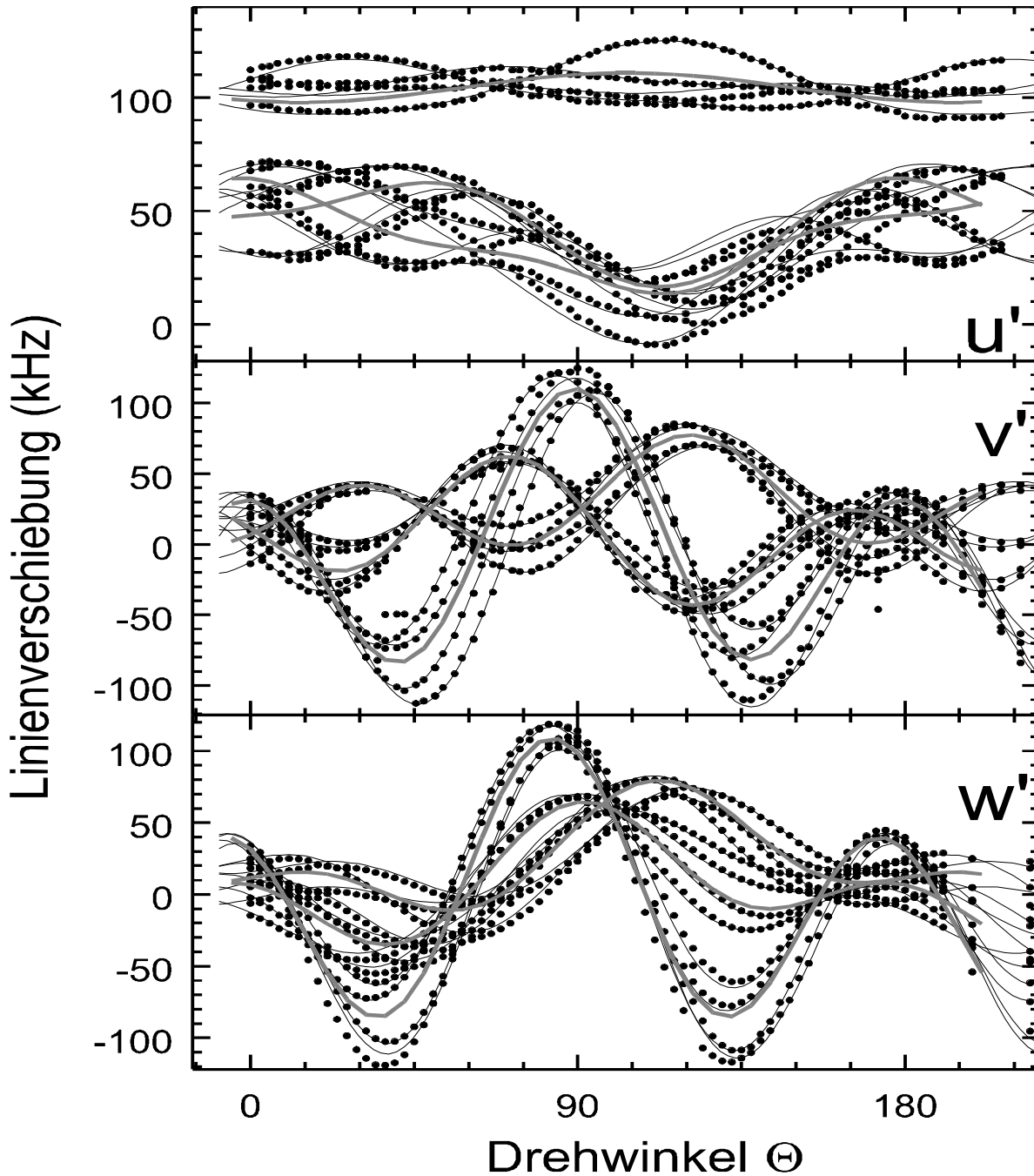


Abb.6.8: Winkelabhängige Linienpositionen bei 78,1 K. Bei jedem Winkel treten zwölf Linien auf. Die Winkelabhängigkeiten der drei Einbaulagen bei 100 K sind als dicke graue Linie eingezeichnet. Die dünnen durchgezogenen Linien entsprechen Fits, bei denen je Einbaulage nur der EFG und für alle Einbaulagen die gleichen apparativen Parameter benutzt wurden (Kap.4.2.2). Die anisotrope chemische Verschiebung wurde nicht berücksichtigt. Wegen den großen Spulen und der daraus resultierenden schmalen Anregung wurde bei 85,700 MHz gemessen. Die aus der Winkelabhängigkeit bestimmte Larmorfrequenz betrug 85,739 MHz. Die Kristallorientierung entspricht der in Abb.6.3 bei 100 K.

	78,1 K								100K		RT	
	Rb(n <sub>a</sub> )		Rb(n <sub>b</sub> )		Rb(n <sub>c</sub> )		Rb(n <sub>d</sub> )		Rb(n)		Rb(n)	
	n <sub>Q</sub>	η	n <sub>Q</sub>	η	n <sub>Q</sub>	η	n <sub>Q</sub>	η	n <sub>Q</sub>	η	n <sub>Q</sub>	η
Rb(1 <sub>x</sub> )	5,83	0,21	5,83	0,20	5,70	0,27	5,72	0,27	5,65	0,04	4,79	0,13
Rb(2 <sub>x'</sub> )	4,20	0,39	3,93	0,35	3,83	0,64	3,56	0,48	3,84	0,38	3,81	0,44
Rb(2 <sub>x''</sub> )	4,17	0,37	3,91	0,38	3,81	0,65	3,55	0,49	3,83	0,45	3,86	0,46

Tab.13: Quadrupolkopplung und Asymmetrie der <sup>87</sup>Rb-Einbaulagen.  
Auszug aus Tab.30, Tab.11 und, Tab.12.

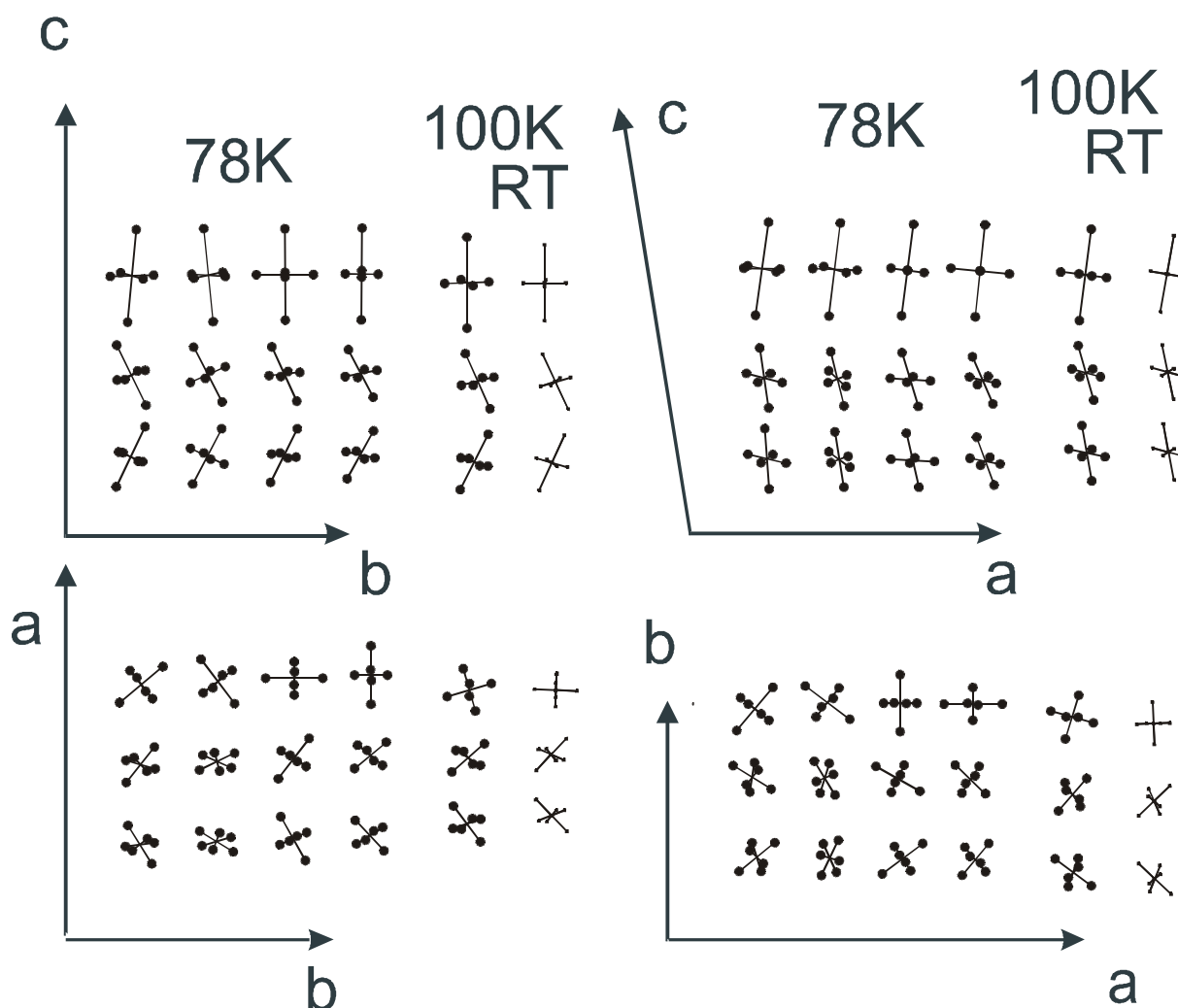


Abb.6.9: Projektion der EFG entlang der b-, a-, c\*-Achse.

Dabei entspricht die Anordnung der EFG der Anordnung in Tab.13 und nicht der räumlichen Anordnung. Zusätzlich sind die EFG bei 100K und Raumtemperatur eingezeichnet.

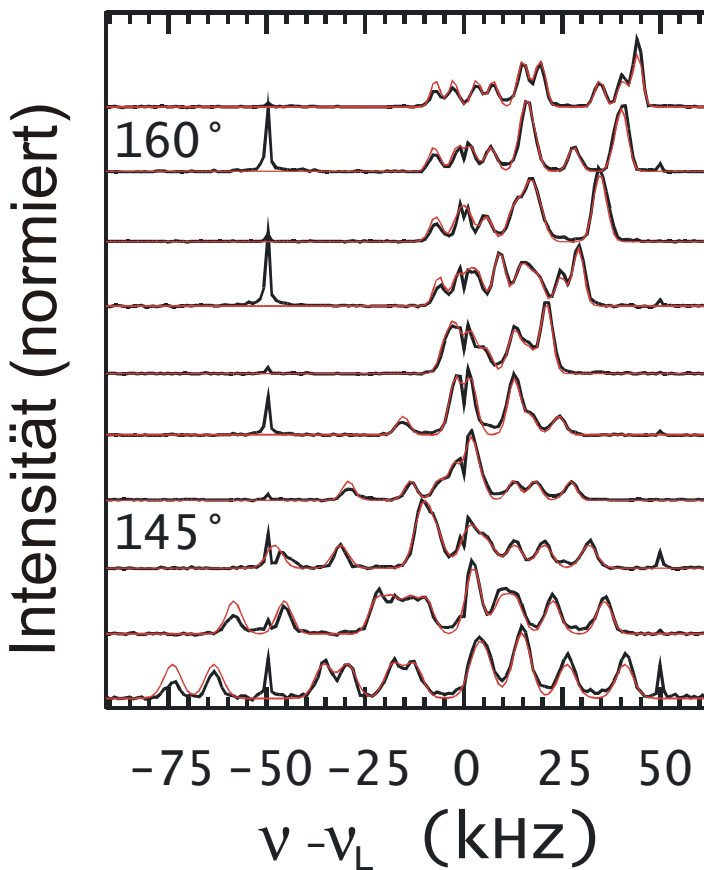


Abb.6.10: Winkelabhängige Spektren bei  $T = 78,1$  K. Die Spektren entsprechen der Drehung in Abb.6.3 um die  $w'$  Achse von  $140^\circ < \varphi < 162,5^\circ$ . Die Linien bei  $\pm 50$  kHz sind apparative Artefakte.

### Abweichung von monokliner Symmetrie

Durch die Ergebnisse des Fits kann nun eine Zuordnung der Meßwerte zu zwölf verschiedenen Einbaulagen erfolgen. Wird damit, wie in der paraelektrischen Phase, eine Auswertung mittels Fourierkomponentenanalyse durchgeführt, so liegen alle Meßwerte innerhalb der in der Abbildung gewählten Symbolgröße auf dem Fit [TB00]. Dabei werden jedoch für jede der drei Drehrichtungen fünf Fitparameter benötigt, während bei den in Abb.6.8 gezeigten Fitfunktionen nur fünf Parameter je Einbaulage zu Grunde liegen. Der Vorteil besteht nun darin, daß für die Fourierkomponenten  $s_4$  und  $c_4$  nur die EFG eine Rolle spielen und umgekehrt der EFG aus diesen eindeutig ermittelt werden kann (Anh.A.4.2). Dadurch ist sichergestellt, daß die anisotrope chemische Verschiebung nicht zum systematischen Fehler beiträgt. Die aus den Fourierkomponenten ermittelten Hauptwerte sind in Tab.31 aufgeführt und stimmen besser als 1% mit denen aus dem Fit ermittelten Werten überein.

Mit den aus den Fourierkomponenten ermittelten EFG wurde versucht, die Verdrehung der beiden Achsensysteme noch genauer zu bestimmen. Wie aus Abb.5.8 erkennbar ist, ist die  $v'w'$ -Ebene um ca.  $5^\circ$  gegenüber der  $ab$ -Ebene verkippt. Zur Bestimmung der drei Eulerwinkel können mehrere verschiedene Werte herangezogen werden. Zum einen können die Winkel so gewählt werden, daß

- die  $Rb(2')$ -Einbaulagen sich möglichst wenig von den gespiegelten  $Rb(2'')$  unterscheiden, oder
- die über die vier unterschiedlichen  $Rb(2'_{a-d})$  gemittelten EFG durch Spiegelung in den gemittelten EFG der vier  $Rb(2'')$  Einbaulagen übergehen, oder

- die Eigenwerte der mittleren Rb(1)– bzw. Rb(2)–Einbaulagen in der Spiegelebene liegen bzw. senkrecht darauf stehen.

Für alle drei Fälle ergab sich ein Verdrehungswinkel in der a-b-Ebene von  $24 \pm 0,5^\circ$ . Eine optimale Übereinstimmung erhielt man für die drei Eulerwinkel ( $\alpha = -5^\circ$ ,  $\beta = -7^\circ$ ,  $\gamma = 65^\circ - \alpha$ ) für die Drehung um z, x', z'.

Die so ermittelten EFG der zwölf magnetisch inäquivalenten Einbaulagen im monoklinen Achsensystem sind in Tab.14 zu finden. Die Eigenvektoren im monoklinen Achsensystem und in dem des Goniometerkopfes sind in Tab.30 (Anh.A.8) aufgeführt. Die (entsprechend Anh.A.4) bestimmte Larmorfrequenz betrug bei diesen Messungen  $85,739 \text{ kHz} \pm 2 \text{ kHz}$ .

Die Standardabweichung der Differenz der 36 berechneten und gemessenen Fourierkomponenten  $c_4$  und  $s_4$  betrug  $0,7 \text{ kHz}$  bei Werten bis  $100 \text{ kHz}$ . Somit ist der Fehler hier kleiner als 1%. Die Differenz zwischen gemessenen und berechneten  $c_2$  und  $s_2$  ist typischerweise  $5 \text{ kHz}$  und resultiert aus zusätzlichen Kernspinwechselwirkungen. Die Linienverschiebung aus der anisotropen chemischen Verschiebung ist im Maximum etwas größer als der Fehler aus der Ungenauigkeit der Winkeleinstellung.

$V_{ij} \text{ (MHz)}$							$V_{ij} - \bar{V}_{ij} \text{ (kHz)}$						
	$V_{aa}$	$V_{bb}$	$V_{c^*c^*}$	$V_{ab}$	$V_{ac}$	$V_{bc}$	$DV_{aa}$	$DV_{bb}$	$DV_{c^*c^*}$	$DV_{ab}$	$DV_{ac^*}$	$DV_{bc^*}$	
Rb(1)	a	-2,91	-2,86	5,76	0,45	0,07	-0,76	-50	10	41	448	-190	-761
	b	-2,79	-2,93	5,72	-0,45	0,34	0,82	66	-66	-1	-462	86	819
	c	-2,00	-3,67	5,67	0,06	0,25	-0,01	850	-799	-51	51	-4	-9
	d	-3,72	-2,01	5,73	-0,03	0,36	-0,05	-866	856	11	-37	108	-48
Rb(2)	a	-0,87	-0,90	1,77	1,64	1,74	1,50	625	-89	-536	181	222	-290
	b	-1,13	-1,10	2,23	1,22	1,35	2,28	363	-282	-81	-234	-162	485
	c	-2,16	-0,69	2,85	1,24	1,22	2,03	-671	128	543	-216	-292	238
	d	-1,81	-0,57	2,38	1,72	1,75	1,36	-317	243	74	270	232	-433
Rb(2'')	a	-0,79	-1,01	1,80	-1,70	1,32	-1,71	645	-113	-532	-200	215	271
	b	-1,11	-1,15	2,25	-1,24	0,92	-2,45	326	-247	-78	260	-183	-469
	c	-2,09	-0,78	2,87	-1,27	0,83	-2,17	-660	118	542	235	-280	-184
	d	-1,74	-0,66	2,40	-1,80	1,35	-1,60	-311	242	69	-295	248	382

	$DV_{aa}$ (-)	$DV_{bb}$ (-)	$DV_{c^*c^*}$ (-)	$DV_{ab}$ (+)	$DV_{ac^*}$ (-)	$DV_{bc^*}$ (+)
Rb(2')	80	-110	20	-70	-420	-210
±	20	-50	20	-20	-430	-180
Rb(2'')	70	-90	20	-30	-400	-140
±	70	-80	20	-70	-390	-240
Rb(1a)	120	-80	-40	0	280	60
±						
Rb(1b)						

Tab.14: Feldgradienten und Abweichung vom Mittelwert bezüglich Kristallachsen. Auf der rechten Seite sind die Abweichungen der zwölf Feldgradienten vom jeweiligen Mittelwert (links) aufgetragen. Unten sind die Differenzen der Feldgradienten von Rb(2') und Rb(2'') bzw. von Rb(1a) und Rb(1b) nach Spiegelung jeweils eines EFGs an der  $ac^*$ -Ebene angegeben.

Es ist von Interesse, um wieviel sich die aus einer Einbaulage hervorgegangenen Feldgradienten vom Mittelwert unterscheiden, weil dies aus den geänderten Positionen der

Nachbaratome resultiert. (Eine Elementarladung im Abstand von  $1 \text{ \AA}$  erzeugt eine Änderung der Quadrupolfrequenz von  $0,6 \text{ MHz}$  (Kap.6.1.5).) Die Abweichungen vom Mittelwert sind ebenfalls in Tab.14 (rechts) berechnet. Für die in der Ebene der Wasserstoffbrücken liegenden, aus Rb(1) hervorgegangenen Einbaulagen sind die Änderungen von  $V_{aa}$  ähnlich groß wie die von  $V_{bb}$  und wesentlich größer als die Änderung in  $c^*$ -Richtung. Für die aus Rb(2) hervorgegangenen Einbaulagen sind alle Komponenten gleichermaßen betroffen.

Zusätzlich sind in Tab.14 die Differenzen der Rb( $2'_{a-d}$ ) von den gespiegelten Werten von Rb( $2''_{a-d}$ ) aufgetragen. Wenn es eine Spiegelebene geben würde, müßten alle Werte im Rahmen des Fehlers verschwinden. Jedoch zeigen die Differenzen einen systematischen Trend von bis zu  $400 \text{ kHz}$ . Dabei stimmen die Differenzen jeweils bis auf einen Betrag von  $\pm 40 \text{ kHz}$  überein. Dies entspricht bei einer Kopplung von  $5 \text{ MHz}$  einem Fehler von  $1\%$ , wie er oben schon ermittelt wurde.

Zur Absicherung der Ergebnisse sind die systematischen Fehler zu betrachten. Während bei der Bestimmung der EFG aus dem gleichzeitigen Fit aller Drehungen zusätzliche Wechselwirkungen (wie die anisotrope chemische Verschiebung) primär zum Fehler beitragen, spielen bei der Auswertung mittels Fourierkomponentenanalyse speziell die apparativen Fehler eine Rolle. Insbesondere konnte der Startwinkel der Drehung nur auf ca.  $\pm 1^\circ$  festgelegt werden. Dies bewirkt eine Mischung der Fourierkomponenten  $c_2$  mit  $s_2$  und  $c_4$  mit  $s_4$ . Eine Verdrehung um  $2^\circ$  kann eine maximale Änderung in den Fourierkomponenten von  $3 \text{ kHz}$  bewirken. Dies entspricht einem Fehler von  $3\%$  und kann insbesondere dann zu großen Fehlern führen, wenn einer der Fourierkomponenten sehr groß ist, während die andere verschwindet (3.21). Da die 18 gemessenen Fourierkomponenten  $c_4$  und  $s_4$  sehr stark variierten scheidet dieser Effekt als systematische Fehlerquelle aus.

Wenn kein systematischer Fehler übersehen wurde, bedeutet dies, daß zum einen die Komponenten der Feldgradienten mit dieser Auswertungsmethode auf  $1\%$  genau bestimmt werden können, zum zweiten, daß für  $T < T_N$  weder eine Spiegelebene noch eine zweizählige Achse existiert.

Auch die in Tab.13 aufgeführten aus dem freien Fit erhaltenen Eigenwerte zeigen einen systematischen Unterschied: Alle Eigenwerte von Rb( $2'$ ) sind größer als die von Rb( $2''$ ).

Man hat es demnach nicht mit einem monoklinen sondern mit einem triklinen Kristall zu tun.

### 6.1.4 Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplung

Gemäß Tab.11 und Tab.12 nimmt die Quadrupolkopplung von Rb(1) zwischen Raumtemperatur und  $100 \text{ K}$  um  $1 \text{ MHz}$  zu. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstante ist es einfacher, Spektren von Pulvern zu messen. Dabei kann aus einem Spektrum direkt die Kopplungsstärke und die Asymmetrie bestimmt werden, weil gleichzeitig alle Orientierungen des EFG bezüglich des Magnetfeldes aufsummiert werden (Kap. 3.2.3). Die Orientierung des EFG und somit die Symmetrieelemente sind dadurch aber nicht zu bestimmen.

Ein typisches Spektrum der paraelektrischen Phase mit zugehörigem Fit ist in Abb.6.11 aufgetragen: Vier klar ausgeprägte Maxima, eine Erhöhung bei der Larmorfrequenz und zwei Kanten maximaler Linienverschiebung sind im Spektrum deutlich auszumachen. Dabei fallen die äußeren Maxima mit der maximalen Linienverschiebung zusammen. Man erkennt (analog zu Abb.3.2) direkt, daß die Asymmetrie der Einbaulage mit größerer Kopplung durch die dipolare Linienverbreiterung verdeckt wird. Dieser breitere Anteil läßt sich gut mit einer Kopplung von  $\nu_Q = 5,7 \text{ MHz}$  und einer Asymmetrie von  $\eta = 0$  anpassen (gepunktete Linie). Die beiden anderen Maxima lassen sich mit einer Kopplung von  $\nu_Q = 3,8 \text{ MHz}$  und einer Asymmetrie von  $\eta = 0,44$  gut beschreiben (dieser Beitrag ist durch eine gestrichelte Linie

wiedergegeben). Die hierfür ermittelten Kopplungsparameter stimmen mit den aus den Rotationspattern ermittelten Werten für Rb(2) überein. Auch das Verhältnis der Flächen von 1:2 paßt zur Zuordnung des breiten Spektrums zur Rb(1)-Einbaulage und des asymmetrischen Spektrums zur Rb(2)-Einbaulage, weil durch die Pulvermittlung alle magnetisch inäquivalenten Rb(2)-Einbaulagen zum gleichen Spektrum beitragen.

Zur Anpassung der gemessenen Pulverspektren durch eine Testfunktion wurden die Linien von typischerweise  $10^4$  zufällig orientierten EFG aufsummiert. Jedes Spektrum wird dabei nur durch die Quadrupolkopplung und die Asymmetrie der EFG beschrieben. Weitere Parameter waren die Amplitude des ersten Spektrums, das Flächenverhältnis der Spektren sowie ein Ordinaten- und ein Abszissenoffset. Das berechnete Spektrum wurde entsprechend einer Dipolverbreiterung mit einer Gaußfunktion geglättet und zusätzlich mit einer nichtresonanten Anregungsfunktion ( $f_x = \sin(\sigma(v - v_0)/\sigma v)$ ) multipliziert [Ki96], um die Effekte einer schmalbandigen Anregung zu kompensieren<sup>16</sup>. Die Faltung mit der Dipolverbreiterung und der nichtresonanten Anregungsfunktion haben entscheidenden Einfluß auf die Kostenfunktion. Die Dipolverbreiterung bewirkt eine Verschmierung und dadurch eine Veränderung von Form und Höhe der Maxima. Die Anregungsfunktion verringert die Intensität an den Rändern des Spektrums und ändert daher das Flächenverhältnis von Spektren mit großer und kleiner Quadrupolkopplung. Die Parameter wurden mit einem Simplexalgorithmus variiert. Als Kostenfunktion wurde mit der quadratischen Summe der Abweichungen gearbeitet. Eine zusätzliche Berücksichtigung der Steigungen (welche an den Kanten maximaler Linienverschiebung und bei den Singularitäten besonders groß sind) brachte keine weitere Verbesserung der Fitresultate.

Die Ursache der zusätzlich signifikanten Erhöhung aller Spektren bei der Larmorfrequenz (s. auch Abb.6.13) bleibt ungeklärt. Es ist nicht klar, ob es sich hierbei um eine schmale Zentrallinie, oder um Rubidiumkerne in kubischer Umgebung und demnach um Zentrallinie und Satellitenlinien gleichzeitig handelt. Diese Linie wird in Einkristallspektren nicht beobachtet. Demnach wird sie erst durch den Prozeß des Zerkleinerns der Kristalle verursacht und ist entweder auf Rubidium an Korngrenzen oder in wäßriger Umgebung zurückzuführen<sup>17</sup>. Mehrtägiges Lagern der Probe bei 350 K und 0,1 bar führte zu keiner Reduzierung dieses Anteils im Spektrum. Diese Linie an der Larmorfrequenz wurde im Fit mit berücksichtigt, fand aber im weiteren keine Beachtung, da sie nicht mit der Struktur von Einkristallen verbunden ist.

### Temperaturabhängigkeit in der paraelektrischen Phase

In Abb.6.13 sind die Spektren von  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  für verschiedene Temperaturen in der paraelektrischen Phase aufgetragen. Dabei fällt auf, daß die Rb(2) zugeordneten Singularitäten ihre Lage über den gesamten Temperaturbereich nicht ändern. Hingegen wird die Breite des Rb(1)-Spektrums mit sinkender Temperatur immer größer. Unterhalb von ca. 80K bleibt die Breite für alle Konzentrationen in der paraelektrischen Phase konstant.

Die zu den Fits korrespondierenden Parameter der Quadrupolkopplung und der Asymmetrie in der paraelektrischen Phase sind für verschiedene Konzentrationen in Abb.6.12 aufgetragen. Zusätzlich sind die aus den winkelabhängigen Spektren ermittelten Quadrupolkopplungen eingezeichnet. Diese stimmen ebenfalls gut mit den ermittelten Werten aus Pulvern überein.

<sup>16</sup> Hier wurde nicht mit unterschiedlichen Breiten in Argument und Nenner gearbeitet (wie z.B. in [SS94], da mir eine exakte Berechnung der Pulslängeneffekte für die Zentrallinienanregung nicht bekannt ist.

<sup>17</sup> Ein Pulverspektrum mit nur einem einzigen Maximum nahe der Larmorfrequenz wurde auch in einem langen gelagerten Pulver gefunden, welches ein Aussehen wie feucht gewordener Zucker hatte.

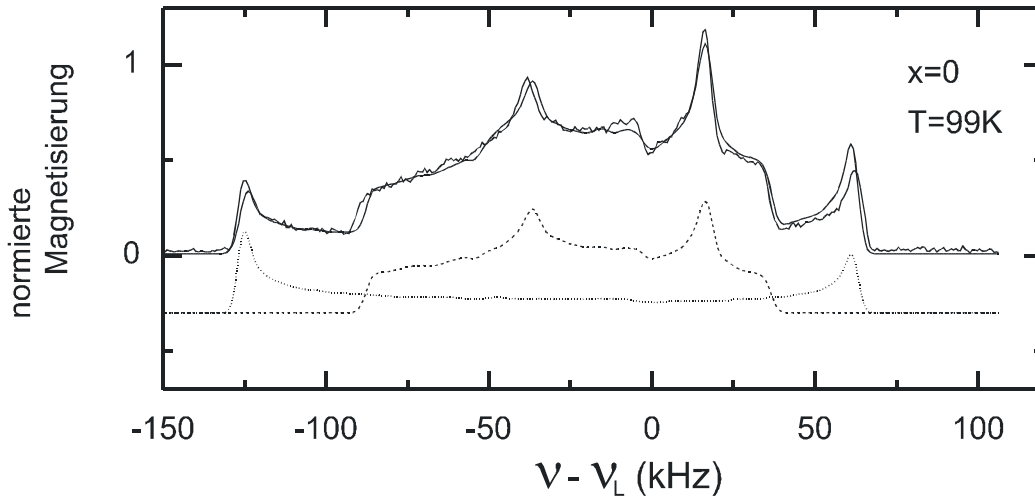


Abb.6.11: Spektrum eines protonierten Pulvers bei 99 K.  
 Die durchgezogene Linie entspricht dem im Text beschriebenen Fit. Die gestrichelte (Rb(1)) und die gepunktete Linie (Rb(2)) gibt die Beiträge der jeweiligen Einbaulagen an.

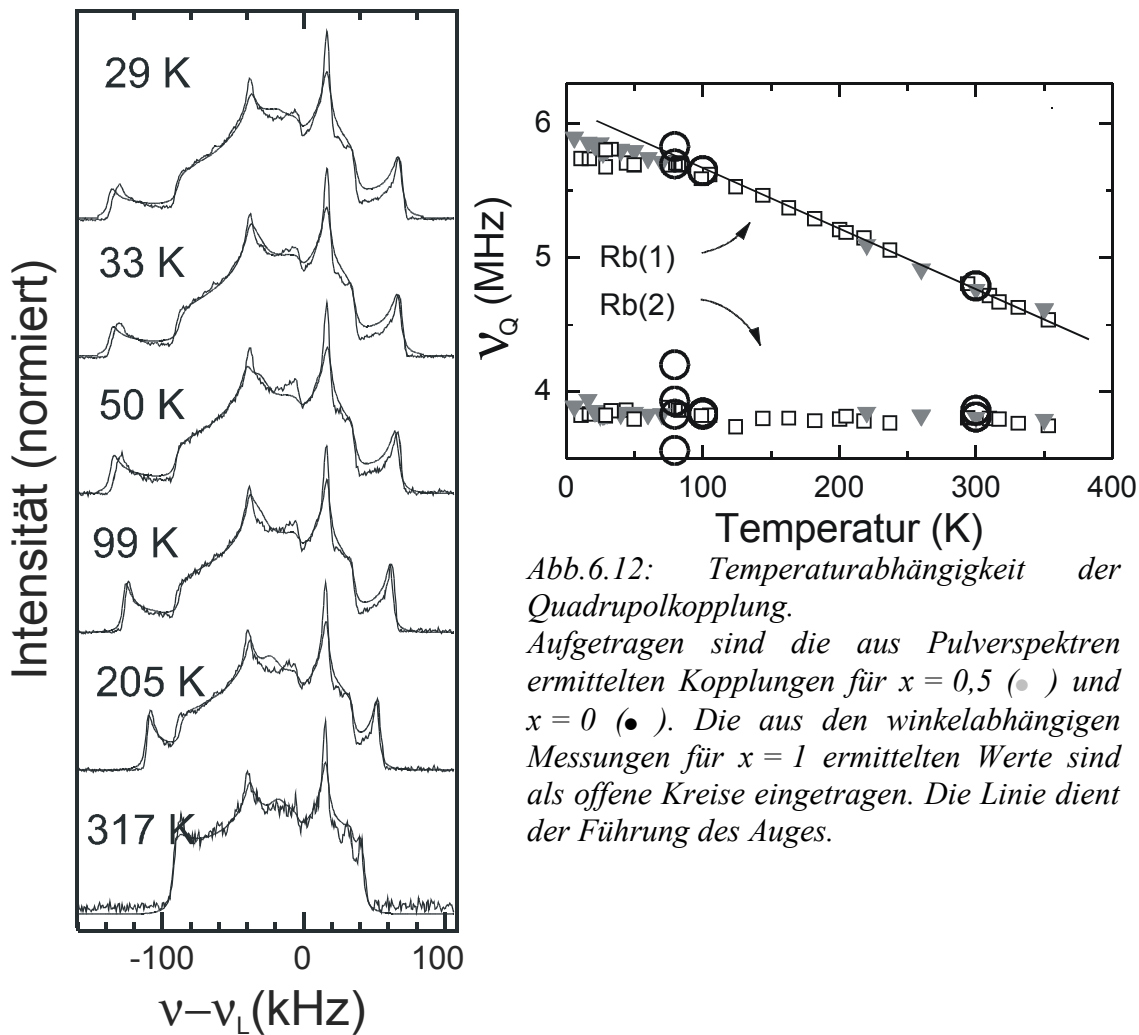


Abb.6.12: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplung.  
 Aufgetragen sind die aus Pulverspektren ermittelten Kopplungen für  $x = 0,5$  (●) und  $x = 0$  (●). Die aus den winkelabhängigen Messungen für  $x = 1$  ermittelten Werte sind als offene Kreise eingetragen. Die Linie dient der Führung des Auges.

Abb.6.13: Spektren protonierter Pulver.  
 Es sind jeweils Meßdaten und Fits für  $\nu_L = 85,7$  MHz aufgetragen. Die zu den Fits korrespondierenden Parameter sind in Abb.6.12 aufgetragen. Die Spektren zeigen keine Abhängigkeit von der Deuteronenkonzentration und  $T_N$ .

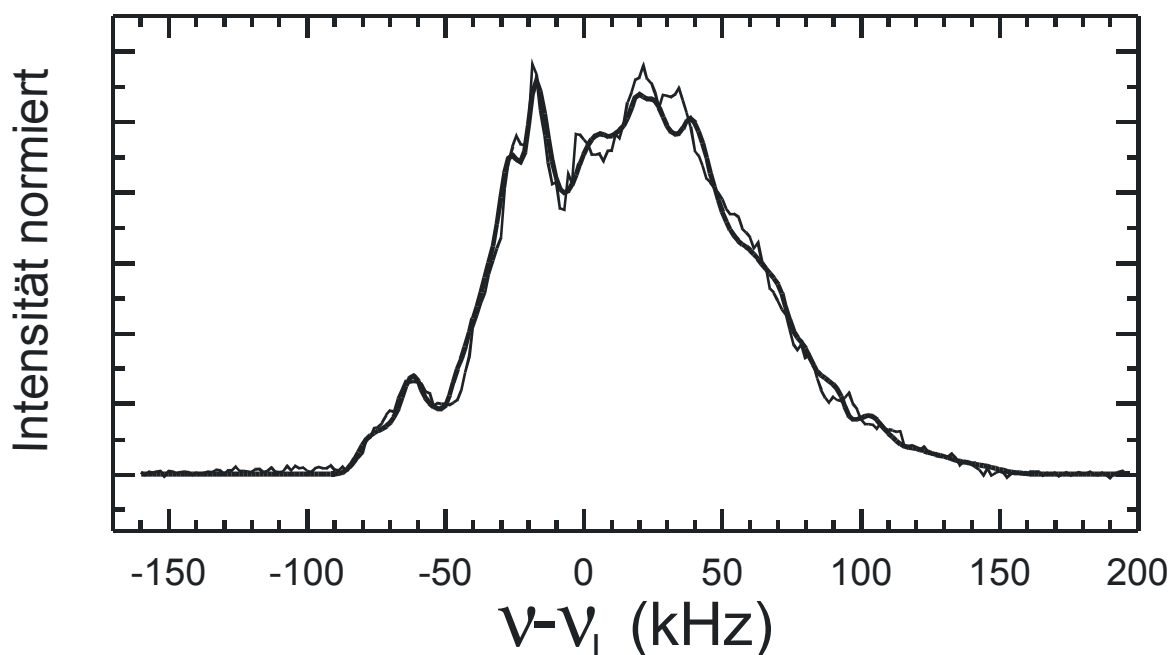


Abb.6.14: Spektrum eines deuterierten Pulvers bei 78K.

Die zusätzliche dicke Linie entspricht einem simulierten Spektrum aus sechs verschiedenen Einbaulagen entsprechend Tab.13. Deutlich sind charakteristische Krümmungen als Überlagerung von sechs Pulverspektren im Fit zu sehen, die bei den Meßdaten im Rauschen verschwinden.

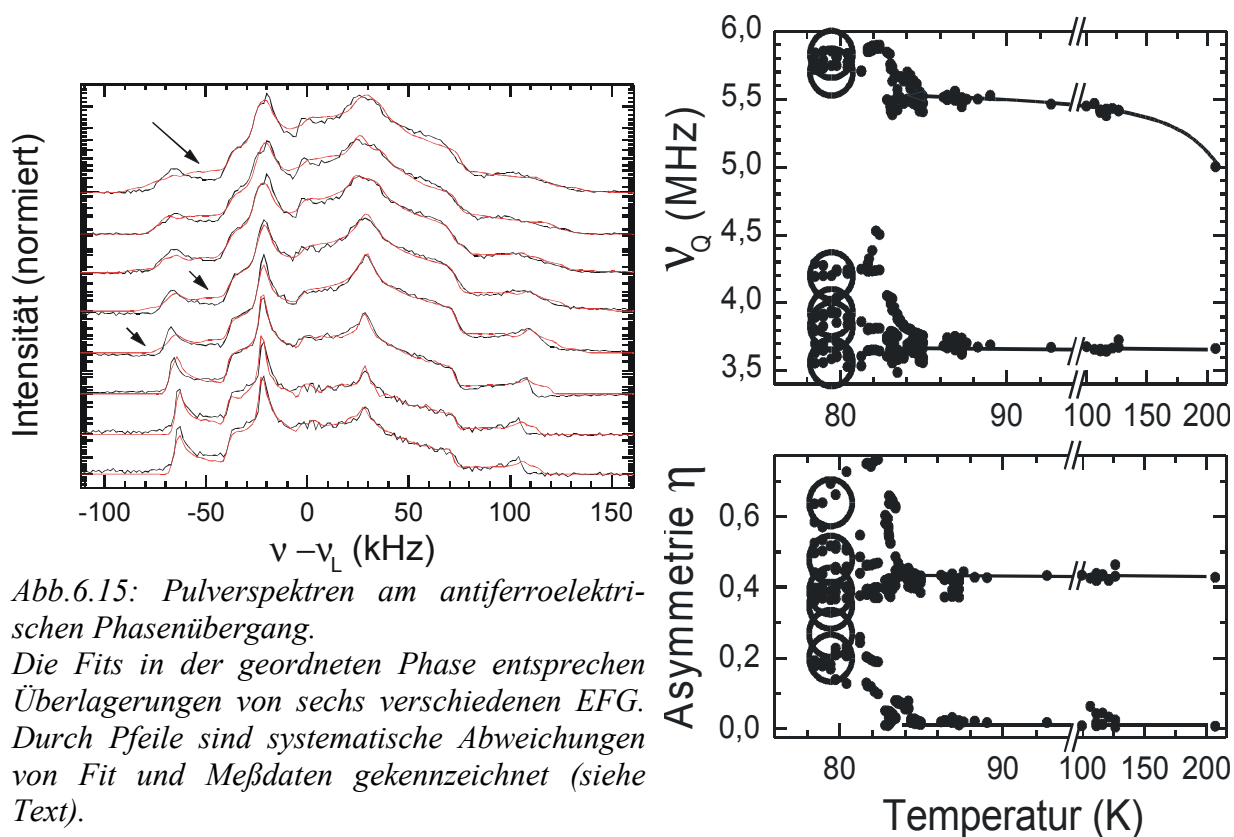


Abb.6.15: Pulverspektren am antiferroelektrischen Phasenübergang.

Die Fits in der geordneten Phase entsprechen Überlagerungen von sechs verschiedenen EFG. Durch Pfeile sind systematische Abweichungen von Fit und Meßdaten gekennzeichnet (siehe Text).

Abb.6.16: Quadrupolkopplung und Asymmetrie aus Fits in Abb.6.15.

Tendenziell kann man daraus eine Aufspaltung bei  $T_N = 82$  K ableiten, die mit den großen Symbolen, den aus Einkristallmessungen bekannten Werte (Tab.13) bei 78K, übereinstimmen.

Von einem deuterierten, kurz vor den Messungen gepulverten Kristall existiert ein Datensatz von Spektren, welcher im Zuge der Bestimmung der kritischen Relaxation am Phasenübergang (Abb.6.25 links) aufgenommen wurde. Die Spektren zeigen qualitativ die gleiche Temperaturabhängigkeit, sie sind jedoch jeweils ca. 20 kHz schmaler als die der teildeutierten Proben bei der gleichen Temperatur. Damit passen sie auch nicht zu den aus Einkristallen ermittelten Quadrupolkopplungen. Diese Messungen werden überprüft und vorerst für die weitere Interpretation nicht berücksichtigt.

Drei Dinge sind bemerkenswert: Zum einen kommt es nur am Platz von Rb(1) d.h. in der Ebene der Wasserstoffbrückenbindungen zu einer signifikanten Änderung in der lokalen Struktur. Zweitens nimmt die Quadrupolkopplung an dieser Gitterposition mit sinkender Temperatur um fast 30% unabhängig vom Deuterierungsgrad zu. Die lokale Umgebung ist demnach in der paraelektrischen Phase nur von der Temperatur abhängig. Im Gegensatz zu Messungen der Quadrupolkopplung in der Mitte der Tetraeder in KDP findet man hier eine lineare Zunahme. Drittens ändert sich unterhalb von ca. 80 K der Phasenübergangstemperatur der deuterierten Substanz, die Kopplung nicht mehr. Die lokale Umgebung am Ort der Rb(1)-Atome ist unterhalb von 80 K in der paraelektrischen Phase daher von Konzentration und Temperatur unabhängig.

### **Pulverspektren der antiferroelektrischen Phase**

Am Phasenübergang in die antiferroelektrische Phase verbreitern sich die Singularitäten und die Kanten bei der maximalen Linienverschiebung (Abb.6.15). Wie aus den winkelabhängigen Messungen bei 78,1 K bekannt ist, kommen in guter Näherung mindestens sechs Einbaulagen mit unterschiedlichen Kopplungen und Asymmetrien mit jeweils gleicher Häufigkeit vor.

Wiederum wurde versucht, die Hauptwerte durch Fits zu bestimmen. Jedoch ist aufgrund der hohen Parameteranzahl die quantitative Bestimmung der Feldgradienten sehr ungenau. Speziell die vier aus Rb(2) hervorgegangenen Einbaulagen unterscheiden sich nur wenig voneinander. Insbesondere treten keine weiteren Singularitäten auf, welche einen Teil der Fitparameter festlegen.

Bei 78,1K läßt sich das Spektrum gut durch die Hauptwerte beschreiben, die aus den Einkristalluntersuchungen ermittelt wurden (Abb.6.14). Hierbei wurden die aus den winkelabhängigen Messungen bestimmten Kopplungen und Asymmetrien beim Anpassen festgehalten und nur die Parameter von Anregungsfunktion und Amplitude variiert.

Insbesondere die Anregungsfunktion, die aufgrund der selektiven Anregung unbekannt ist, hat entscheidenden Einfluß auf das Ergebnis. Bei der Wahl der Anregungsfunktion als  $\sin(x)/x$  tendiert der Fitalgorithmus dazu, bei falscher Anregungsbreite fehlende Flächenanteile bei den äußeren Singularitäten von Rb(1) durch eine Rb(2)-Einbaulage mit großer Asymmetrie auszugleichen. (Dies ist durch Pfeile in Abb.6.16 markiert). Gleichzeitig gab der Fit Hinweise auf unterschiedliche chemische Verschiebungen für die verschiedenen Einbaulagen.

Die für  $T = 78,1$  K erhaltenen Werten wurden als Startwerte für Fits zu anderen Temperaturen verwendet. Diese sind in Abb.6.15 bei jeder Temperatur mit eingezeichnet und entsprechen gut den gemessenen Spektren. Die aus den Fits erhaltenen Parameter der EFG um den Phasenübergang der deuterierten Probe sind in Abb.6.16 aufgetragen. Qualitativ zeigt sich eine Vervielfachung der kristallografisch inäquivalenten Einbaulagen. Für weitere quantitative Aussagen müssen Spektren besserer Qualität vorliegen, bei denen die auf den flacher werdenden Seitenflanken auftretenden Wellen deutlich vom Rauschen unterschieden werden können.

## Erratum

Bei den in [TMHB99] publizierten Pulverspektren für  $x = 1$  wurden keine Relaxationszeiten parallel zu den Spektren gemessen, weil die Messungen der Relaxationszeit bei dieser Temperatur viel länger als die von Spektren brauchen. Nachträglich stellte sich heraus, daß diese Probe keinen Phasenübergang besaß. Die Relaxationszeit stieg mit sinkender Konzentration monoton an. Diese Pulverprobe ist somit möglicherweise vollständig protoniert.

## Vergleich der Pulverspektren mit [TKNY96]

Spektren der Zentrallinie wurden auch von Takeda und Mitarbeitern bestimmt [TKNY96]. Die gemessenen und simulierten Pulverspektren jener Arbeit entsprechen nicht denen in Abb.6.11 bis Abb.6.15 gezeigten Pulverspektren. Ähnliche Spektren konnten auch aus den eigenen Daten erzeugt werden, wenn die Fouriertransformation nicht ab dem Echomaximum durchgeführt wurde, sondern ab einem späteren Zeitpunkt (Abb.6.17).

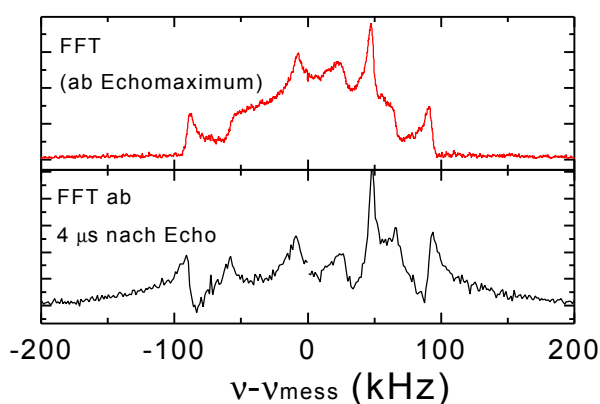
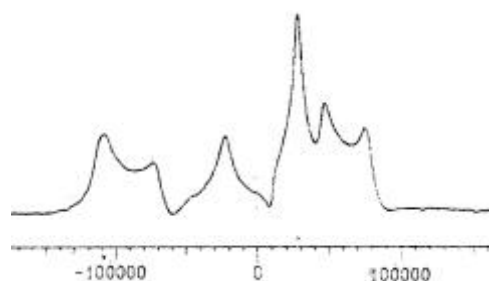


Abb.6.17: Pulverspektren

*Oben:*  
Pulverspektrum ( $x = 1$ ,  $T = 137$  K)  
gemäß Kap.6.1 und Kap.4.2.1

*Mitte:*  
Das gleiche Zeitsignal, fouriertrans-  
formiert ab  $4 \mu\text{s}$  nach Echomaximum.

*Unten:*  
Spektrum [TKNY96] bei  $x = 0$  und  
 $T = 4,2$  K.



## 6.1.5 Simulation von Feldgradienten

Zur Untersuchung der starken Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplung wurde zusammen mit G. Hinze ein Programm zur Simulation von EFG aus der Kristallstruktur auf Grundlage eines einfachen Punktladungsmodells geschrieben. Dabei wird der Beitrag von typischerweise  $50^3$  Elementarzellen gemäß 3.15 aufsummiert und der durch die Ionenladungen erzeugte Feldgradient am Kernort berechnet. Der EFG wurde in den Einheiten von Elektronenladung pro  $\text{\AA}^3$  ermittelt. Zur Berechnung der Kopplungsfrequenz wurde als Quadrupolmoment von  $^{87}\text{Rb}$   $Q = 0,130$  barn [Br94] verwendet. Ein Feldgradient von  $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$  entspricht somit  $4,528$  MHz. Der Sternheimer Faktor, der die Abschirmung des Feldgradienten durch die Elektronen angibt, wurde nicht berücksichtigt. Aus dem Vergleich mit einzelnen von R. Vianden (Uni Bonn) durchgeführten Simulationen wurde die korrekte Funktionsweise des Programms getestet.

Als Strukturparameter wurden die Daten für  $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  [NKWTG90] benutzt. Die ermittelten Quadrupolkopplungen sind in Tab.15 wiedergegeben. Es zeigen sich quantitative wie

qualitative Unterschiede zu den gemessenen Werten (Abb.6.12). Für die Rb(2)–Einbaulage ändert sich die Quadrupolkopplung entsprechend der Gitterkontraktion um 1%. Auch stimmt die Asymmetrie im Rahmen des Meßfehlers mit dem gemessenen Wert überein; der Wert der Quadrupolkopplung ist jedoch um eine Größenordnung zu klein. Wird der theoretische Wert des Sternheimer Faktors (= 51)[SI92] berücksichtigt, so ist die Kopplung einen Faktor zwei zu groß.

Für die Rb(1)–Einbaulage kann keine der gemessenen Größen reproduziert werden. Die Asymmetrie weicht deutlich von Null ab und die starke Temperaturabhängigkeit der Kopplung wird nicht gefunden. Die Kopplung ohne Berücksichtigung des Sternheimer Faktors ist einen Faktor drei zu klein.

	$n_Q$ Rb(1) (MHz)	$eq$ Rb(1) ( $e/\text{Å}^3$ )	$h$ Rb(1)	$n_Q$ Rb(2) (MHz)	$eq$ Rb(2) ( $e/\text{Å}^3$ )	$h$ Rb(2)
<b>250 K</b>	1,23	0,2706	0.2685	0,24	0,0531	0.4753
<b>200 K</b>	1,24	0,2742	0.2702	0,25	0,0542	0.4578
<b>150 K</b>	1,26	0,2774	0.2705	0,25	0,0561	0.4449
<b>100 K</b>	1,27	0,2797	0.2735	0,26	0,0574	0.4473
<b>50K</b>	1,27	0,2812	0.2738	0,27	0,0588	0.4190
<b>27 K</b>	1,28	0,2820	0.2704	0,27	0,0591	0.4165

*Tab.15: Aus der Gitterstruktur berechnete Größen von Feldgradient und Asymmetrie. Die Kopplungskonstanten wurden entsprechend den Gitterparametern von  $K_3H(SO_4)_2$  berechnet, da nur hierfür temperaturabhängige Strukturdaten von Gittergröße und Position der Basisatome vorliegen [NKWTG90].*

Ebenfalls wurde versucht, die in Tab.14 aufgeführten Änderungen der Rb(1)–Einbaulage vom Mittelwert durch Verrückungen von den vier in der Elementarzelle vorkommenden Wasserstoffatome in der O-O-Verbindungsachse zu erklären. Die in den EFG annähernd auftretende Diagonalgestalt zweier Einbaulagen und das Auftreten der zwei Feldgradienten mit im wesentlichen nur Außerdiagonalelementen konnte dadurch nicht reproduziert werden.

Folgende Ursachen könnten für die Diskrepanz von simulierten und gemessenen Quadrupolkopplungen verantwortlich sein:

- $Rb_3H(SO_4)_2$  ist nicht isomorph zu  $K_3H(SO_4)_2$ . Um dies zu klären, werden im Arbeitskreis von Prof. Böhm (Uni Mainz) zur Zeit Strukturuntersuchungen durchgeführt.
- Die angegebene Veränderung der Gitterstruktur wird von der Röntgenstreuung nicht gut genug aufgelöst. Ungenaue Gitterparameter führen zu den Abweichungen.

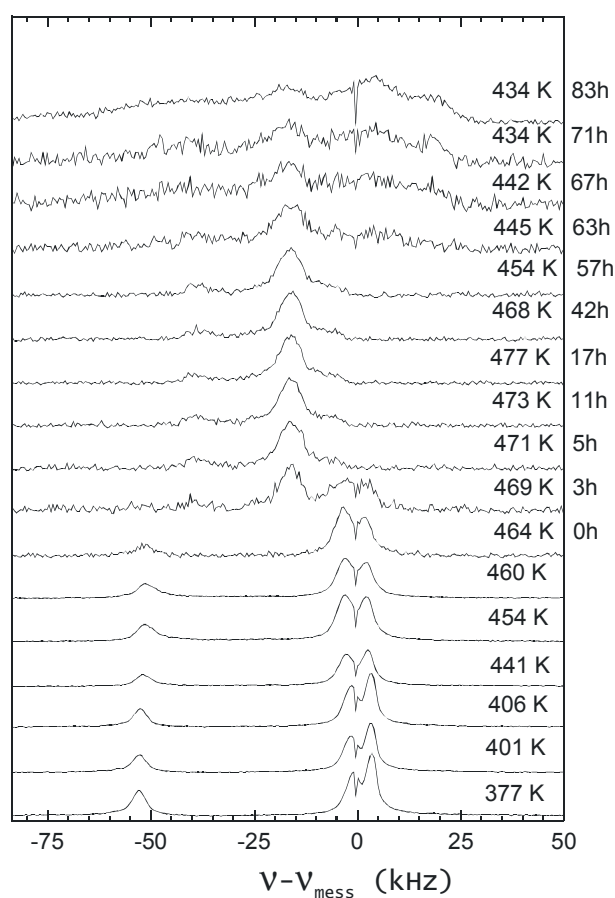
Die durchgeführten Simulationen sind nur ein erster Ansatz. Da man feststellt, daß der EFG kleine Positionsänderungen sehr genau wiedergibt [Via99], sollte es auch hier möglich sein, aus weiteren Simulationen mit kleinen Verrückungen der Rb- und der H-Atome Aussagen über die Struktur des Gitters treffen zu können.

### 6.1.6 Spektren der superionischen Phase

Beim Aufheizen und Abkühlen der Probe gemessene Spektren sind in Abb.6.18 mit der Zeit seit dem Eintritt in die superionische Phase aufgetragen. In der paraelektrischen Phase sind drei Linien zu erkennen. Bei 469K kommt es zu einer Änderung der Linienform – zum Übergang in die superionische Phase.

Aber sowohl in der paraelektrischen Phase als auch in der superionischen Phase ändert sich im gemessenen Temperaturintervall die Linienform nicht. Das auftretende Spektrum ist typisch für eine Überlagerung aus mehreren magnetisch inäquivalenten Einbaulagen.

Dies steht im Widerspruch zu [DMJLBK98]. Für den Übergang in die superionische Phase wurden dort Spektren publiziert, die in der paraelektrischen Phase einen Bereich der Linienformänderung durchlaufen und bei hohen Temperaturen in nur eine Linie zusammenfallen. Als Ursache wird vorgeschlagen, daß der EFG durch die Orientierung der benachbarten Sulfattetraeder bestimmt ist, und diese bei hohen Temperaturen alle die gleiche chemische Umgebung haben. Bei hohen Temperaturen sollte demnach nur noch eine NMR-Linie vorhanden sein. Mit einem Drei-Platz-Austauschmodell wurde dann eine charakteristische Zeitskala des Austauschs ermittelt. Im gängigen Modell wird aber normalerweise angenommen, daß die Rb(1) Einbaulage bei hohen Temperaturen in der Ebene der Protonenleitung liegt, wogegen die Rb(2) Einbaulagen zwischen diesen Ebenen eingebaut ist (Kap.2.4.1, [BCS93]). Diese können daher nicht chemisch äquivalent sein. Entweder resultiert die eine Linie aus der gewählten Orientierung, oder es existieren nicht zwei kristallografisch inäquivalente Positionen. Winkelabhängige Messungen in diesem Temperaturbereich könnten diese Diskrepanz auflösen.



*Abb.6.18: Spektren am superionischen Phasenübergang beim Aufwärmen und Abkühlen.*

*Die Spektren sind in zeitlicher Reihenfolge angeordnet.*

Beim Abkühlen ändert sich das Spektrum erst bei 444 K. Es wird also eine Hysterese von ca. 20 K festgestellt. Bisher wurde nur in einer einzigen Arbeit [EKOM83] von einer Hysterese berichtet. Ob das Auftreten der Hysterese auch mit der Kristallzucht zusammenhängt, ist noch offen.

In der paraelektrischen Phase wird nicht mehr das ursprüngliche Spektrum aus drei Linien gemessen, sondern ein kontinuierliches breites Pulverspektrum, welches die Zerstörung des Einkristalls anzeigt. (Der Kristall war nach dem Ausbau milchig.)

Die zugehörigen Relaxationszeiten werden im folgenden Kapitel untersucht und zeigen die gleiche Hysterese. Weitere Untersuchungen wurden wegen des Verschleiß an Kristallen bisher nicht vorgenommen.

## 6.2 Longitudinale Relaxation der Gesamtmagnetisierung

In diesem Kapitel wird die Relaxation der an mehreren magnetisch inäquivalenten Einbaulagen gleichzeitig angeregten Kernspinmagnetisierung untersucht. Die Zerfälle von longitudinalen Magnetisierungszuständen wurden bei  $^{87}\text{Rb}$  mit einer Inversions-Echopulsfolge bei selektiver Anregung der Zentrallinie gemessen (Anh.A.6.2). Im folgenden werden mit Relaxationszeiten ( $T_1$ ) immer die aus einem gedehnt exponentiellen Zerfall (4.3) ermittelten Zeitkonstanten für den Zerfall der Magnetisierung auf  $1/e$  bezeichnet. Diese sind bei einer Verteilung von Relaxationsraten ein Maß für die mittlere inverse Relaxationsrate; der Dehnungsexponent  $\beta$  dient dann als Maß für die Verteilung von Raten (Abb.4.2). Wird dagegen im folgenden Kapitel der Relaxationsprozeß einer einzelnen Linie mit dem elementaren biexponentiellen Zerfall (3.44) angepaßt, so wird dies mit Raten  $W_1$  und  $W_2$  beschrieben. Der Quotient  $Q$  ist im folgenden das Verhältnis der größeren zur kleineren Rate ( $Q > 1$ ).

### 6.2.1 Longitudinale Relaxation verschiedener Kerne

Die longitudinalen Relaxationszeiten von  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  und  $^{87}\text{Rb}$  in TKHS und TRbHS sind in Abb.6.19 abgebildet. Es sind die Ergebnisse von Messungen an protonierten Proben (ohne Phasenübergang) und von solchen an deuterierten Proben (diese zeigen einen Phasenübergang zwischen 70 K und 82 K). Außer in der Nähe des Phasenübergangs steigt die Relaxationszeit mit sinkender Temperatur.

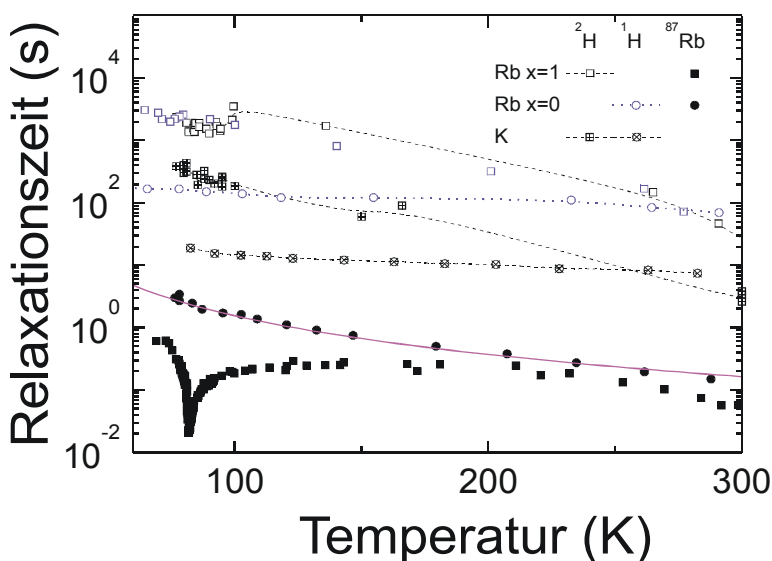


Abb.6.19: Longitudinale Relaxation in TMHS.  $^1\text{H}$ -Daten von  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  aus [MZDSZPB00].  $^2\text{H}$ -Daten von  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  ergänzt durch Werte aus [DMJLBK98]. Durchgezogene Linie entsprechend (3.55), ansonsten dienen die Linien zur Führung des Auges.

Die Relaxationszeiten von Kernen mit  $I \geq 1$  verlaufen zwischen 150 K und 300 K nahezu parallel. Der Temperaturverlauf ohne antiferroelektrischen Phasenübergang ist am ausführlichsten für  $^{87}\text{Rb}$  in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  bestimmt worden. Die Relaxationszeit sinkt mit steigender Temperatur stetig. Unterhalb von Raumtemperatur folgt der Verlauf einem  $T^2$ -Gesetz. Im hier gemessenen Temperaturbereich von 20 K bis 300 K läßt sich die Temperaturabhängigkeit gut mit einem Ramanprozeß (Relaxation durch Gitterschwingungen, Kap.3.4.4) beschreiben [DMJLB98]. Dies ist als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die ermittelte Debyetemperatur beträgt  $100 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$ <sup>18</sup>. Dies entspricht dem für TKHS mittels Röntgenstreuung ermittelten Wert (Kap.2.4.3).

<sup>18</sup> Dabei wurde die Kurve gemäß (3.56) numerisch berechnet und über Variation von Kopplung und Debyetemperatur an die eigenen und die in [DMJLBK98] veröffentlichten Daten von protonierten Kristallen angepaßt.

Besonders interessant ist der Vergleich der  $^2\text{H}$ - und  $^{87}\text{Rb}$ -Daten in  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ . Teilt man die jeweiligen Relaxationsraten durch das Quadrat des Kernquadrupolmoments, so erhält man daraus die Fluktuationen des Feldgradienten (3.42). Das Verhältnis der Fluktuationen des Feldgradienten ist in Abb.6.20 aufgetragen.

Im Bereich der Relaxation durch Gitterschwingungen (Anstieg der Relaxationszeit mit  $T^2$ ) sind die Fluktuationen des Feldgradienten an den Positionen beider Sondenkerne gleich.

Demgegenüber steigt im Bereich des antiferroelektrischen Phasenübergangs die Fluktuationsamplitude des EFG am Kernort von Rb viel stärker an und wird zwanzig Mal größer als in der Wasserstoffbrücke. Grundsätzlich bieten sich zwei Extremfälle zur Interpretation an:

Im einen Fall bewegen sich die Sondenkerne zwischen Gitterplätzen mit unterschiedlichen Feldgradienten, dann ist die Fluktuationsamplitude jeweils durch die lokale Bewegung des Sondenkerns bestimmt.

Bewegen sich dagegen die Sondenkerne schnell zwischen Plätzen mit gleichem EFG, so trägt diese lokale Bewegung nicht zur Fluktuationsamplitude bei. Hier wird dann die Fluktuation primär durch andere Kerne erzeugt. Das Verhältnis der Fluktuationsamplituden entspricht dann dem Abstandsverhältnis zur sechsten Potenz (3.47, 3.15). Das Verhältnis der Relaxationszeiten beträgt  $T_1^{\text{Rb}} / T_1^{\text{D}} \approx 20$ . Das Abstandsverhältnis von Rb-D zu D-D ist gemäß Tab.3  $r^{\text{Rb-D}} / r^{\text{D-D}} = 5,1 / 3 \approx 20^{1/6}$ . Ansonsten kommen keine Atome vor, die in diesem Verhältnis näher am Rubidiumplatz als am Wasserstoffplatz sitzen. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die für die Relaxation dominante Fluktuationsamplitude hauptsächlich durch die Bewegungen der Deuteronen in der Wasserstoffbrücke hervorgerufen wird. Lokale Bewegung der Sondenkerne zwischen Plätzen mit unterschiedlichen Feldgradienten sind nicht zur Beschreibung der Daten erforderlich.

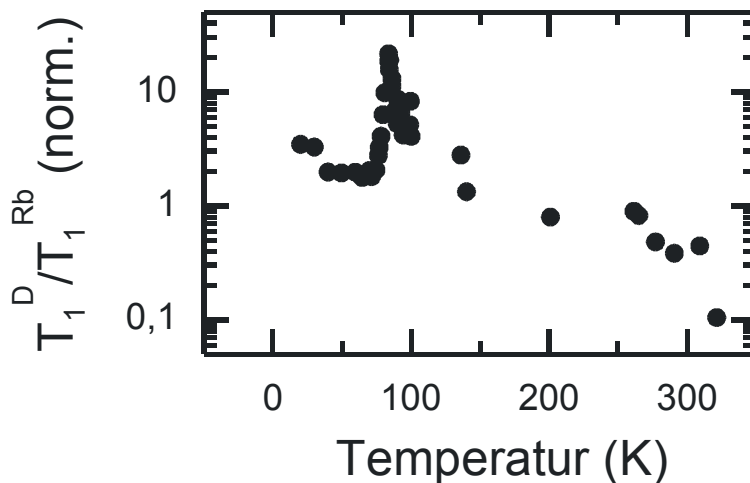


Abb.6.20: Verhältnis der Relaxationszeiten von  $^2\text{H}$  und  $^{87}\text{Rb}$ .

Die Relaxationszeiten wurden mit dem Quadrat des Kernquadrupolmoments normiert (Tab.5).

Die Relaxationszeiten der Protonen zeigen eine sehr viel geringere Temperaturabhängigkeit als die der Deuteronen.

Auffällig und bisher ungeklärt ist, warum die Relaxationszeiten der Wasserstoffisotope in TKHS jeweils einen Faktor zehn kleiner sind als die in TRbHS. Die Gitterkonstanten unterscheiden sich nur um 2% bis 6% [NWKTG91].

Die  $T_1$ -Zeiten der Protonen liegen wie die der Deuteronen in einem für Messungen ungünstigen Bereich von mehreren Sekunden und länger bei gleichzeitig kleiner Signalintensität. Die Messungen wurden nicht weiter fortgeführt, weil mit den Protonen als Sonde der Phasenübergang schlecht untersucht werden kann. Entweder ist bei hohen Protonenkonzentrationen die Übergangstemperatur stark erniedrigt oder für hohe Übergangstemperaturen die Protonenkonzentration für Messungen zu gering. Im weiteren wird nur noch  $^{87}\text{Rb}$  als Sonde benutzt.

## 6.2.2 Relaxation von $^{87}\text{Rb}$ an den Phasenübergängen

In Abb.6.21 sind die  $^{87}\text{Rb}$ -Relaxationszeiten für verschiedene Deuteronenkonzentrationen im gesamten gemessenen Temperaturbereich von TRbHS aufgetragen. Am Phasenübergang sind die Relaxationszeiten jeweils deutlich erniedrigt. Die Fluktuationen des Ordnungsparameters koppeln also deutlich an die des elektrischen Feldgradienten an.  $^{87}\text{Rb}$  ist dadurch eine besonders günstige Sonde zur Untersuchung des Phasenübergangs in TMHX.

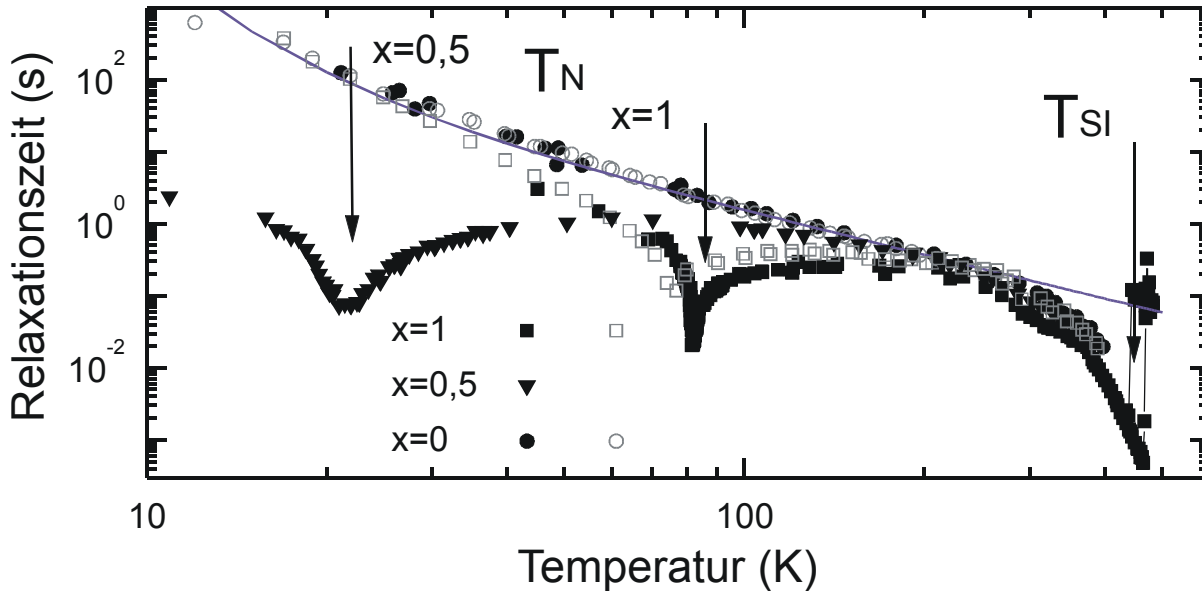


Abb.6.21: Temperaturabhängige longitudinale  $^{87}\text{Rb}$ -Relaxationszeit.

An den Phasenübergängen in die antiferroelektrische und die superionische Phase ist die Relaxationszeit relativ kurz. Für  $x = 1$  wurde an Kristallen in verschiedenen Orientierungen, sonst an Pulverproben, gemessen. Die durch offene Symbole gekennzeichneten Daten stammen aus [DMJLB98].

Oberhalb von 300 K verläuft die Kurve der  $^{87}\text{Rb}$ -Relaxationszeiten (volle Symbole) für alle Proben parallel. Die Relaxation ist unterhalb des superionischen Phasenübergangs gegenüber der als Linie gezeigten Relaxation durch Gitterschwingungen (3.56) verkürzt. Im Vergleich zur protonierten Probe zeigen die Relaxationszeiten in den Kristallen mit höherer Deuteronenkonzentration scharfe, deutlich ausgeprägte Minima jeweils an der Néeltemperatur (der Temperatur mit maximaler dielektrischer Suszeptibilität (Kap.5.2)). Die zu  $x = 0$  korrespondierenden Pulverspektren sind in Abb.6.13 aufgetragen. Da die Quadrupolkopplung die Spektren dominiert, ist davon auszugehen, daß die Fluktuationen des Feldgradienten am Ort des Rubidiumkerns Ursache für die deutlich ausgeprägten Minima der Relaxationszeiten sind. Diese Annahme wird auch durch die weiteren Ergebnisse dieses Kapitels gestützt.

Ebenfalls sind in Abb.6.21 die Relaxationszeiten aus [DMJLB98] aufgetragen. Sie stimmen außer am Phasenübergang gut mit den hier gemessenen Werten überein. Der Übergang in die antiferroelektrische Phase scheint bei den dort verwendeten Kristallen bei einer Übergangstemperatur von ca. 75 K vorzuliegen. Zudem ist der kritische Beitrag der Relaxation einen Faktor fünf kleiner.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde am Phasenübergang eine deutliche Abweichung von exponentieller Relaxation beobachtet, die von der Orientierung des Kristalls abhängig ist. Dies und der Unterschied zwischen Pulverproben und Einkristallen wird in den folgenden Kapiteln im Detail untersucht.

Am superionischen Phasenübergang ist eine deutliche Hysterese in der  $^{87}\text{Rb}$ -Relaxationszeit zu beobachten (Abb.6.22), was auf einen diskontinuierlichen Phasenübergang hindeutet. Die

Korrelationszeiten korrespondieren zu den in Abb.6.18 gezeigten Spektren und den dort dokumentierten Heiz- und Kühlraten. Wie bereits beschrieben, zerstört das Abkühlen unterhalb  $T_{SI}$  den Einkristall. In der superionischen Phase liegen die Relaxationszeiten im Rahmen des Meßfehlers auf der durch den Ramanprozeß beschriebenen Kurve und folgen scheinbar der  $T^2$ -Abhängigkeit der paraelektrischen Phase ohne die durch Ionenleitung erzeugten Fluktuationen. Dies deutet darauf hin, daß oberhalb des Phasenübergangs die durch die Protonenleitung erzeugten Fluktuationen sehr schnell sind und daher nicht signifikant zur Relaxationsrate beitragen.

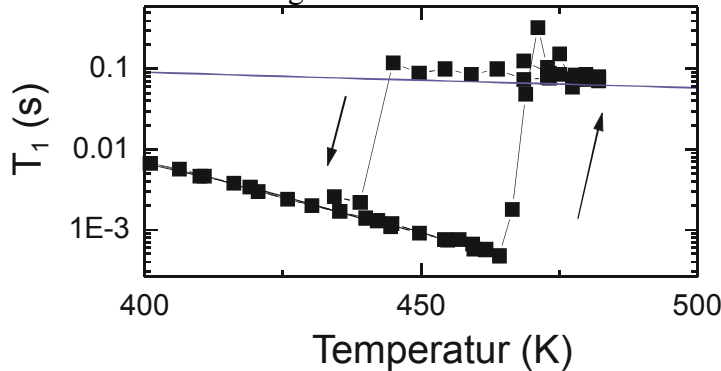


Abb.6.22: Relaxationszeit am superionischen Phasenübergang. Die Striche zwischen den Datenpunkten verbinden aufeinander folgende Messungen. Die durchgezogene Linie gibt die Extrapolation des Ramanprozesses gemäß Abb.6.19 und Abb.6.21 an.

### 6.2.3 Zeitskala der Fluktuationen bei $T_N$

Aus Abb.6.20 wurde gefolgert, daß die (für die Relaxation am Phasenübergang) ursächlichen Fluktuationen aus der Bewegung der Protonen in der Wasserstoffbrücke resultieren. Entsprechend (3.42) läßt sich die Relaxationsrate auf trennen in die das Quadrat der mittleren Fluktuationsamplitude und die Spektraldichte. Kennt man, wie häufig bei der isotropen Reorientierung von Deuteronen in C-D-Bindungen der Fall, die Fluktuationsamplitude, so läßt sich daraus die Zeitskala der Bewegung ermitteln.

Bei  $T_1$ -Messungen in Ionenkristallen dagegen ist nicht direkt ersichtlich, welcher Anteil der Relaxationszeit aus der Fluktuationsamplitude  $\Delta V^{av}$  resultiert und wie groß die Spektraldichte bei der jeweiligen Temperatur ist. Auch kann die statische Kopplung nicht als obere Schranke für die Fluktuationsamplitude angenommen werden. Beispielsweise verschwindet für Ionen in kubischer Umgebung der mittlere EFG. Es verschwinden nicht aber die Fluktuationen.

Auch die bisher durchgeführten Simulationen (Kap.6.1.5) können nicht als Anhaltspunkt dienen, da mit ihnen selbst die statischen EFG nicht reproduziert werden konnten.

Aus einer Fluktuationsamplitude von 5 MHz (wie es der statischen Kopplung entspricht) und einer Bewegung auf der Zeitskala der Meßfrequenz würde ein longitudinale Relaxationszeit von wenigen  $\mu s$  resultieren. Die  $^{87}Rb$ -Relaxationszeit beträgt am antiferroelektrischen Phasenübergang jedoch zwanzig Millisekunden (Abb.6.19). Entweder bleibt die Zeitskala der Fluktuationen also schnell gegenüber der Larmorfrequenz ( $\tau \ll \omega^{-1}$ ), oder die Fluktuationsamplitude  $\Delta V^{av}$  liegt nur in der Größenordnung von  $10^4$  Hz.

Ist die Bewegung (für isotrope Fluktuationen) schneller als die Larmorfrequenz, so kann man die Spektraldichte durch  $j(\omega) = 1/\tau$  annähern [Ab61], und sie ist unabhängig von der Meßfrequenz. Eine signifikante Frequenzabhängigkeit konnte bisher (außer für  $|T - T_N| > 2$  K (s.u.)) nicht festgestellt werden. Es liegen aber für verschiedene Frequenzen keine Daten von gleich orientierten Kristallen oder an Pulverproben vor. Es können also Fluktuationen langsamer als  $\nu_L^{-1}$  noch nicht ausgeschlossen werden. Kombinationen aus Korrelationszeit und verschiedenen Fluktuationsamplituden sind für die Relaxationszeit am antiferroelektrischen Phasenübergang für  $^{87}Rb$  in Tab.16 wiedergegeben.

Aus den winkelabhängigen Messungen bei 78 K wurde eine Änderung des EFG von ca. 1 MHz gegenüber dem Wert oberhalb des Phasenübergangs festgestellt (Tab.12, Tab.13,

Tab.14). Unter der Annahme, daß der EFG am Phasenübergang zwischen den inäquivalenten Positionen der antiferroelektrischen Phase fluktuiert und daher eine Fluktuationsamplitude von 1 MHz resultiert, würde die Relaxationszeit von 20 ms einer charakteristische Frequenz von 20 GHz entsprechen: Dies ist zweihundert mal schneller als die Meßfrequenz.

Kern	DV <sub>av</sub> (kHz)	1/t (min) (Hz)
<sup>87</sup> Rb	5000	5 · 10 <sup>11</sup>
<sup>87</sup> Rb	1000	2 · 10 <sup>10</sup>
<sup>87</sup> Rb	50	5 · 10 <sup>7</sup>

Tab.16: Fluktuationsamplitude und Zeitskala. Es sind mögliche Kombinationen für die Größenordnung von Zeitskala und Fluktuationsamplitude für die Relaxationszeit am Phasenübergang für <sup>87</sup>Rb (T<sub>1</sub> = 20 ms) angegeben.

### 6.2.4 Temperaturabhängigkeit der <sup>87</sup>Rb-Relaxation

Die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Relaxation in TRbHS wird durch zwei Phasenübergänge und die Relaxation durch Gitterschwingungen bestimmt. Der gesamte Kurvenverlauf kann bis 10 K<sup>19</sup> durch einen Anteil proportional zu T<sup>2</sup>, zwei thermisch aktivierte Relaxationsprozesse unterhalb des superionischen Übergangs und ein Potenzgesetz am antiferroelektrischen Phasenübergang gut angepaßt werden. Die Anpassung der Relaxationszeiten oberhalb von 270 K mit einem Potenzgesetz oder einem thermisch aktivierten Prozeß gelang nicht befriedigend. Wird angenommen, daß alle Fluktuationen, die zur Relaxation beitragen, statistisch unabhängig sind, so tragen sie additiv zur Gesamtrate bei. Der gesamte Verlauf der Relaxationszeit wurde mit

$$T_1(T) = \frac{1}{A_{\text{Raman}} T^2 + A_{S1} e^{T'/T} + A_{S2} e^{T''/T} + A_N^{U,O} |T - T_N|^I} \begin{cases} A_N^O (T > T_N) \\ A_N^U (T < T_N) \end{cases} \quad (6.1)$$

angepaßt.

Für die kritische Relaxationsamplitude A<sub>N</sub> wurde oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs mit unterschiedlichen Werten gefittet, aber entsprechend der Landautheorie angenommen, daß der kritische Exponent oberhalb und unterhalb den gleichen Wert annimmt.

In Abb.6.23 sind die longitudinalen Relaxationszeiten eines volldeuterierten Einkristalls und einer teildeuterierten Pulverprobe (x = 0,5) zusammen mit den Fitkurven gegen die Temperatur aufgetragen. Weil die Relaxationsraten von teildeuterierter und deuterierter Probe bei ca. 370 K zusammenlaufen, wurden die am deuterierten Kristall ermittelten

<sup>19</sup> In den drei Veröffentlichungen von Mikac, Dolinsek, Blinc und Mitarbeitern [DMJLBK98, MAZDB99, MZDSZPB00] wird aus der Auftragung gegen die inverse Temperatur geschlossen, daß für tiefe Temperaturen die Relaxationsrate konstant wird. (Diese stimmen mit den eigenen bis 10 K ermittelten Daten überein.) Die gleichen Daten in einer doppellogarithmischen Auftragung deuten zwischen vier und vierzig Kelvin eher auf ein T<sup>3</sup>-Verhalten hin. In diesem Bereich sollte die Ramanrelaxation jedoch mit T<sup>7</sup> ansteigen. Entweder wird hier ein weiterer Relaxationsprozeß dominant, oder die in (3.56) eingehende Annahme einer debyeartigen Zustandsdichte der Phononen ist nicht gerechtfertigt.

Aus der gleichen longitudinalen Relaxationszeit [DMJLBK98] für <sup>85</sup>Rb und <sup>87</sup>Rb bei 6,5K und zwei Meßfrequenzen wurde geschlossen, daß Spindiffusion und quadrupolare Relaxation gleichzeitig vorhanden sein müssen. Die in Kap.3.4.4 gegebene Abschätzung der Spindiffusion zeigt aber, daß diese für die beiden kristallografisch inäquivalenten Einbaulagen unterschiedliches Verhalten zeigen müssen. Somit kann man (im Gegensatz zu der in [DMJLBK98] getroffenen Abschätzung für die Gesamtmagnetisierung bei gleichzeitig isotroper Verteilung der Sondenkerne) bei tiefen Temperaturen im Falle von Spindiffusion unterschiedliche Relaxationszeiten für die verschiedenen Positionen erwarten, was bisher noch nicht untersucht wurde. Die Ursache der Relaxation bei tiefen Temperaturen ist somit weiter offen.

Hochtemperaturwerte ( $T > 370$  K) auch für den Fit mit  $x = 0,5$  verwendet. Die Fitparameter sind in Tab.17 aufgeführt.

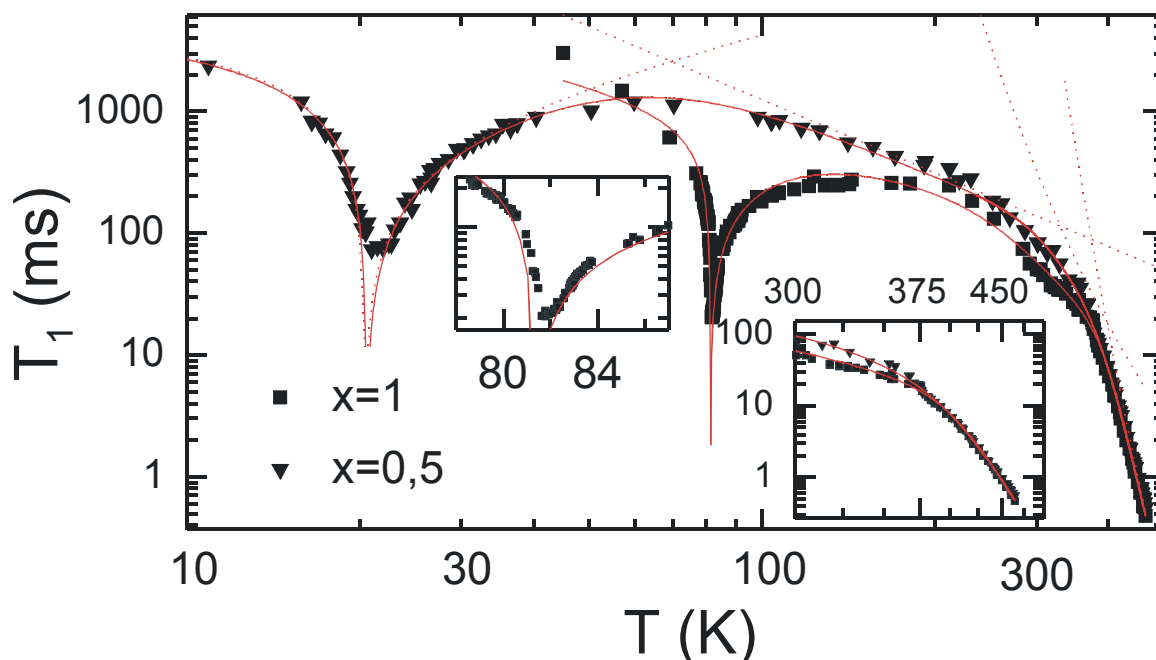


Abb.6.23:  $T_1$  an den Phasenübergängen für verschiedene Deuterierungsgrade. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem gesamten Fit gemäß ((6.1) und Tab.17). Zusätzlich sind für die teildeuterierte Probe auch die einzelnen Relaxationsbeiträge als gestrichelte Linien eingetragen. Im Inset sind in Vergrößerung das Minimum der deuterierten Probe am antiferroelektrischen und unterhalb des superionischen Phasenübergangs dargestellt.

	$T_N$	$\lambda$	$A_N^O$ (s)	$A_N^U$ (s)	$A_R$ (s)	$A_{S1}$ (s)	$T'$ (K)	$A_{S2}$ (s)	$T''$ (K)
$x = 1$	81,3	-0,85	44	7,6	$10^{-4}$	$4 \cdot 10^{12}$	$10^4$	22000	2200
$x = 0,5$	20,5	-1,07	24	4,5	$10^{-4}$	$4 \cdot 10^{12}$	$10^4$	$4,4 \cdot 10^5$	3500

Tab.17: Fitparameter der Relaxationszeit gemäß (6.1) und Abb.6.23.

Unterhalb des superionischen Phasenübergangs kann der Kurvenverlauf am besten mit zwei Aktivierungsenergien von  $10^4$  K und  $3 \cdot 10^3$  K beschrieben werden. Diese Energien korrespondieren vermutlich mit der Libration der  $SO_4$ -Tetraeder (Kap.7.4). Die kritischen Exponenten am antiferroelektrischen Phasenübergang werden im folgenden diskutiert.

Der Quotient der Amplituden  $A_N^O/A_N^U \approx 4$  entspricht einer quadratischen Abhängigkeit der Relaxationszeit von der dynamischen Suszeptibilität (3.51) und dem Verhältnis der dynamischen Suszeptibilitäten oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs entsprechend der Landautheorie (2.3).

Am antiferroelektrischen Phasenübergang kann die Relaxationszeit nicht ausreichend durch (6.1) beschrieben werden (s. Inset Abb.6.23), da die Relaxationszeit am Phasenübergang nicht divergiert. Sie ist über den Bereich von ca. 1 K nahezu konstant. Temperaturschwankungen der Probe können als Ursache für das Plateau ausgeschlossen werden (Anh.A.6.4.4).

Die Relaxationszeit ändert sich jeweils am antiferroelektrischen Phasenübergang innerhalb von 5 K um eine Dekade. Die Temperaturen der Relaxationszeitminima wurden aus dem Fit zu  $T_N(x = 1) = 82$  K [THB98] und  $T_N(x = 0,5) = 21$  K bestimmt und entsprechen dem Bereich des Maximums der dielektrischen Suszeptibilität. Die experimentell ermittelten Phasen-

übergangstemperaturen der deuterierten Kristalle variierten je nach Proben und Meßaufbau um  $\Delta T = \pm 1$  K. Dies liegt innerhalb der Ungenauigkeit der absoluten Temperaturmessung (Anh.A.6.4.4). Im Rahmen der Meßgenauigkeit zeigen somit verschiedene volldeuterierten Kristalle die gleiche Übergangstemperatur.

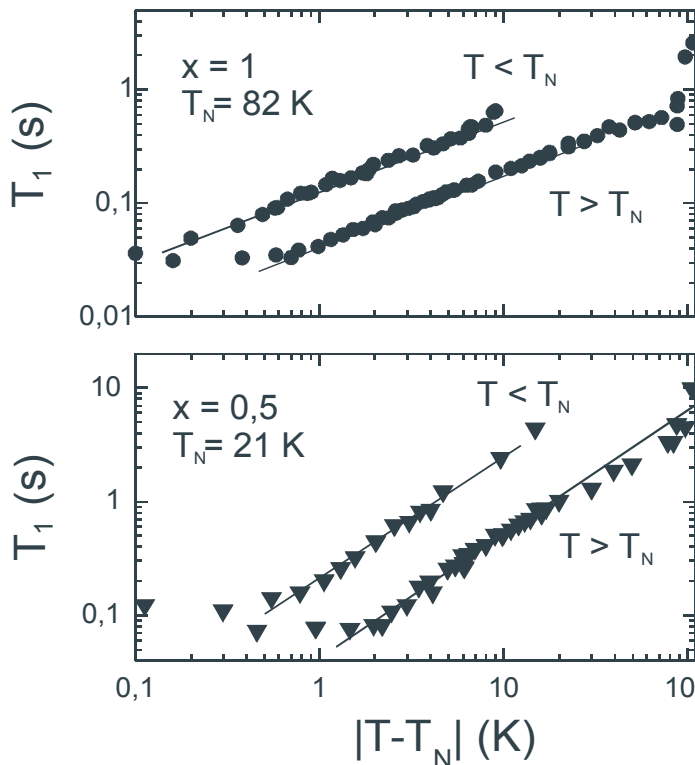


Abb.6.24. Kritische Abnahme der Relaxationszeiten am Phasenübergang. Es wurden volldeuterierte (oben) und teildeuterierte Pulverproben (unten) untersucht. Die Daten sind gemäß Text von Untergrundbeiträgen korrigiert.

Das breite Minimum erschwert die genaue Festlegung der Phasenübergangstemperatur. Als Phasenübergangstemperatur wurde für die jeweilige Probe und den Versuchsaufbau diejenige Temperatur gewählt, für welche die doppellogarithmisch aufgetragenen Relaxationszeiten der Gesamtmagnetisierung über den größten Bereich auf Geraden mit gleicher Steigung oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs lagen. Die Größe und die Steigung des linearen Bereichs hängt signifikant von der Phasenübergangstemperatur ab.

Die zur Bestimmung kritischer Exponenten zweckmäßige doppellogarithmische Auftragung ist in Abb.6.25 gezeigt. Dabei wurden die Beiträge von Relaxation durch Gitterschwingung und superionischem Phasenübergang abgezogen. Das Potenzgesetz paßt dann oberhalb des Phasenübergangs über zwei Dekaden. Die kritischen Exponenten  $\lambda$  von  $T_1$  (3.49) wurde aus dieser Auftragung zu  $\lambda_{(x=0)} = -0,67 \pm 0,07$  und  $\lambda_{(x=0,5)} = -1,15 \pm 0,15$  ermittelt. Der relativ große Fehler resultiert aus der Ungenauigkeit in der Bestimmung der Phasenübergangstemperatur.

Zusätzlich wurde in den teildeuterierten Proben eine größere Verteilungsbreite von Relaxationszeiten gefunden. Dies wird im restlichen Teil von Kapitel 6.2 untersucht.

### 6.2.5 Verteilung von Relaxationszeiten bei $T_N$

Bisher wurde nur die Zeit  $T_1$  (des Abfalls der Gesamtmagnetisierung auf  $1/e$ ) betrachtet. Dabei wurde jeweils die Abnahme der Magnetisierung mit einem gedehnt exponentiellen Zerfall (4.3) angepaßt. Der darin auftretende Dehnungsexponent  $\beta$  ist ein Maß für die Verteilung von Relaxationsraten (Kap.4.3.1).

Die Dehnungsexponenten zweier Pulverproben mit  $x=1$  und  $x=0,5$  sind in Abb.6.25 aufgetragen. (Selektive Messungen der Relaxationsraten einzelner Linien wurden bisher nur am Phasenübergang von volldeuterierten Einkristallen durchgeführt (Kap.6.3) und stehen deshalb nicht für den gesamten Temperaturbereich zur Verfügung.) Im Gegensatz zu

Abb.6.24 wurde hier der Untergrundbeitrag von Relaxation durch Gitterschwingungen nicht abgezogen.

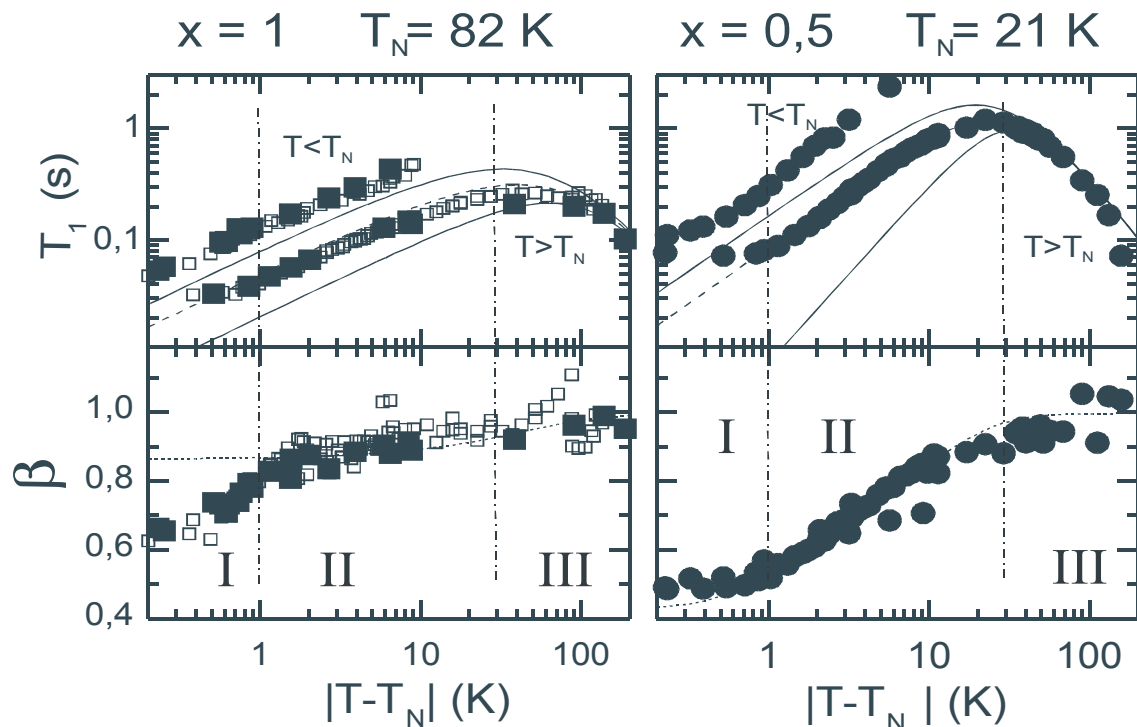


Abb.6.25: Verteilung von Relaxationszeiten am Phasenübergang von Kristallpulvern. Aufgetragen sind die mittleren Relaxationszeiten  $T_1$  (oben) sowie die zugehörigen Dehnungsexponenten  $\beta$  (unten) von deuterierten (links) und teildeuterierten Proben (rechts).

Es sind jeweils Daten oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs dokumentiert. Die Relaxationszeiten oberhalb sind um einen Faktor vier bis fünf kleiner als unterhalb  $T_N$ . Die Dehnungsexponenten hängen dagegen nur von  $|T - T_N|$  ab.

Die vollen Symbole stammen aus Messungen an Pulvern, die offenen Quadrate aus Messungen an verschiedenen beliebig orientierten Einkristallen.

Als durchgezogene Linien sind zwei Relaxationsraten eines biexponentiellen Verlaufs angegeben (s. Text). Die gepunkteten Linien entsprechen der daraus erhaltenen mittleren Relaxationszeit und dem entsprechenden Dehnungsexponenten analog Abb.4.2.

Es sind drei unterschiedliche Bereiche zu erkennen. In einem Temperaturintervall von ca. 1 K ist die Relaxationsrate am Phasenübergang nahezu konstant (Bereich I). Dagegen trägt für  $T - T_N > 30$  K die Relaxation durch Gitterschwingungen signifikant bei; der Dehnungsexponent ist  $\beta \approx 1$ . Im Bereich II folgt die Relaxationsrate einem Potenzgesetz. Während die Relaxationsraten unterhalb des Phasenübergangs größer als oberhalb sind, haben die Dehnungsexponenten jeweils den gleichen Wert (als Funktion der Temperaturdifferenz von der Phasenübergangstemperatur). Dies ist bemerkenswert, weil unterhalb  $T_N$  die Anzahl magnetisch inäquivalenter Einbaulagen viermal größer als in der paraelektrischen Phase ist, und man deshalb auch eine größere Verteilungsbreite von Relaxationszeiten erwarten würde.

In dem Bereich III, in dem die Relaxationszeit wie  $T^2$  ansteigt (und demnach durch Gitterschwingungen dominiert wird), wurde die longitudinale Relaxation exemplarisch in einer deuterierten Probe selektiv an einer einzelnen Linie bestimmt. Der Dehnungsexponent betrug  $\beta = 1,00 \pm 0,03$  bei 227 K (ohne Abbildung). Demnach ist in diesem Bereich die Relaxation jeder Einbaulage monoexponentiell.

Der Dehnungsexponent von  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  ist im Bereich II, in dem die Relaxationszeit mit dem  $T_1$ -Exponenten von  $\lambda = -0,67$  ansteigt, konstant  $\beta = 0,9 \pm 0,05$  (Abb.6.25). Dies entspricht gemäß Abb.4.2 einem Ratenquotienten  $Q \approx 2$ . Dies wiederum entspricht dem Verhältnis der Vorfaktoren von  $W_1$  und  $W_2$  bei Relaxation durch Quadrupolkopplung (3.48). Hier lassen sich die  $T_1$ -Daten und der Dehnungsexponent mit einer konstant breiten Verteilung von Raten beschreiben. Für Temperaturen von  $\pm 1$  K um den Phasenübergang (Bereich I) ist die Rate nahezu konstant, während gleichzeitig der Dehnungsexponent auf 0,65 abfällt. Dies wurde anfänglich mit Temperaturschwankungen der Probe in Verbindung gebracht, kann aber ausgeschlossen werden (s.u.). Deshalb deutet dies auf eine Verbreiterung der Verteilung der Relaxationszeiten hin, welches für die deuterierte Substanz im Kap.6.3 untersucht wird.

Ein ganz anderes Verhalten wird in der Pulverprobe mit  $x = 0,5$  im Bereich II gefunden. Hier nimmt der Dehnungsexponent kontinuierlich bei Annäherung an den Phasenübergang ab. Die Verteilung der Relaxationszeiten wird also immer breiter. Um dieses Verhalten quantitativ beschreiben zu können, wurde der Temperaturverlauf von Relaxationszeit und Dehnungsexponenten durch eine biexponentielle Relaxation mit zwei verschiedenen temperaturabhängigen Raten angepaßt. Die Temperaturabhängigkeit wurde jeweils aus einem kritischen Anteil und einem für beide Raten gleichen Beitrag der Relaxation durch Gitterschwingungen zusammengesetzt:

$$W_A = BT^2 + A'|T - T_N|^{I'} \quad W_B = BT^2 + A''|T - T_N|^{I''}$$

Aus den zwei Raten wurde jeweils (entsprechend Abb.4.2) die Relaxationszeit  $T_1$  und aus dem Verhältnis der Dehnungsexponent bestimmt. Mit dieser Erweiterung lassen sich die Relaxationszeiten und der Dehnungsexponent in den Bereichen II und III gut beschreiben. Als Anpassung an die Daten ergab sich für den deuterierten Kristall  $\lambda' = \lambda'' = -0,7$ , während für den teildeuterierten Kristall  $\lambda' = -1,0$  und  $\lambda'' = -1,6$  ermittelt wurde. Die beiden inversen Relaxationsraten sind als durchgezogene Linie, die daraus ermittelte Relaxationszeit und der Dehnungsexponent jeweils als gestrichelte Linie in Abb.6.25 eingezeichnet.

Die Verteilungsbreite und der Exponent  $\lambda$  sind demnach in den teilweise deuterierten Kristallen größer. Es ist zur Zeit noch nicht klar, woraus die erhöhte Breite im Bereich II resultiert. Setzen sich die Fluktuationen aus unterschiedlicher Dynamik von Protonen und Deuteronen zusammen, so ist die Verteilungsbreite für  $x = 0,5$  maximal. Resultiert dagegen die Breite der Verteilung alleine aus der Dynamik der Protonen, so wird der Dehnungsexponent mit steigendem Anteil an Protonen weiter abnehmen. Um dies zu entscheiden, sind Untersuchungen für weitere Deuteronenkonzentrationen notwendig.

## 6.3 Spektral aufgelöste Kernspinrelaxation in $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$

Um die Ursache der Nichtexponentialität in volldeuterierten Kristallen am Phasenübergang im Bereich I (Abb.6.25) zu klären, wurde selektiv die Relaxationszeit einzelner Linien bestimmt. Es wurde ein volldeuterierter Einkristall untersucht, da zum einen mit Stickstoffkühlung gearbeitet werden konnte, zum anderen, weil im volldeuterierten Kristall alle Wasserstoffbrücken die gleiche Dynamik besitzen sollten (Kap.2.4.3 [KKY96]) und daher keine Überlagerung der Relaxation von Rubidiumatomen in unterschiedlicher statischer und dynamischer lokaler Umgebung zu erwarten ist.

### 6.3.1 Biexponentielle Relaxation von Populationen

Die longitudinale Relaxation magnetisch inäquivalenter Einbaulagen wurde sowohl aus teilrelaxierten Spektren, als auch mittels selektiver Einstrahlung der Hochfrequenz bei Frequenzen der einzelnen Linien gewonnen (Kap.4.3.2). Die erste Methode bietet den Vorteil, daß man auch bei kleinen Linienabständen die Relaxationszeiten separat messen kann. Die

Messung, die auf der Einstrahlung der Hochfrequenz auf einen Übergang beruht, ist dagegen genauer und einfacher durchführbar, da die Qualität der Messungen direkt am Spektrometer überprüft und optimiert werden kann. Letztere Methode führt zu einem besseren Signal zu Rausch-Verhältnis.

Die Relaxation der Magnetisierung einer Linie nahe des Phasenübergangs ist in Abb.6.26 gezeigt. Diese wurde entsprechend (4.3) mit einer biexponentiellen Funktion mit gleichen Vorfaktoren und einem gedehnt exponentiellen Zerfall angepaßt. Beide Anpassungen sind von vier Parametern abhängig.

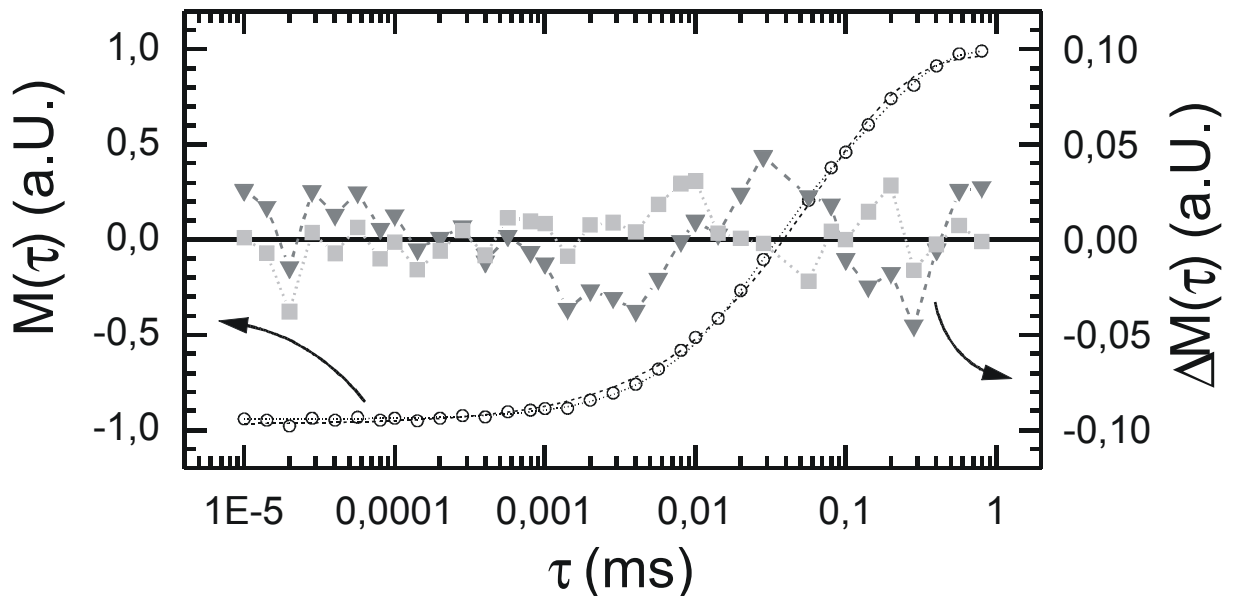


Abb.6.26: Longitudinale Relaxation der Rb(2) Einbaulage bei 83,25 K.

Die gepunktete Linie entspricht einem biexponentiellen Fit, die gestrichelte Linie einem gedehnt exponentiellen Zerfall. Die zusätzlichen mit Symbolen gekennzeichnete Kurven geben die Abweichung der Fits von den Meßwerten an und sind zehnfach vergrößert dargestellt.

Orientierung entsprechend Abb.6.30, Rb(2): " für  $Q = 50^\circ$ , bzw. Abb.6.28 .

Der gedehnt exponentielle Zerfall weicht systematisch für sehr kurze Pulsabstände, 2 ms und 200 ms vom gemessenen Magnetisierungszerfall ab, während die biexponentielle Kurve die Daten für alle Pulsabstände gut beschreibt. Dies ist auch aus dem zusätzlich eingezeichneten Residuenplot ersichtlich.

Ensembles von Kernspins mit gleicher Linienverschiebung relaxieren demnach biexponentiell und nicht gedehnt exponentiell<sup>20</sup>. Dies kann gemäß (3.44) durch Quadrupolrelaxation vollständig erklärt werden (s. Kap.6.3.4).

Im folgenden wird (aus Abb.6.30) festgestellt, daß nicht nur kristallografisch inäquivalente, sondern auch magnetisch inäquivalente Einbaulagen unterschiedlich relaxieren, weil die Relaxation von der Orientierung des Kristalls abhängig ist. Jede im Spektrum auftretende Linie relaxiert also unterschiedlich. Daraus folgt wiederum, daß die Relaxation der

<sup>20</sup> Ein multiexponentieller Verlauf für eine einzelne Linie mit mehr als zwei Raten kann bei dem vorliegenden Ratenunterschied und der gegebenen Meßgenauigkeit jedoch nicht ausgeschlossen werden. Dieser würde bei Symmetriebrechung oberhalb des Phasenübergangs und insbesondere in der antiferroelektrischen Phase auftreten. Andererseits können durch Spindiffusion bei benachbarten inäquivalenten Einbaulagen mit gleicher Linienverschiebung die Raten durch Spindiffusion ausgeglichen werden (Kap.3.4.4). Die gemessenen Raten entsprechen dann den maximalen auftretenden Raten. Kerne mit gleicher Linienverschiebung würden trotz unterschiedlicher lokaler Fluktuationen dann gleich schnell relaxieren.

Echoamplitude des gesamten Spektrums in der paraelektrischen Phase in Einkristallen minimal sechsfach exponentiell zerfällt und unterhalb des Phasenübergangs bei zwölf Linien – streng genommen – eine Summe aus 24 exponentiellen Zerfällen darstellt. Dies ist mit den aufgenommenen Magnetisierungszerfällen des gesamten Spektrums nicht aufzulösen. Auch wenn streng genommen die Parametrisierung mit einem Dehnungsexponenten eher eine kontinuierliche als eine diskrete Verteilung von Relaxationszeiten repräsentiert, ist die Kohlruschfunktion mit ihren nur vier freien Parametern gut zur Beschreibung der Relaxation der Gesamtmagnetisierung geeignet (4.3).

### 6.3.2 Relaxationsraten am Phasenübergang

Im folgenden wird untersucht, woraus die Verteilung von Relaxationszeiten am Phasenübergang (Abb.6.25) bei biexponentieller Relaxation einzelner Linien (Abb.6.26) resultiert. Entweder unterscheiden sich die Raten des biexponentiellen Zerfalls hier stärker, oder die Raten der unterschiedlichen Einbaulagen variieren mehr.

Dazu wurden teilrelaxierte Spektren für verschiedene Pulsabstände aufgenommen (Spektren in Abb.4.3, Abb.6.34). Die daraus ermittelten Relaxationszeiten sind in Abb.6.27 aufgetragen. Für alle drei magnetisch inäquivalenten Einbaulagen vergrößern sich oberhalb des Phasenübergangs die Relaxationsraten bei Annäherung an  $T_N$  stetig. Dabei unterscheidet sich der Anstieg der verschiedenen Lagen wenig, dafür der Anstieg der Raten des biexponentiellen Zerfalls deutlich.

Unterhalb des Phasenübergangs kann (in dem interessanten Bereich, wo man eine Verteilung findet) die Relaxation einzelner Linien nicht separat gemessen werden, da die Linien, für alle bisher vermessenen Orientierungen immer überlappten. Dadurch können nur mittlere Relaxationszeiten und Dehnungsexponenten bestimmt werden. Die hier unterhalb des Phasenübergangs ermittelten Relaxationsraten sind somit das Mittel der Raten zweier unterschiedlicher Sites bzw., falls Spindiffusion eine Rolle spielt, die kürzere Relaxationsrate zweier kristallografisch inäquivalenter Einbaulagen mit gleicher Linienverschiebung.

#### Ratenverhältnis und Dehnungsexponent

Das Ratenverhältnis ist im unteren Teil von Abb.6.27 aufgetragen. 10 K oberhalb des Phasenübergangs ist das Ratenverhältnis für die verschiedenen Einbaulagen ca. zwei und steigt bei Annäherung an den Phasenübergang bis auf ca. acht an – unabhängig von der Einbaulage und der Orientierung des Magnetfeldes bezüglich den Hauptachsen des EFG.

Zur weiteren Untersuchung der Temperaturabhängigkeit am Phasenübergang wurden die Relaxationszeiten durch Einstrahlung der Hochfrequenz bei der Frequenz des zu messenden Übergangs bestimmt (Kap.4.3.2). Der Temperaturverlauf von Raten und Quotient stimmt qualitativ mit den aus teilrelaxierten Spektren ermittelten Werten überein (s.u.).

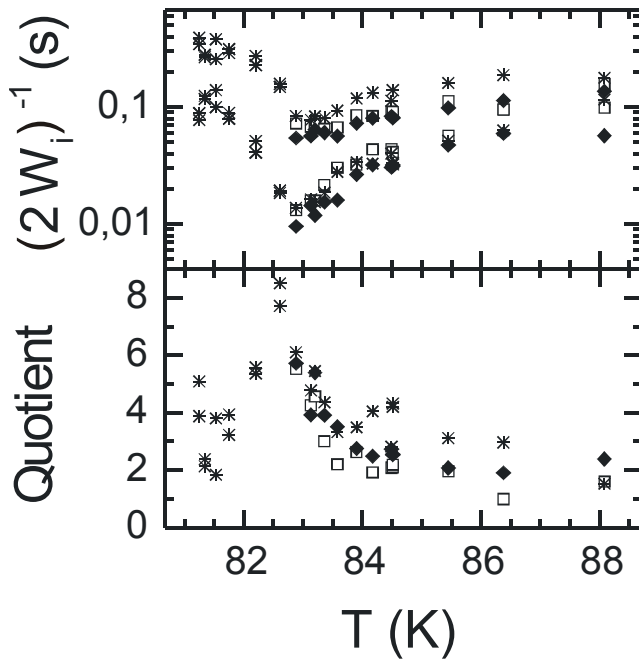


Abb.6.27: Selektiv gemessene Relaxationsraten am Phasenübergang. Die Relaxationsraten wurden aus den teilrelaxierten Spektren bestimmt. (Symbole entsprechen denen in Abb.6.3, zugehörige Spektren in Abb.6.34.) Im unteren Teil sind die Ratenverhältnisse aufgetragen. Unterhalb des Phasenübergangs können die 12 Linien nicht mehr voneinander getrennt untersucht werden.

In Abb.6.28 sind temperaturabhängig die Relaxationszeiten einer Linie am Minimum wiedergegeben<sup>21</sup>. Die aus der biexponentiellen Anpassung ermittelten Relaxationsraten und der Quotient der Raten sind als Kreise eingetragen. Das Ansteigen des Ratenquotientens am Phasenübergang kann nun zur Klärung des Anstieges des Dehnungsexponenten in Abb.6.25 (Bereich I) herangezogen werden. Dazu wurde der biexponentielle Zerfall einer Linie für verschiedene Temperaturen zusätzlich mit einem gedehnt exponentiellen Zerfall angepaßt. Die daraus erhaltenen Parameter von mittlerer Relaxationszeit und Dehnungsexponent sind als Quadrate in Abb.6.28 eingezeichnet. Der Dehnungsexponent nimmt sowohl bei der Magnetisierung aller inäquivalenter Einbaulagen, als auch für eine einzelne Linie, von  $\beta_{\infty} = 0,9$  auf  $\beta_{\min} = 0,7$  ab. Dies entspricht den aus der Relaxation der Gesamtmagnetisierung ermittelten Werten. Die Verteilung von Raten bei  $T_N$  entstammt daher nicht primär aus einer erhöhten Anisotropie der Relaxation, sondern aus dem ansteigenden Ratenquotienten des biexponentiellen Zerfalls von Kernspins mit gleicher Linienverschiebung.

### Die Minima der Relaxationszeit und Temperatur des Phasenübergangs

Die Minima in den zwei Relaxationsraten treten, wie aus Abb.6.28 erkennbar, um 0,3 K versetzt auf (volle Kreise). Das Extremum im Ratenverhältnis (offene Kreise) liegt sogar 0,5 K unterhalb des Minimums der mittleren Relaxationszeit (volle Quadrate)<sup>22</sup>. Dies kann man nun mit der Relaxation der Gesamtmagnetisierung (Abb.6.25) vergleichen. Auch hier ist der Dehnungsexponent am Phasenübergang minimal. Die Phasenübergangstemperatur wurde dabei durch den linearen Verlauf der Relaxationszeit in doppellogarithmischer Auftragung ermittelt. Demnach wäre der Phasenübergang durch das Maximum des Ratenverhältnisses angezeigt und die Minima in der Relaxationszeit oberhalb des Phasenübergangs zu finden.

Spektren, die im Minimum der mittleren Relaxationszeit bei einer Meßfrequenz von 85,700 MHz aufgenommen wurden, sind in Abb.6.29 aufgetragen. Man erkennt einerseits deutliche Unterschiede in den Breiten der Linien, andererseits bilden sich bei einzelnen

<sup>21</sup> Der gleiche Temperaturverlauf, respektive die Zunahme des Ratenverhältnisses, wurde auch in zwei weiteren selektiven temperaturabhängigen Messungen gefunden. Der Anstieg des Ratenverhältnis um einen Faktor vier (von ca. zwei auf neun) ist demnach ein genereller Aspekt des antiferroelektrischen Phasenübergangs und von Einbaulage und Orientierung unabhängig.

<sup>22</sup> Dieses Verhalten wurde bei allen (drei) selektiv am Phasenübergang gemessenen temperaturabhängigen Raten detektiert.

Winkeln deutlich Doppellinien aus. Dies deutet darauf hin, daß bei dieser Temperatur schon ein makroskopischer Ordnungszustand existiert.

### Temperaturschwankungen und Hysterese

Der Phasenübergang in der mit dem Goniometerprobenkopf und einer Zweipunktmessung aufgezeichneten Temperaturen (Abb.6.28) liegt 1 K oberhalb des aus Abb.6.7 bestimmten Wertes. Dies liegt innerhalb des absoluten Temperaturfehlers, welches durch unterschiedliche Meßaufbauten und Temperatursensoren verursacht wird (Anh.A.6).

Der relative Fehler der Temperaturmessung ist um einiges kleiner. Die in allen Abbildungen gezeigten Relaxationszeiten wurden sowohl beim Aufwärmen als auch beim Abkühlen aufgenommen, da die Regeltemperatur des Kryostaten um bis zu fünf Kelvin von der Proben temperatur abweichen konnte. Es mußte deshalb vor den Messungen jeweils der gewünschte Bereich grob vermessen werden, bevor der jeweilige Bereich mit kleineren Temperaturschritten untersucht werden konnte. Die Daten waren jeweils vom vorherigem Aufwärmen oder Abkühlen unabhängig. Wie aus den Meßdaten ersichtlich liegt die relative Temperaturgenauigkeit unter 0,1 K für den Kryostaten der Firma *Oxford* und die darin verwendeten Probestäbe (Anh.A.6.4.4).

Dies zeigt auch, daß an diesem Phasenübergang keine meßbare Hysterese auftritt. Es liegen also aus Relaxationsraten und Spektren keine Hinweise auf einen diskontinuierlichen Phasenübergang vor.

### 6.3.3 Winkelabhängige Relaxation

Um den von der Orientierung unabhängigen Anstieg des Ratenverhältnisses zu überprüfen, wurden winkelabhängig Relaxationsraten einzelner Linien gemessen.

Die Relaxationszeiten wurden durch Einstellung der Meßfrequenz auf die Linienposition und Bestimmung der Fläche des Echos durchgeführt (Abb.4.1), weil die Messungen mittels teilrelaxierter Spektren zu ungenau waren. Deshalb sind hier nur Relaxationszeiten gut separierter Linien ermittelt worden.

Als Meßtemperatur wurde diejenige Temperatur gewählt, bei der man sich im Minimum der mittleren Relaxationszeit befindet, also zwischen den Minima der Relaxationszeiten (Abb.6.28). Hier ändern sich alle drei Größen am wenigsten, die Messungen sind dadurch am geringsten von Temperaturschwankungen abhängig. Diese Temperatur betrug (mit dem im Goniometerprobenstab eingebautem Iridiumwiderstand gemessen) für den Kristall  $83,25 \pm 0,05$  K. Die Orientierung des Kristalls entsprach der in Abb.6.3 gezeigten Drehungen um die  $v'$ -Achse. Durch Anpassung des Magnetisierungszerfalls jeder Linie mit einem biexponentiellen Zerfall erhält man die in Abb.6.30 aufgetragenen Raten<sup>23</sup>. Im Bereich von  $\Theta = 70^\circ - 100^\circ$  lagen die Linien so nahe beieinander, daß die Relaxationsraten mit der gewählten Meßmethode nicht ermittelt werden konnten.

---

<sup>23</sup> Um Temperaturschwankungen als Ursache für die Winkelabhängigkeit auszuschließen, wurde für die maximal auftretende Relaxationszeit bei  $\theta = 50^\circ$  und zwei weiteren Orientierungen die Temperaturabhängigkeit gemäß Abb.6.28 nachgemessen. Die zuvor bestimmten Relaxationsraten stimmten mit den Werten im Minimum überein. Die Raten sind somit eindeutig winkelabhängig.

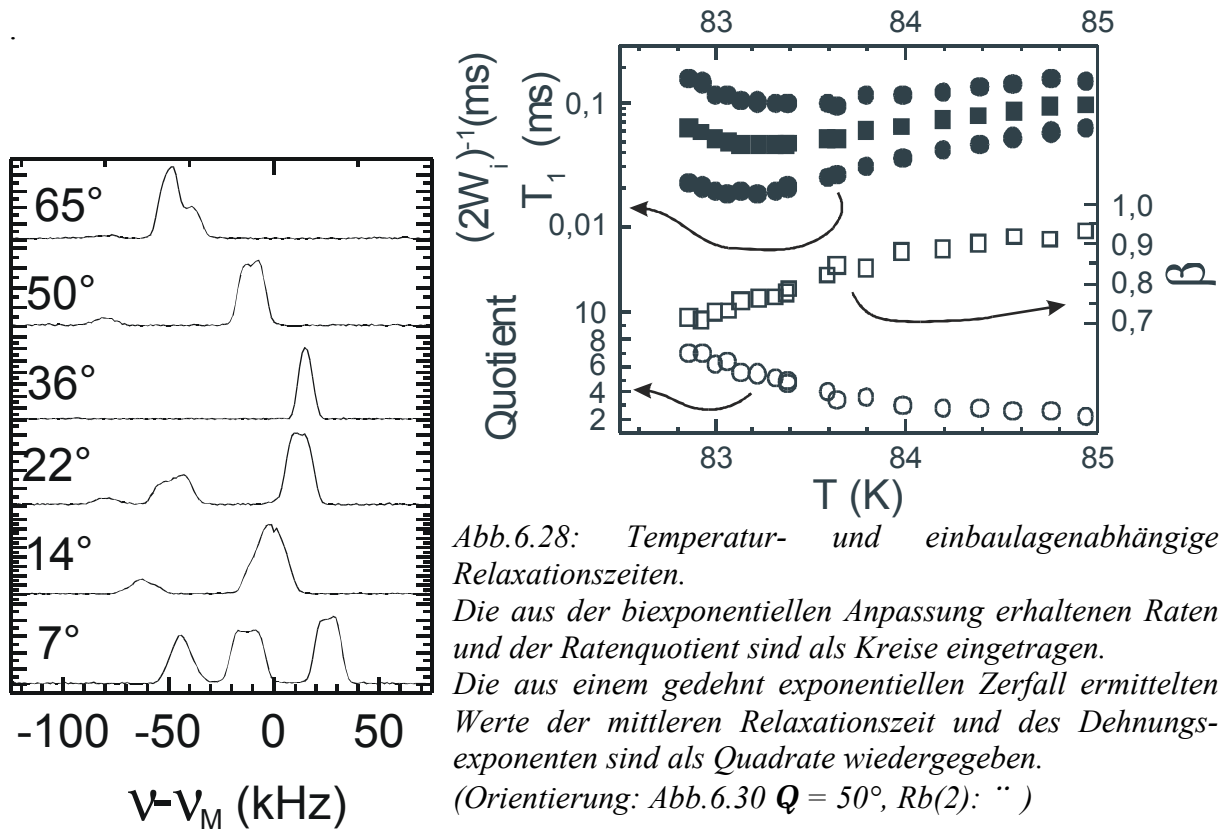
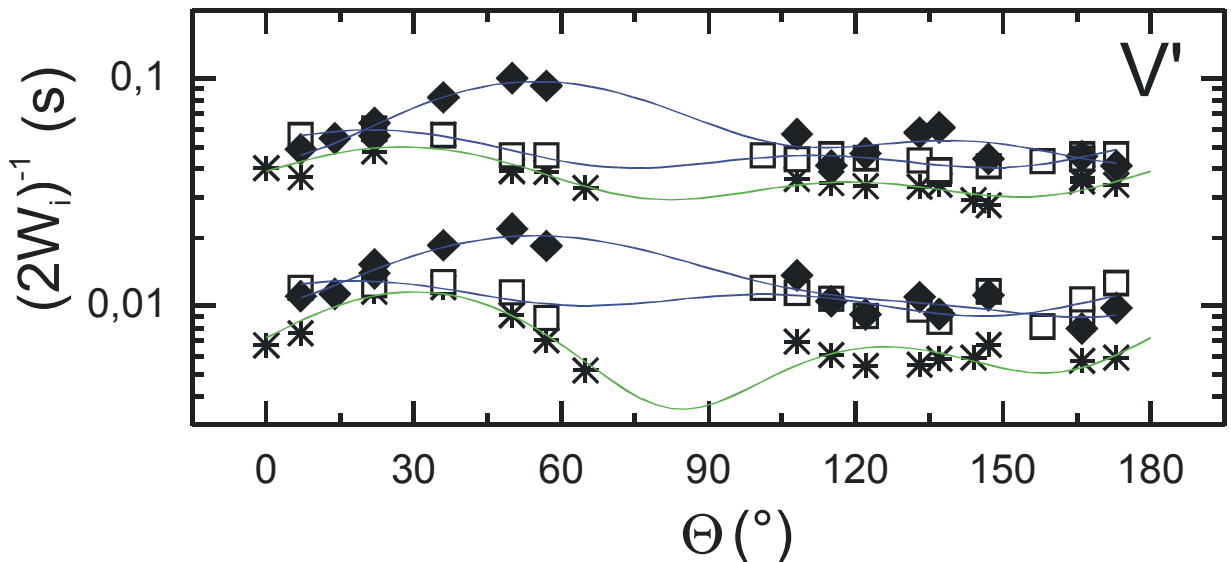


Abb.6.29: Winkelabhängige Spektren im Minimum der Relaxationszeit bei  $T = 83,25$  K. Spektren zu Abb.6.30 bei einer Meßfrequenz von  $\nu_M = 85,700$  MHz. Deutlich ist die schmale Anregungsbreite durch Pulsängen von typischerweise 20 ns zu erkennen. Das Auftreten aller drei Linien wurde durch Messungen bei kleineren Frequenzen überprüft.



### Parametrisierung der Winkelabhängigkeit der Raten

Alle bisher berichteten Ergebnisse sind kompatibel mit einer Relaxation durch Fluktuationen der Quadrupolwechselwirkung. Die Winkelabhängigkeit der Relaxationsraten ist dann durch

(3.47) und (A.7) gegeben, und die Raten transformieren sich wie die Linienverschiebung des zentralen Übergangs (3.17). Beides läßt sich jeweils durch ein trigonometrisches Polynom vierter Ordnung beschreiben und ist dadurch  $\pi$ -periodisch. Die dem entsprechenden Fits sind als Linien in Abb.6.30 eingezeichnet.

Für alle in Abb.6.30 aufgetragenen Raten beträgt das Verhältnis der beiden Raten  $Q \approx 5$  und liegt jeweils zwischen 3,5 und 6,5 (ohne Abbildung). Weil in einem Winkelbereich von  $-80^\circ$  bis  $70^\circ$  Daten in einem minimalen Abstand von  $10^\circ$  aufgenommen wurden, folgt aus den Daten, daß nirgends die Raten des biexponentiellen Zerfalls gleich sind. Eine Rate ist also immer größer als die andere. Dies bestätigt die aus den drei temperaturabhängig aufgenommenen Raten (Abb.6.28) getroffene Annahme, daß der Anstieg von  $Q$  für alle Orientierungen gleich ist.

Bemerkenswert ist der fast parallele Verlauf der zwei Raten einer Einbaulage abhängig vom Drehwinkel. Wie in Anh.A.3 festgestellt wird, tragen für  $W_1$  und  $W_2$  jeweils die gleichen Komponenten des Fluktuationstensors zum jeweiligen Fourierkoeffizienten bei. Zur vollständigen Bestimmung des Fluktuationstensors müßte der Kristall wiederum um drei Achsen gedreht werden und könnte dann mit den statischen Änderungen des EFG verglichen werden. Nimmt man an, daß am Phasenübergang der Feldgradient schnell zwischen seinen Werten in der antiferroelektrischen Phase fluktuiert, so ist die Amplitude der Fluktuationen  $\Delta V^{av}$  (3.42) durch die jeweilige Änderung des statischen EFG gegeben.

Aus Tab.14 folgt für Rb(1), daß die Änderungen des EFG sich primär in der ab-Ebene vollziehen. Ebenso sollten dann die Fluktuationen in diese Ebene maximal sein. Die Magnetisierung würde dann besonders schnell relaxieren, wenn die  $c^*$ -Achse senkrecht zum Magnetfeld orientiert ist. Dies ist für  $\Theta = 90^\circ$  in guter Näherung erfüllt.

### 6.3.4 Temperaturabhängigkeit des Ratenverhältnisses

Bisher wurde ein biexponentieller Zerfall für die Kernspins mit gleicher Linienverschiebung festgestellt. Zwei extreme Szenarien könnten für das Anwachsen des Ratenverhältnisses verantwortlich sein:

1. Die Biexponentialität resultiert aus jeweils zwei unterschiedlichen Einbaulagen mit deutlich unterschiedlichen lokalen Fluktuationen. Jede Einbaulage für sich alleine zeigt kein Anwachsen des Ratenverhältnisses.
2. Jedes Ensemble von magnetisch äquivalenten Kernspins relaxiert biexponentiell. Das Anwachsen des Ratenverhältnisses resultiert aus unterschiedlichen Spektraldichten bei der einfachen und doppelten Larmorfrequenz.

Für den ersten Fall würde dies bedeuten, daß die Magnetisierung einer Linie mehr als biexponentiell, zumindest vierfach exponentiell zerfällt. Oberhalb des Phasenübergangs müßten entweder die Fluktuationen an den beiden Einbaulagen ähnlich sein, oder durch Spindiffusion ausgeglichen werden (Kap.3.4.4). Diese Einbaulagen müßten dann räumlich benachbart sein. Jedoch sind alle kristallografisch äquivalenten Einbaulagen gleich weit von der Wasserstoffbrücke entfernt, welche die Relaxation dominiert (Abb.6.19). Deshalb sollten alle Einbaulagen genauso stark an die Fluktuationen ankoppeln. Dann wäre der Ratenunterschied nur durch die Winkelabhängigkeit zu unterscheiden. Dies müßte jedoch für bestimmte Winkelstellungen zu gleichen Raten für die unterschiedlichen Einbaulagen führen, was nicht beobachtet wurde.

In dem zweiten Szenario würden alle bisher festgestellten Ergebnisse konsistent zusammen passen. Für quadrupolare Relaxation erwartet man zwei Relaxationsraten, die sich bei gleicher Größe der Spektraldichte um einen Faktor zwei unterscheiden. Die Winkelabhängigkeit läßt sich jeweils durch fünf Fourierkomponenten beschreiben und ist, außer für spezielle

Orientierungen, für beide Raten ähnlich. Zudem erwartet man, daß sich die Spektraldichten des Ein- und des Doppelquantenübergangs bei Annäherung an den Phasenübergang unterscheiden (Abb.2.1).

Nimmt man nun an (auch wenn der erste Fall nicht ausgeschlossen werden kann), daß die beiden Raten aus den Übergangsraten des Ein- und Zweiquantenübergangs resultieren, dann läßt sich das Ratenverhältnis schreiben als:

$$Q = \frac{W_1}{W_2} = \frac{\Delta V_1^{av} J_w}{\Delta V_2^{av} J_{2w}}$$

Wie die Messungen zeigen, ist dies nahezu unabhängig vom Winkel. Wären in der gewählten Orientierung nur einzelne Tensorcomponenten des Fluktuationstensors besonders groß, so würden diese unter Drehung des Kristalls sowohl zur Rate  $W_1$  als auch, für andere Orientierungen, zur Rate  $W_2$  beitragen. Obige Daten schließen dies für diese Orientierung allerdings aus. Deshalb ist die Richtungsabhängigkeit für den Anstieg des Verhältnisses mit der Temperatur sekundär. Daraus folgt eine Temperaturabhängigkeit für das Verhältnis der Spektraldichten am Phasenübergang. Mit der oben getroffenen Zuordnung, daß die größere Rate zu  $W_1$  (also zur Rate bei der kleineren Frequenz) korrespondiert, folgt ein Anwachsen der Spektraldichte mit abnehmender Frequenz. Dies paßt entsprechend Abb.2.1 besser zu einem Ordnungs-Unordnungsübergang<sup>24</sup>.

## 6.4 Transversale Relaxation und Linienbreiten

In dieser Arbeit wurden die Linienbreiten und die transversalen Relaxationszeiten nur am Rande und nur in  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  untersucht. Insbesondere wurde noch keine Abhängigkeit von der Orientierung der Kristalle bestimmt. Diese Meßgrößen spielen für die weitere Diskussion eine untergeordnete Rolle, sollen aber zwecks Vollständigkeit dokumentiert werden.

Mit  $T_2$  bzw. transversaler Relaxationszeit wird im folgenden die charakteristische Zeit bezeichnet, mit welcher ein Echo der Zentrallinie bei variablem Pulsabstand zerfällt. Der Zerfall der Magnetisierung wurde jeweils mit einer gedehnt exponentiellen Funktion angepaßt (4.3). Für  $\beta = 2$  entspricht dies dann einer Gaußfunktion. Spektren wurden durch Fouriertransformation des gesamten Echos bei konstantem Echoabstand ermittelt.

Nach (3.37) sind die Kohärenzen der Zentrallinie eine Summe aus den  $T_{1\pm 1}$  und  $T_{3\pm 1}$  Zuständen und können durch den selektiv eingestrahlten Echopuls nur teilweise wieder refokussiert werden (3.38).  $T_{2\pm 1}$ -Zustände können durch Relaxation bevölkert werden. Kohärenzen mit  $m > 1$  können durch den auf die Zentrallinie eingestrahlten Puls nicht angeregt werden.

### Transversale Relaxation

Die transversalen Relaxationszeiten beliebig orientierter deuterierter Einkristalle sind in Abb.6.31 gezeigt. Im Gegensatz zur longitudinalen Relaxationszeit ändert sich die transversale Relaxationszeit bei  $T_N$  nur um einen Faktor zwei. Am superionischen Phasenübergang steigt die transversale Relaxationsrate dagegen deutlich an. Wie bei longitudinalen Relaxationszeiten ist der Wert in der Phase der Ionenleitung mit dem Wert bei Raumtemperatur vergleichbar. Auch hier zeigt sich eine deutlich ausgeprägte Hysterese.

<sup>24</sup> Zur Bestätigung dieser Zuordnung wären frequenzabhängige Messungen bei der Temperatur des Minimums sinnvoll. Solche sind bisher für Kristalle mit gleicher Orientierung oder an Pulverproben mit ausreichender Genauigkeit noch nicht durchgeführt worden.

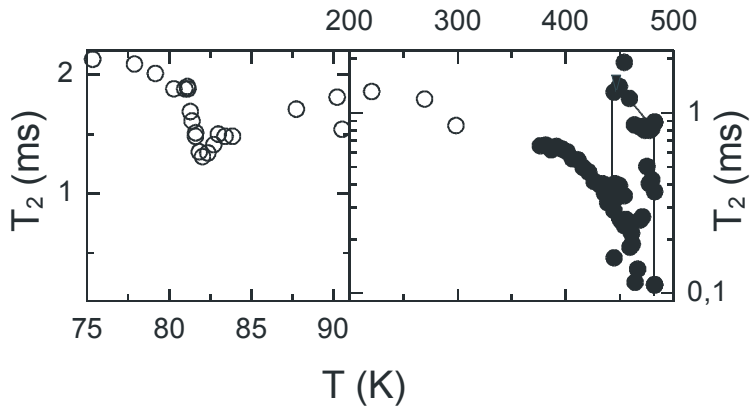


Abb.6.31: *Transversale Relaxationszeit eines volldeutერიerten Einkristalls. Die korrespondierenden Spektren sind in Abb.6.6 (offene Symbole) und in Abb.6.18 (volle Symbole) aufgetragen.*

Für weite Temperaturbereiche ist der Zerfall gaußförmig. Wie bei der longitudinalen Relaxation nimmt der Dehnungsexponent direkt am Phasenübergang ab. Um dies zu untersuchen, wurde die transversale Relaxation einer einzelnen Linie gemessen. Direkt am antiferroelektrischen Phasenübergang nimmt der Dehnungsexponent von zwei auf 1,4 ab. Der ermittelte Dehnungsexponent zeigt also die gleiche Temperaturabhängigkeit wie bei der longitudinalen Relaxation; er ist jedoch um einen Faktor zwei größer.

Analog zu Abb.6.28 (der Anpassung der longitudinalen Relaxation durch eine gedehnt exponentielle bzw. eine biexponentielle Funktion) wurde der Zerfall der Kohärenzen jeweils mit einer gedehnt exponentiellen bzw. mit zwei Gaußfunktionen gleicher Amplitude aber unterschiedlicher Rate angepaßt. Die Parameter aus der Anpassung mit einem gedehnt exponentiellen Zerfall und der Anpassung mit zwei Gaußfunktionen sind in Abb.6.32 aufgetragen. Das Ratenverhältnis nimmt in diesem Fall am Phasenübergang um einen Faktor drei zu. Dies ist etwas kleiner, als die Zunahme im Ratenverhältnis der longitudinalen Relaxation.

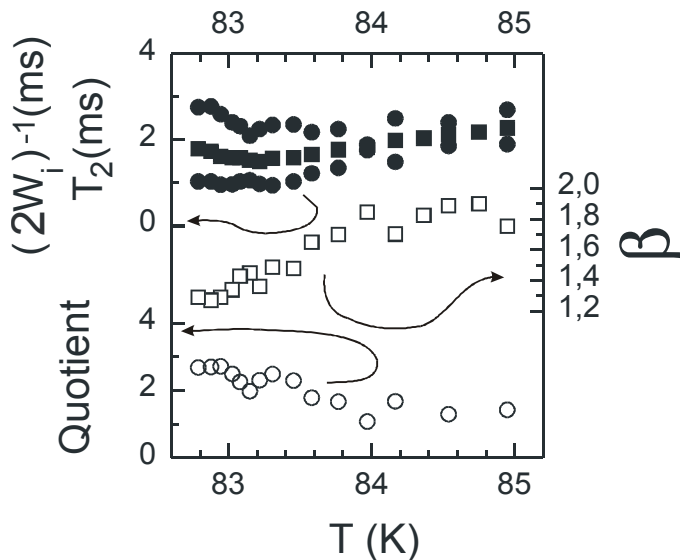


Abb.6.32: *Linienbreite und transversale Relaxationszeit am Phasenübergang.*

*Der Zerfall der transversalen Magnetisierung wurde mit einem gedehnt exponentiellen Zerfall (Quadrate) bzw. einer Summe aus zwei gaußförmigen Zerfällen (Kreise) angepaßt (Vgl. Abb.6.28).*

*Orientierung:*

*Abb.6.30, Rb(1): \*,  $q = 122^\circ$ .*

### Linienbreiten

Die aus Abb.6.6 ermittelten Linienbreiten sind in Abb.6.33 gezeigt. Außer am Phasenübergang beträgt die Linienbreite ca. 2 kHz. Dagegen wurde in [MAZDB99] eine Linienbreite von ca. 0,7 kHz bei einer anderen Kristallorientierung festgestellt. Die Linienbreiten von  $\Delta\nu \approx 1-2$  kHz lassen sich sowohl durch Dipolwechselwirkung (Tab.7), statische Quadrupolwechselwirkung (3.38) als auch durch Magnetfeldinhomogenitäten (Abb.A.6) erklären. Ebenfalls trägt die Fouriertransformation des gesamten Echos zur Linienverbreiterung bei, da das Zeitsignal mit einer Rechteckfunktion gefaltet wird (Abb.6.1). Durch

winkel- und vom Pulsabstand abhängige Messungen könnte zwischen diesen verschiedenen Ursachen unterschieden werden.

Am Phasenübergang steigt die Linienbreite deutlich an. Sie ist sehr viel größer als die inverse transversale Relaxationszeit.

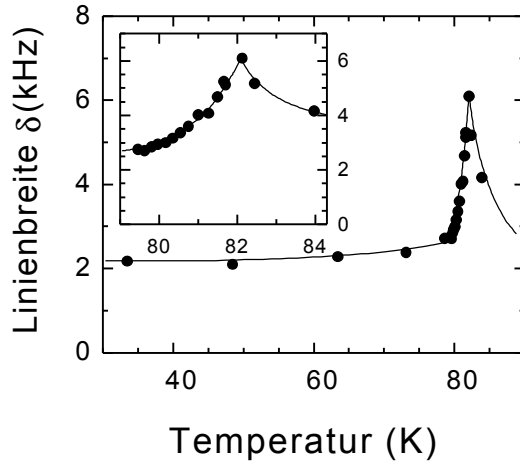


Abb.6.33: Linienbreite am Phasenübergang. Die zugehörigen Spektren sind in Abb.6.6. aufgetragen.

### Linienform am Phasenübergang

Die Spektren am Phasenübergang sind in Abb.6.34 aufgetragen. Diese wurden aus teilrelaxierten Spektren nach einer Wartezeit von drei Sekunden durch Fouriertransformation ab dem Maximum des Echos aufgenommen. (Aus der Basislinie erkennt man die Phasenfehler bei dieser Auswertung.)

In einem Übergangsbereich von ( $82,6 \text{ K} < T < 83,6 \text{ K}$ ) lassen sich die Linien nicht mehr durch zwölf Gaußlinien mit gleicher Breite anpassen, die Linien sind aber noch nicht getrennt. Unterhalb von  $82,88 \text{ K}$  ist eine Aufspaltung in den Spektren zu erkennen. Die Spektren wurden hier mit zwölf Gaußlinien angepaßt, für  $82,2 \text{ K}$  zusätzlich mit Lorentzlinien. Auch diese können das Spektrum nicht ausreichend beschreiben. Einerseits könnte die Linienformänderung durch langsame Fluktuationen verursacht sein. Andererseits gibt es aus den  $T_2$ -Messungen Hinweise auf eine Superposition von je zwei Gaußlinien. Die Güte der Spektren in dem kleinen Temperaturbereich am Phasenübergang läßt darüber jedoch keine Aussage zu.

Oberhalb von  $82,88 \text{ K}$  läßt sich nicht zwischen einer Gaußlinie und vier Gaußlinien gleicher Breite unterscheiden (Abb.6.35). In beiden Fällen steigt die Linienbreite mit einem Potenzgesetz an. Mit den bisher gemessenen Daten lassen sich keine kritischen Exponenten aus der Linienbreite bestimmen, da der resultierende Exponent sehr stark von der gewählten Phasenübergangstemperatur abhängt.

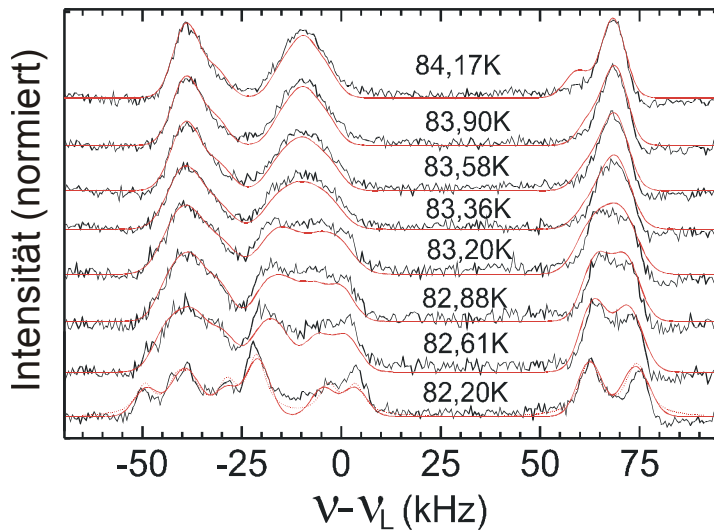


Abb.6.34: Aufspaltung und Linienformänderung am Phasenübergang. Die Spektren wurden mit zwölf Gaußlinien gleicher Breite und Amplitude angepaßt; bei 82,2 K zusätzlich mit zwölf Lorentzlinien.

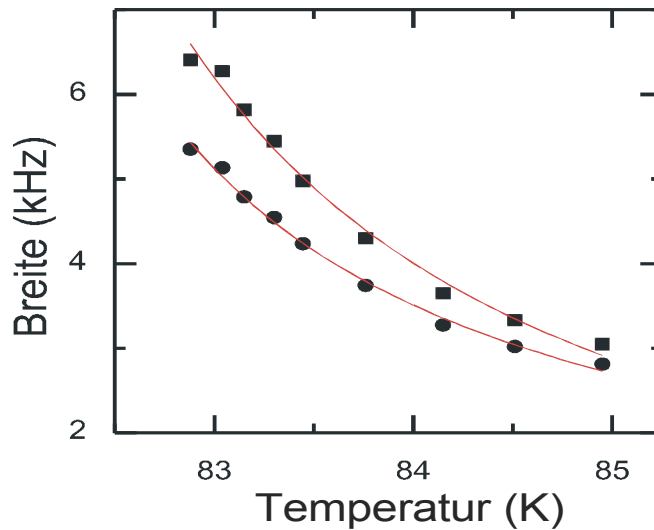
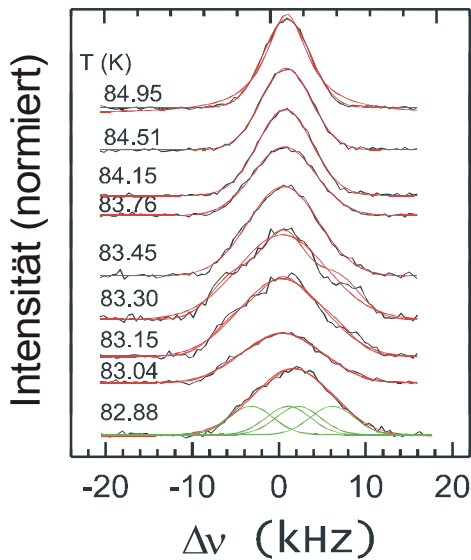


Abb.6.35: Form und Linienbreite einer selektiv gemessenen Linie oberhalb  $T_N$ . (Orientierung: Abb.6.30, Rb(2),  $Q = 102^\circ$ ).

Links: Fit entspricht einer Gaußfunktion. Die oberste Linie wurde zusätzlich mit einer Lorentzlinie angepaßt, die unteren vier Linien wurden zusätzlich mit vier Gaußlinien gleicher Breite angepaßt.

Rechts: Die aus der Anpassung erhaltenen Linienbreite der vier gleichbreiten Gaußlinien (●) bzw. einer breiten Gaußlinie (◻).

## 7. Diskussion der Ergebnisse

### 7.1 $^{87}\text{Rb}$ -NMR

In dieser Doktorarbeit wurden  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  und  $^{87}\text{Rb}$  als NMR-Sonden eingesetzt (Abb.6.19).  $^{87}\text{Rb}$ -NMR hat sich als geeignetster Kern zur Untersuchung struktureller Änderungen am antiferroelektrischen Phasenübergang in TMHX herausgestellt.

Zum einen lagen die Relaxationszeiten im für Messungen günstigen Sekundenbereich (Abb.6.19), obwohl die typische Zeitskala der Fluktuationen im GHz-Bereich liegt und damit sehr schnell ist (Tab.16). Das Verhältnis der Relaxationszeiten von  $^2\text{H}$  und  $^{87}\text{Rb}$  bei 200 K entspricht genau dem Quadrat der Kernquadrupolmomente und das Verhältnis der Relaxationszeiten am Phasenübergang skaliert zusätzlich mit dem Abstand der Sonden von der Wasserstoffbrücke (Abb.6.20). Dies zeigt, daß die longitudinale Relaxation primär durch Fluktuationen des Feldgradienten verursacht wird, an den das vergleichsweise große Kernquadrupolmoment von  $^{87}\text{Rb}$  (Tab.5) besonders stark koppelt.

Zum anderen kann mit  $^{87}\text{Rb}$  im gesamten Konzentrationsbereich von TRbHS gemessen werden, und es ließen sich auch die strukturellen Veränderungen beim Übergang in die antiferroelektrisch geordnete Phase gut untersuchen (Kap.6.1.2). Im Gegensatz dazu kann mit Röntgenstreuexperimenten der Phasenübergang mit einem typischen Aufbau nicht detektiert werden (Abb.5.8). Ursache für die Empfindlichkeit der  $^{87}\text{Rb}$ -NMR ist, daß für den Feldgradienten als Meßgröße nur die Ionenladungen, nicht aber die Gesamtladung der benachbarten Atome relevant ist. Dies bedeutet andererseits, daß die Ordnung insbesondere durch die leichten Atome – die Wasserstoffkerne – realisiert wird (s.u.).

Als nachteilig stellt sich bei der NMR an Kernen mit großer Quadrupolkopplung heraus, daß im allgemeinen nur die Zentrallinie angeregt werden kann (Kap.3.3.4). Die Untersuchungen bleiben somit auf Einquantenkohärenzen beschränkt (3.37). Die Annahme von vielen Autoren, die Zentrallinie wie ein effektives Spin-1/2-System betrachten zu können, wurde in Frage gestellt (Kap.3.3.4), da der für die Linienverschiebung verantwortliche Störungsterm zweiter Ordnung nicht mit den Kohärenzen der Zentrallinie kommutiert. Entsprechend der Arbeit von Han und Kessemeier [HK91] kann ein Spinecho nur auf einer Zeitskala von  $\omega_L^2/\omega_Q^3$  erzeugt werden. Die gemessenen transversalen Relaxationszeiten (Kap.6.4) liegen (außer an den Phasenübergängen) in dem durch die Theorie vorhergesagten Bereich. Die "transversale Relaxation" ist also außer bei  $T_N$  ein Dephasieren von Kohärenzen in nicht beobachtbare Zustände und kann nicht einer Relaxation auf Grund von Fluktuationen zugeschrieben werden (Kap.6.4).

Die Intensität des Meßsignals in TRbHS stellte sich auf Grund von geringer Kernspindichte und selektiver Anregung der Zentrallinie als vergleichsweise klein heraus (Anh.A.6.3.3). Dies machte sich durch besondere Empfindlichkeit auf apparative Störeinflüsse wie akustisches Schwingen (Anh.A.6.3.4) und bisher nicht lokalisierte externe Einstrahlungen bemerkbar (Anh.A.6.3.5). Diese Effekte wurden durch verschiedene (in Anh.A.6 beschriebene) Details minimiert.

Die gleichzeitig an unterschiedlichen Kristallpositionen vorliegenden Rubidiumatome zeigen im Detail unterschiedliches Verhalten und konnten durch Messungen an Einkristallen getrennt untersucht werden. Es konnten Unterschiede in Struktur, Temperaturabhängigkeit und Fluktuationen an verschiedenen Positionen in der Elementarzelle detektiert werden. Wie im weiteren gezeigt wird, ist für die Interpretation der NMR-Daten an Einkristallen insbesondere die Kenntnis der atomaren Abstände von großer Wichtigkeit.

## 7.2 Kristallzucht und Charakterisierung

Verschiedene TMHS-Kristalle ( $M = K, Rb, Na$ ) wurden von Herrn A. Maiazza im abgeschlossenen Behälter in einem thermischen Konvektionsstrom aus wäßriger Lösung gezogen (Kap.5). Aus der Röntgenbeugung (Kap.5.3) und den winkelabhängigen Messungen der NMR-Linienverschiebung (Kap.6.1.1) folgte, daß die Kristalle, wie in der Literatur beschrieben, bei Raumtemperatur in der monoklinen Phase A2/a ( $Z = 4$ ) vorliegen. Weder durch Röntgenbeugung oder Polarisationsmikroskopie (Kap.5) noch durch die winkelabhängigen NMR-Untersuchungen (Kap.6.1) konnte ein Hinweis auf Verzwillingung der Kristalle gefunden werden.

Mittels den Röntgenstreuuntersuchungen, den winkelabhängigen NMR-Messungen und der Vermessung der Kristallwinkel wurde an zwei als Plättchen gewachsenen Kristallen die große Flächen als ab-Ebenen identifiziert. Aus der optischen Vermessung folgte zusätzlich, daß vorzugsweise die Flächen  $(3\ 3\ \bar{2})$  und  $(\bar{2}\ 2\ 1)$  wachsen (Kap.5.3.2).

Aus dem Vergleich von Mikac et al. [MAZDB99: Fig.2] mit den bei Dolinsek et al. [DMJLBK98 Fig.2] angegebenen Orientierungen muß geschlossen werden, daß die monokline  $c^*$ -Achse dort senkrecht zum Magnetfeld stand entsprechend der Drehung um  $u$  bzw.  $u'$  in Abb.6.3. In diesem Fall müßte nach eigenen Messungen die Rb(1)-Einbaulage eine positive Linienverschiebung und die beiden magnetisch inäquivalenten Rb(2) eine kleinere Linienverschiebung zeigen, was in den oben genannten Arbeiten nicht gefunden wird. Zudem wird dort eine positive Linienverschiebung von 50 kHz für Rb(2) festgestellt, die bei einer Quadrupolkopplung von 4 MHz und einer Meßfrequenz von 124 MHz gemäß (3.19) nicht auftreten kann.

Die in dieser Arbeit getroffene Zuordnung der groß wachsenden Kristallflächen zu den ab-Ebenen steht also zu der veröffentlichten Charakterisierung im Widerspruch und muß bei zukünftigen Messungen nochmals überprüft werden.

Der Übergang in die antiferroelektrische Phase wird durch das Maximum in der dielektrischen Konstante (Abb.5.5), ein Minimum in der longitudinalen Relaxationszeit von  $^{87}\text{Rb}$  (Abb.6.19) und in einer gleichzeitig auftretenden Linienformänderungen (Abb.6.6) angezeigt. Mit mehreren verschiedenen Aufbauten zur Messung der dielektrischen Konstante und mit verschiedenen Probenköpfen (Anh.A.6.1.) (als Bestandteil des NMR-Spektrometers) wurde der Phasenübergang in den deuterierten Kristallen bei jeweils  $83 \pm 1$  K festgestellt.

Dies liegt um 10 K höher als bei den Kristallen, die mittels langsamer Verdunstung der wäßrigen Lösung gezogen wurden (Tab.2). Abweichungen von einem Phasenübergang bei ca. 71 K wurden für  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  bisher nur in folgenden Literaturzitate beschrieben:

- [WKY99], hier wird in einer Abbildung für  $x = 0,88$  ein  $T_C$  von 91 K angegeben, während im Text eine Übergangstemperatur von 71 K aufgeführt wird,
- [MTNSK95] in welcher aus einer früheren Arbeit [Ge80] mit 71 K für  $T_N$  zitiert wird und
- [DMJLBK98, MAZDB99], hier wird zwar  $T_N$  mit 82 K angegeben, der Phasenübergang liegt in den meisten Abbildungen aber ca. 10 K tiefer.

Es ist daher zu vermuten, daß die mittels langsamer Verdunstung gezogenen deuterierten Einkristalle einen antiferroelektrischen Phasenübergang bei ca. 71 K besitzen.

Auch in den durch Konvektion gezogenen Kristallen wird bei Substitution der Deuteronen durch Protonen die Phasenübergangstemperatur abgesenkt und bei ca. 20% Deuteronen vollständig (bis 4 K) unterdrückt (Kap.5.2). Dabei stimmte diese kritische Konzentration im Rahmen der Meßgenauigkeit für beide Kristallzuchtverfahren überein. Jeweils wurde der Anteil Deuteronen bezüglich der Zuchtlösung angegeben.

Die typische Größe der untersuchten Kristalle betrug  $100\text{ mm}^3$  (Abb.5.1, Abb.5.2). So weit veröffentlicht, entstanden bei den in anderen Arbeitsgruppen durch langsames Verdunsten

gezüchteten Kristalle nur verzwilligte oder solche mit einer Größe von einigen Kubikmillimetern [FLTK91, NKWT92, NUKKT90].

Bisher ist offen, ob für die unterschiedliche Phasenübergangstemperatur und die Kristallgröße die Defektkonzentration oder der Austausch von Deuteronen durch Protonen die Ursache ist. Defekte in der Struktur erzeugen zusätzliche Wechselwirkungen und ändern dadurch kritische Exponenten und Hysteresekurven [JS62]. Der Einfluß der Kristallzucht auf die Defektkonzentration könnte durch Messung der Linienbreite und Aufspaltung von Satelliten bestimmt werden.

Andererseits kann die niedrigere Übergangstemperatur auch aus einem Austausch von Deuteronen durch Protonen während der Kristallzucht resultieren. Dies könnte durch die Bestimmung der Deuteronenkonzentration in den durch Verdunstung gezogenen Kristallen festgestellt werden.

Aus den Messungen an der Zentrallinie konnte abgeschätzt werden, daß einzelne Kristallite in den von A. Maiazza hergestellten Kristallen, um weniger als  $1^\circ$  gegeneinander verkippt sind (Kap.6.1.1). In der Röntgenstreuung wurden an denselben Kristallen Kristallfehler und Verkipnungen größer als  $0,1^\circ$  gemessen (Kap.5.3.1).

Aus dieser Güte der Kristalle folgt wiederum, daß bei beliebiger Orientierung der Einkristalle die Breite der Satellitenlinien von  $^{87}\text{Rb}$  um  $\omega_L/\omega_Q \approx 20$  größer als die der Zentrallinie sein und dadurch bis zu 50 kHz betragen kann. Speziell in der Nähe der Larmorfrequenz ist ihre Breite maximal. Dies könnte erklären, warum nie Linien von Satelliten im Meßfenster beobachtet wurden. Sie wären demnach breit und flach gewesen und hätten nur zum Untergrund beigetragen.

## 7.3 Kristallstruktur und lokale Symmetrien

### 7.3.1 Paraelektrische Phase

#### Existenz des Inversionszentrums

In der paraelektrischen Phase existieren drei magnetisch inäquivalente Einbaulagen, respektive EFG (Kap.6.1.1). Als obere Schranke für nicht detektierbare Unterschiede wurden Verdrehungen des EFG von  $1^\circ$  bzw. Änderungen der Quadrupolkopplung von 1% bestimmt.

Weil die durch Inversions- und Translationssymmetrie der Raumgruppe  $A2/a$  ( $Z = 4$ ) ineinander übergehenden Rb(1)-Einbaulagen immer nur eine Linie im Spektrum erzeugen, ist dies kompatibel mit dieser monoklinen Raumgruppe und einer speziellen Lage für Rb(1).

Die aus Pulverspektren gefolgerte Brechung der Inversionszentren als Anzeichen für Proton Self-Trapped States [TKNY96] konnte nicht bestätigt werden (Kap.2.3, Kap.6.1.4). Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Spektren wurden durch Fouriertransformation des gesamten Echos ermittelt, was direkt alle Phasenfehler eliminiert (Kap.4.2.1). Die so bestimmten Pulverspektren haben eine andere Form als die bei [TKNY96] (Abb.6.17), sind jedoch kompatibel mit den aus winkelabhängigen Spektren ermittelten EFG (Kap.6.1.4). Bei diesen konnte mit größerer Meßgenauigkeit keine Brechung der Inversionssymmetrie detektieren werden (Kap.6.1.1).

Von Dolinsek et al. [MAZDB99] wurde aus der Existenz eines Minimums in der longitudinalen Relaxationszeit von Deuteronen geschlossen (Abb.6.19), daß schon oberhalb des antiferroelektrischen Phasenübergangs die Inversionssymmetrie am Ort der Wasserstoffbrücke gebrochen ist. Demnach wäre die Deuteronenbewegung zwischen zwei magnetisch inäquivalenten Positionen in der Wasserstoffbrücke für die longitudinale Kernspinrelaxation verantwortlich. Würde die Inversionssymmetrie erhalten bleiben, so wäre nach dieser

Argumentation der Feldgradient auf beiden Seiten der Wasserstoffbrücke gleich, und es würde nicht zur Relaxation auf Grund von Fluktuationen des EFG kommen.

Wie in Kap.6.2.1 gezeigt wurde (Abb.6.20), läßt sich das Minimum in der Relaxationszeit  $T_1$  der Deuteronen auch unter der Annahme erklären, daß nur die Bewegung anderer Deuteronen die Kernspinrelaxation verursacht. Die Bewegung der Sondenkerne selbst würde in diesem Fall keinen Relaxationsbeitrag liefern. Dies würde bedeuten, daß andere Ionenladungen, die näher am Deuteron sitzen als der nächste Wasserstoffkern ebenfalls nicht zur longitudinalen Relaxation beitragen. Dies stützt die These aus Kap.7.1, daß die elektrische Ordnung und die vergleichsweise langsame Dynamik am Phasenübergang primär durch geladene Atome mit kleiner Gesamtladungszahl (also Protonen und Deuteronen) erfolgt.

### Spiegelebene und zweizählige Achse

Während es aus obigen Überlegungen keinen Hinweis auf eine Brechung der Inversions-symmetrie am Ort der Wasserstoffbrücke gibt, ist die Existenz der Gleitspiegelebene bzw. der zweizähligen Achse weniger gut abgesichert. (Wie in Kap.3.2.2 beschrieben wurde, kann zwischen diesen beiden Symmetrieelementen mit quadropolar gestörter NMR nicht unterschieden werden.) Diese Symmetrieelemente bewirken eine Spiegelsymmetrie der EFG zwischen den magnetisch inäquivalenten Rb(2)-Einbaulagen. Wie aus Tab.12 ersichtlich treten jedoch gerade zwischen den magnetisch inäquivalenten Positionen Unterschiede in den Hauptwerten auf. Diese sind, wie in Kap.6.1.1 diskutiert, systematisch größer als der Meßfehler. Somit hat man es mit einem triklinen Kristall mit drei kristallografisch inäquivalenten Einbaulagen zu tun. Dies stimmt mit den Daten von [GIO98] überein, die mittels Neutronenbeugung die Zunahme eines für die monoklinen Raumgruppe verbotenen Beugungsreflexes mit sinkender Temperatur belegten.

### Anordnung der Atome

Vernachlässigt man diese kleinen Abweichungen, dann sind die Strukturelemente kompatibel mit der aus Röntgenstreuung bestimmten monoklinen  $A2/a$  ( $Z = 4$ ) Struktur, wobei die Rb(1)-Einbaulage eine spezielle Position mit zweizähliger Symmetrie ist. Die temperaturabhängige Änderung der Kopplungskonstante dieser Einbaulage (Abb.6.12) widerspricht nicht der speziellen Lage; eine Verrückung der Rb(1)-Atome entlang der monoklinen Achse erhält diese Symmetrie der Einbaulage. Während die lokale Umgebung am Ort von Rb(2), also der Lage zwischen den Ebenen der Wasserstoffbrücken, ungeändert bleibt, nimmt die Kopplungskonstante der Rubidiumatome in dieser Ebene linear mit sinkender Temperatur zu und bleibt im Rahmen des Meßfehlers unterhalb der Übergangstemperatur des deuterierten Kristalls konstant. Diese Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplung ist unabhängig vom Deuterierungsgrad und analog zur Position von K(1) in der Elementarzelle von TKHS [NKWT92]. Hier verschiebt sich dieses Atom mit sinkender Temperatur (oberhalb von etwa 80 K linear abhängig von dieser) fast zur speziellen Lage  $1/4, -1/4, 0$  hin .

Die mittels eines Punktladungsmodells simulierten Feldgradienten (Kap.6.1.5) konnten anhand der von TKHS bekannten Gitterpositionen die Änderung der Quadrupolkopplung von Rb(1) und die Anordnung der Wasserstoffatome in der antiferroelektrisch geordneten Phase nicht erklären. Möglicherweise unterscheiden sich die Gitterparameter von TKHS und TRbHS bei gleicher lokaler Symmetrie zu sehr.

Weitere strukturelle Informationen könnten aus NMR-Untersuchungen an anderen Gitterplätzen gewonnen werden. Insbesondere der Vergleich der EFG mit denen am Ort des Zentralatoms des Tetraeders wäre von Interesse, weil im dreidimensional durch Wasserstoffbrücken vernetzten KDP an dieser Kristallposition ein nichtlinearer Anstieg der Kopplung mit einem Sprung am Phasenübergang ermittelt wurde [Bj74].

### 7.3.2 Antiferroelektrische Phase

Mittels NMR wurden in der antiferroelektrischen Phase 6 K unterhalb von  $T_N$  zwölf magnetisch inäquivalente Einbaulagen identifiziert, die mehr als  $1^\circ$  gegeneinander verdreht waren. Die winkelabhängigen Messungen lieferten Hinweise, daß alle zwölf magnetisch inäquivalenten Einbaulagen auch kristallografisch inäquivalent sind (Kap.6.1.3). In diesem Fall hat man keinen monoklinen, sondern einen triklinen Kristall vorliegen. Die Abweichungen von einer monoklinen Struktur sind aber sehr klein und nur etwas größer als der statistische Meßfehler von 1% in den Komponenten des EFG-Tensors (Tab.14). Aufgrund der geringen Erfahrung mit den winkelabhängigen Messungen können systematische Meßfehler nicht endgültig ausgeschlossen werden.

Nimmt man im folgenden an, daß der Meßfehler größer ist als die systematischen Abweichungen, dann gehen jeweils fünf der magnetisch inäquivalenten EFG durch Spiegelung in eine kristallografisch äquivalente Position über. Die restlichen zwei EFG liegen auf Einbaulagen mit spezieller Symmetrie und gehen durch Spiegelung jeweils in sich selbst über. Dies entspricht einer Struktur mit sieben kristallografisch inäquivalenten Positionen der Rubidiumatome. Deshalb ist eine Raumgruppe mit der Basis  $Rb_{12}D_4(SO_4)_8$  zu suchen. Wiederum treten je kristallografischer Einbaulage zwei Linien auf, die durch die Existenz einer Spiegelebene oder/und zweizähliger Achse ineinander überführt werden können. Die Symmetrieeigenschaften einer monoklinen Struktur wären z.B. wiederum kompatibel mit einer  $A2/a$  ( $Z = 4$ ) Struktur, jedoch mit einer viermal so großen Elementarzelle im Vergleich zur der bei Raumtemperatur.

Die in [THB98] gemachte und von [MAZDB99] übernommene Annahme, daß man  $P2_1/a$  ( $Z = 4$ ) ausschließen kann, ist dadurch nicht zwingend, weil man mit der quadrupolar gestörten NMR nicht zwischen verschiedenen monoklinen Raumgruppen unterscheiden kann (Kap.3.2.2). Auch kann die für deuteriertes TKHS vorgeschlagene Tieftemperaturraumgruppe  $Rb_3D(SO_4)_2$  und  $A2/a$  ( $Z = 16$ ) [NTNMK94] nicht bestätigt werden.  $Z = 16$  impliziert, daß sechzehn Mal die gleiche Basis vorkommt. Dies gibt aber nicht an, wie groß die Einheitszelle ist und wie viele Atome zur Basis gehören.

Winkelabhängige Messungen der Quadrupolkopplung von Deuteronen zeigen keinen signifikanten Unterschied oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs [MAZDB99]. Dies ist kompatibel mit der oben gemachten Annahme, daß sich die Deuteronen oberhalb des Phasenübergangs zwischen zwei magnetisch äquivalenten Einbaulagen mit gleicher Wahrscheinlichkeit bewegen. Unterhalb des Phasenübergangs wird demnach die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf einer der beiden Positionen erhöht.

Die durch die Anordnung der in 5 Å entfernten Wasserstoffatome erzeugte Aufspaltung des EFG ist durch den großen Abstand (Tab.3) um einen Faktor fünf und auf Grund des kleineren Quadrupolmoments (Tab.5) zusätzlich einen Faktor fünfzig kleiner als bei  $^{87}\text{Rb}$  und beträgt daher (selbst für die in erster Ordnung verschobenen Satelliten) maximal 5 kHz, was in der Größe der Linienbreite liegt (Tab.7). Ist (für spezielle Orientierungen) die Linienbreite in der Größenordnung der Aufspaltung, so kommt es zu einer scheinbaren Erhöhung der Linienbreite, wie es bei [MAZDB99] gefunden wurde.

Auch dies ist ein weiterer Hinweis, daß sich am Phasenübergang nur die Positionen der Wasserstoffatome ändern. Würden weitere Ionenladungen verschoben, so müßten diese, da sie näher am Wasserstoffatom sitzen als die benachbarte Wasserstoffbrücke (Tab.3), zu einer größeren Aufspaltung des EFG von  $^2\text{H}$  führen.

## 7.4 Kernspinrelaxation

Im untersuchten Temperaturbereich wurden drei verschiedene Relaxationsprozesse identifiziert, die zu einer longitudinalen Relaxation der Kernspinmagnetisierung führen (Abb.6.23):

- Unterhalb des superionischen Phasenübergangs bei  $T_N = 450 \pm 10$  K dominiert eine thermisch aktivierte Bewegung die Relaxation.
- Am Phasenübergang in die antiferroelektrische Phase wird die Relaxation durch Ein-Phononen-Prozesse bestimmt, die einem Potenzgesetz folgen.
- Ansonsten wird die Relaxation durch Gitterschwingungen verursacht ((Zwei-Phonon-) Ramanrelaxation).

Dabei wurde für die Ramanrelaxation einer einzelnen Linie ein monoexponentieller Zerfall gefunden (Kap.6.2.5), wogegen die Relaxation am antiferroelektrischen Phasenübergang biexponentiell ist (Abb.6.26). Ein biexponentieller Zerfall der Gesamtmagnetisierung, wie bei [MAZDB99] vorgeschlagen, steht im Widerspruch zu den winkelabhängigen Relaxationszeiten (Abb.6.30). Demnach relaxieren selbst kristallografisch äquivalente und gleichzeitig magnetisch inäquivalente Einbaulagen unterschiedlich. Also relaxiert die Gesamtmagnetisierung in der paraelektrischen Phase sechsfach exponentiell, in der antiferroelektrischen Phase vierundzwanzigfach exponentiell (Kap.6.3.1).

### 7.4.1 Relaxation durch Gitterschwingungen

In einer kürzlich erschienenen Arbeit [DMJLBK98] wurde darauf hingewiesen, daß die Untergrunde der Relaxation durch einen Ramanprozeß gegeben ist, was in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden konnte. Aus den longitudinalen Relaxationszeiten in doppellogarithmischer Auftragung ist ersichtlich, daß die proportional zu  $T^2$  ansteigende Ramanrelaxation im protonierten Kristall nur bis etwa 300 K und nicht bis zum superionischen Phasenübergang dominiert (Abb.6.21). Die Ramanrelaxation ist dabei von zwei Parametern (der Debyetemperatur und der Kopplungsstärke) abhängig. Aus den eigenen und den in [DMJLBK98] publizierten Werten wurde eine Debyetemperatur von  $100 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$  ermittelt. Diese Debyetemperatur ist (s. Kap.2.4.3) kleiner als der aus Röntgenstreuung bestimmte Wert von  $\Theta_D \approx 300 \text{ K}$  [NWKTG91]. Diese unterschiedlichen Werte sind insofern nicht verwunderlich, da in beiden Fällen das Debyemodell nur als Näherung für die Zustandsdichte dient. Die spezielle Form der Zustandsdichte der Phononen wird nicht berücksichtigt und speziell für die Fluktuation des EFG spielen nur die kurzen Abstände und somit die optischen und kurzwelligen akustischen Phononen eine Rolle.

Dagegen findet man aus mehreren Meßmethoden Hinweise auf zwei charakteristische Temperaturen in TRbHS (Kap.2.4.3). Messungen der Wärmekapazität lassen sich durch Annahme von Schottkydefekten mit einem Niveauabstand von  $E_A = 52 \text{ K}$  beschreiben [FIMSI93], was mit der zur Beschreibung der dielektrischen Daten angenommenen Tunnelfrequenz der Deuteronen von  $\Omega = 52 \text{ K}$  übereinstimmt [MTNSK95]. Der aus Neutronenstreuung ermittelte Wert der Grundzustandsaufspaltung liegt höher und beträgt  $E_A = 85 \text{ K}$  [FLTK91]. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß bei ca. 80 K unabhängig vom Deuterierungsgrad eine Änderung in der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplung von Rb(1) (Abb.6.12) auftritt. Zusätzlich wird eine Schulter von  $T_1$  in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  bei 80 K [MZDSZPB00] gefunden. Ob diese, aus verschiedenen Meßmethoden ermittelten charakteristischen Temperaturen zufällig ähnlich sind oder einen gemeinsamen Ursprung haben, ist offen.

Beim Vergleich von TKHS und TRbHS zeigt sich in dem durch Gitterschwingungen dominierten Bereich (Abb.6.19) jeweils ein Faktor zehn in der Relaxationsrate von Protonen und Deuteronen. Die Ursache des jeweils gleichen Faktors ist bisher ungeklärt. Dieser Faktor in der Relaxationsrate kann entweder aus unterschiedlichen Abstandsabhängigkeiten der Kernspinkopplungen oder unterschiedlichen Spektraldichten resultieren (3.41). Der Vergleich der Relaxationszeiten von vielen verschiedenen TMHX-Kristallen mit unterschiedlichen Gitterlängen könnte diesen Effekt klären.

### 7.4.2 Relaxation am antiferroelektrischen Phasenübergang

Am antiferroelektrischen Phasenübergang wird eine stark vergrößerte longitudinale Relaxation von  $^{87}\text{Rb}$  und eine kleine Erhöhung der Relaxationsrate von  $^2\text{H}$  festgestellt. Das Verhältnis der longitudinalen Relaxationszeiten am Phasenübergang entspricht dem Verhältnis der Kernquadrupolmomente multipliziert mit der sechsten Potenz des Quotienten der Abstände von Rb-D und D-D (Abb.6.20). Daraus folgt (Kap.6.2.1), daß die Bewegung der Deuteronen zwischen magnetisch äquivalenten Positionen die Relaxation erklären kann. Ein Relaxationsbeitrag durch Bewegung des Sondenkerns (sowohl von  $^{87}\text{Rb}$  als auch von  $^2\text{H}$ ) zwischen magnetisch inäquivalenten Plätzen muß nicht zur Erklärung herangezogen werden.

Unter der Annahme, daß die Feldgradienten am Phasenübergang zwischen den Werten der Tieftemperaturphase fluktuieren, kann aus Tab.14 eine Fluktuationsamplitude von 1 MHz abgelesen werden. Daraus resultiert eine charakteristische Fluktuationsfrequenz von  $\omega_c = 20$  GHz (Tab.16). Dies ist kleiner als bei dem aus der Linienbreite in Ramanstreuung ermittelten Werten für TKHS; dort wurde 5 K oberhalb des Phasenübergangs eine charakteristische Zeitskala von  $10^{-13}$  s bestimmt [KKY96]. Die longitudinale Relaxationszeit nimmt in diesem Temperaturintervall von 5 K um eine Dekade zu. Entsprechend liegt dann die relevante Zeitskala bei  $2 \cdot 10^{11}$  Hz.

Wie in Kap.2.1.2.1 ausgeführt wurde, kann nicht zwischen relaxatorischer und oszillatorisch gedämpfter Spektraldichte unterschieden werden, wenn die Meßfrequenz viel kleiner als die charakteristische Frequenz ist. Die Änderung der Linienform am Phasenübergang (Abb.6.34) und die Messung der transversalen Relaxationszeit (Abb.6.32) einer einzelnen Linie deutet auf eine Linienform als Überlagerung zweier Gaußfunktionen hin und steht daher ebenfalls nicht im Widerspruch zu einer Zeitskala schneller als die Meßfrequenz (Kap.6.4).

Die Annahme von Fluktuationen im Bereich von GHz wird nur durch die Form der Minima der Relaxationszeiten (Abb.6.28) in Frage gestellt, deren Details bisher noch nicht eindeutig geklärt werden konnten (Kap.6.3.4). Aus dem gleichartigen (von der Orientierung unabhängigen) Anstieg des Ratenverhältnisses von  $W_1/W_2$  für jeden selektiv gemessenen biexponentiellen Zerfall (Abb.6.28 und Abb.6.30) folgt, daß am Phasenübergang die Spektraldichte bei der Larmorfrequenz um einen Faktor vier größer ist als bei der doppelten Meßfrequenz.

Solch eine Frequenzabhängigkeit und das Auftreten eines Plateaus kann entsprechend den Theorien von Kaufmann et al. [KST99] und Decker [De99] (Kap.3.4.3) durch Fluktuationen langsamer als die Meßfrequenz erklärt werden. Daraus würde gemäß Tab.16 eine Fluktuationsamplitude von weniger als 100 kHz folgen. Die Tiefe des Minimums hängt dann von der Meßfrequenz ab (3.53, 3.55). Es wird die Abnahme der Relaxationsrate mit steigender Frequenz mit einem Exponenten von ungefähr  $\frac{1}{2}$  vorausgesagt. Der Anstieg des Ratenquotients um einen Faktor vier (Abb.6.28) läßt jedoch auf eine quadratische Abhängigkeit schließen.

Ungeklärt ist dann aber die Ursache der um 0,1 K versetzten Minima in den Relaxationsraten, respektive Spektraldichten. Dies paßt nicht in die obigen für  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  entwickelten theoretischen Modelle, läßt sich aber qualitativ gut mit einem BPP-Verhalten [z.B. SS94] beschreiben. Ist die Dynamik schneller als die Meßfrequenz, so sind die Spektraldichten bei

der einfachen und der doppelten Larmorfrequenz gleich. Die Minima treten jeweils auf, wenn die Zeitskala der Fluktuation mit der Meßfrequenz übereinstimmt. Ist die Dynamik langsamer, so nimmt die Relaxationszeit quadratisch mit der Meßfrequenz ab. Dieser Faktor entspricht der gemessenen Zunahme des Ratenverhältnisses (Abb.6.28). Aber auch in diesem Falle hätte man eine Zeitskala der Fluktuationen langsamer als die Meßfrequenz vorliegen.

Zur weiteren Klärung der charakteristischen Zeitskala am Phasenübergang sind entweder frequenzabhängige NMR–Untersuchungen an Pulverproben oder Daten aus inelastischer Neutronenstreuung notwendig. Dann kann, wie beispielsweise am Bis(4-chlorophenyl)sulfone untersucht [MH99, EMOZTA99], direkt die NMR–Relaxationsrate mit dem dynamischen Strukturfaktor ohne Modellannahmen verglichen werden. Im letzten Fall wurde gezeigt, daß die weich werdende Gitterschwingung nicht die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit beschreiben kann, sondern die in der Neutronenstreuung beobachtete Verbreiterung des quasielastischen Überstrukturreflexes mit der NMR-Relaxationsrate korreliert.

### 7.5 Kritisches Verhalten bei $T_N$ im deuterierten Kristall

Die Linienvervierfachung am Phasenübergang geschieht kontinuierlich (Abb.6.7). Ein diskontinuierlicher Verlauf könnte im Intervall von  $T_N \pm 0,2$  K durch die Anwesenheit der erhöhten Linienbreite verdeckt sein (Abb.6.35). (Dies könnte an den Satelliten überprüft werden, da hier die Aufspaltung durch die Quadrupolkopplung zehnmal größer sein sollte, während die aus dipolarer Wechselwirkung resultierende Linienbreite für Satelliten nicht größer wird.) Auch in den Relaxationsraten ist kein diskontinuierliches Verhalten oder eine Hysterese detektiert worden (Abb.6.28).

Die Linienaufspaltung im deuterierten Kristall wächst mit einem Exponenten von  $\beta = 0,21 \pm 0,03$  an (Abb.6.7). Dies entspricht dem statischen kritischen Exponenten, wenn angenommen wird (wie aus obigen Hinweisen folgt), daß den Änderung des EFG eine Besetzungszahländerung der Wasserstoffkerne im Doppelminimum zugrunde liegt. In diesem Fall sind kleine Änderungen des EFG proportional zur Linienaufspaltung (3.21) und die Änderung des EFG proportional zum Ordnungsparameter (3.22). Also liegt ein trikritisches Verhalten vor.

Dieser Exponent paßt zu Daten aus der Ramanstreuung [KKY96]. Aus der Linienformanalyse wurde dort ein kritischer Exponent von  $\beta = 0,25 \pm 0,05$  ermittelt. Zur Bestätigung des trikritischen Verhaltens bzw. der Symmetrie der den Phasenübergang treibenden Wechselwirkung sind weitere Messungen nötig. Es ließe sich am einfachsten mittels präziser Messung der Wärmekapazität überprüfen. Hier sollte ein Exponent  $\alpha = 0,5$  auftreten (Tab.1).

Ein trikritisches Verhalten läßt sich entsprechend [BN99] auf die Wechselwirkung eines Dipols mit einem internen Feld zurückführen, wobei die Ausrichtung des Dipols nur sechs verschiedene Einstellmöglichkeiten besitzt, von denen vier energetisch entartet sind (Kap.2.1.1). Die Zuordnung eines solchen Dipols zu mikroskopischen Größen konnte nicht getroffen werden.

Der ermittelte dynamische kritische Exponent der Relaxationsrate beträgt in  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$   $\lambda = -0,67 \pm 0,07$  (Abb.6.24). Im Vergleich mit den theoretisch berechneten Exponenten<sup>25</sup> (Tab.9) paßt dieser Wert gut zu verschiedenen Wechselwirkungsmodellen und funktionalen Abhängigkeiten insbesondere dem 3d-XY- und dem 3d-Ising-Modell. Für ein trikritisches

---

<sup>25</sup> Problematisch ist, daß der funktionale Zusammenhang zwischen den kritischen Exponenten des Ordnungsparameters und dem der Relaxationszeit bisher nur für Spezialfälle gelöst (Kap.3.4.3, Tab.9) und die Übertragbarkeit auf den hier untersuchten Kristall nicht geklärt ist. Zudem zeigt sich (Abb.6.24 und Diskussion nächsten Kapitel) eine Abhängigkeit des Exponenten  $\lambda$  von der Konzentration der Deuteronen, was durch keine der aufgeführten Zusammenhänge beschrieben wird.

Verhalten, wie es aus der Linienaufspaltung geschlossen wurde, hängt der theoretische Wert von dem dynamischen Modell ab und beträgt  $\frac{1}{2}$  bzw. 1. Der experimentell ermittelte Wert liegt also zwischen den Exponenten für relaxatorische Antwort und gedämpft oszillatorischen Verhalten.

## 7.6 Isotopieeffekt

Das aus der Literatur bekannte Phasendiagramm wurde auch für die durch thermische Konvektion gezogenen Kristalle gefunden – teilweise liegen jedoch die Phasenübergangstemperaturen bis zu 10 K höher (Abb.5.5, Kap.7.2).

Es wurden auch in den teildeutierten Kristallen mittels Messungen von Relaxationszeiten keine Hinweise auf ein diskontinuierliches Verhalten am Phasenübergang festgestellt (Abb.6.25). Eine diskontinuierliche Änderung der Schwingungsfrequenzen, wie es in TKHS für HSO<sub>4</sub> [KKY96] (Kap.2.4.3) ermittelt wurde, würde zu einem Sprung in der longitudinalen Relaxationszeit führen.

Dafür liegt eine Abhängigkeit des kritischen Exponenten der Relaxationszeit  $T_1$  von der Deuteronenkonzentration vor. Der kritische Exponent ist im halb deuterierten Kristall mit  $\lambda_{(x=0,5)} = -1,15 \pm 0,15$  größer als im deuterierten (Abb.6.25). Ein Werte für  $\lambda < -1$  wird nur in dem von F. Decker (für den Übergang in eine inkommensurable Phase) vorgeschlagenen Modell – jedoch mit einem zweikomponentigen Ordnungsparameter – gefunden (Tab.9). Möglicherweise spielen, wie bei den von A. Bussmann-Holder vorgeschlagenen Modellen, unterschiedliche und anharmonische Kopplungen zwischen den Protonen und dem Gitter eine Rolle (Abb.2.3). Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Klärung dieses Sachverhaltes sind in Vorbereitung.

Zudem wurde für  $x = 0,5$  eine Verteilung von Relaxationszeiten im gesamten durch den Phasenübergang dominierten Bereich festgestellt. Der Verlauf von Dehnungsexponent und Relaxationszeit konnte mit einer Überlagerung zweier Relaxationsraten mit kritischen Exponenten von  $\lambda_1 = -1,0$  und  $\lambda_2 = -1,6$  beschrieben werden. Eine Überlagerung zweier verschiedener dynamischer Prozesse wurde auch bei den oben zitierten Ramanuntersuchungen an TKHS festgestellt [KKY96]. In wie weit die dort festgestellten unterschiedlichen Änderungen der Schwingungsfrequenz der Verteilung zugrunde liegt, kann durch Messungen an weiteren Konzentrationen untersucht werden.

Für alle Konzentrationen wird eine Zunahme der Kopplung von Rb(1) im untersuchten Temperaturintervall von 30% gefunden. Dabei konnte bisher weder durch Röntgenstreuung (Kap.5.3.1) noch durch Simulationen geklärt werden, ob dies durch Änderungen der Positionen der Wasserstoffatome oder der von Rb(1) erfolgt (Kap.6.1.5). Gemeinsam ist allen Konzentrationen zudem eine Änderung der Temperaturabhängigkeit der Kopplung bei  $\approx 80$  K (Abb.6.12). Diese Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten ist in der paraelektrischen Phase unabhängig von der Deuteronenkonzentration (Abb.6.12). Ein Wechsel in der Temperaturabhängigkeit wird häufig an Phasenübergängen gefunden. Im Falle von KDP und einem Phasenübergang erster Ordnung ist diese Änderung zudem diskontinuierlich [Bj74]. Der Knick bei 80 K könnte daher einen inzipienten Phasenübergang des Gitters andeuten, welcher durch die Dynamik der Protonen in Rb<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> unterdrückt ist. Dies ist neben der Konzentrationsabhängigkeit der Phasenübergangstemperatur (Abb.5.5) ein zweiter Hinweis auf quantenparaelektrisches Verhalten.



## 8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Isotopieeffekt in  $\text{Rb}_3\text{H}_{1-x}\text{D}_x(\text{SO}_4)_2$  untersucht. Dabei tritt ein antiferroelektrischer Phasenübergang im deuterierten Kristall bei 82 K auf. Die Phasenübergangstemperatur wird mit steigendem Anteil von Protonen immer weiter abgesenkt und ist in protonierten Kristallen vollständig unterdrückt. Im Gegensatz zu Substanzen wie Eis, mit dreidimensional vernetzten Wasserstoffbrücken, vernetzen die Wasserstoffbrücken in den Trialkalihydrogendisulfaten je zwei Sulfattetraeder nur zu Dimeren. Sie bilden keine langreichweitigen Netzwerke und bieten sich daher auf Grund ihrer einfachen Struktur der Wasserstoffbrücken als Modellsubstanz zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des Phasenübergangs an. Bei diesen erst in den letzten Jahren untersuchten Kristallen waren und sind jedoch noch eine Vielzahl von Details des Übergangs unbekannt.

Mehrere verschiedene Kerne wurden als NMR-Sonde eingesetzt, um die strukturellen Änderungen, die Dynamik und die Konzentrationsabhängigkeit des Phasenübergangs in Trikalium- und Trirubidiumhydrogendisulfat zu untersuchen. Die  $^{87}\text{Rb}$ -NMR hat sich dafür als besonders geeignet erwiesen. Zum einen ist mit dieser Sonde der gesamte Konzentrationsbereich (und dadurch auch der Isotopieeffekt) zugänglich. Zum anderen sind auf Grund der großen Quadrupolkopplung, deren Stärke von der Ionenladung benachbarter Atome abhängt, die strukturellen Veränderungen in der Wasserstoffbrücke am Phasenübergang gut zu detektieren, welche mit der Röntgenstreuung nur schwer festgestellt werden können.

Durch das Auftreten einzelner Linien in den  $^{87}\text{Rb}$ -Spektren der Einkristalle konnte die Umgebung der Rubidiumatome sowohl in der Ebene der Wasserstoffbrücken als auch zwischen den Ebenen separat vermessen werden. Dadurch wurden Untersuchungen der Struktur mittels Spektren und der räumlichen Ladungsfluktuationen durch die longitudinalen Relaxationszeiten für die verschiedenen Einbaulagen separat möglich.

Meist wird angenommen, daß für die  $^{87}\text{Rb}$ -NMR die Zentrallinie wie ein effektiver Spin-1/2 betrachtet werden darf. Es wurde deshalb diskutiert, auf welcher Zeitskala dies möglich ist und welche Auswirkungen dies für die verwendeten Pulsfolgen hat. Insbesondere konnten gezeigt werden, daß für selektiv eingestrahlte Hahn-Echo-Pulsfolgen die Abnahme der Echoamplitude nicht nur aus Relaxation, sondern auch aus dem Dephasieren der Zustände in nicht detektierbare Kohärenzen resultiert.

Die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle wurden durch thermische Konvektion aus wäßriger Lösung gezogen. Mit dieser Zuchtmethode wuchsen vergleichsweise große Kristalle von bis zu  $0,3\text{ cm}^3$ . Sie zeigen einen diskontinuierlichen Übergang in eine superionische Phase bei  $T_{\text{SI}} = 450\text{ K}$  mit einer Hysterese von 20 K. Dabei wurden die untersuchten Einkristalle beim Abkühlen in die paraelektrische Phase zerstört.

Der Phasenübergang aus der paraelektrischen in die antiferroelektrische Phase tritt im deuterierten Kristall bei 82 K auf und liegt bis zu 10 K höher als bei Kristallen, die von anderen Autoren durch langsames Verdunsten der Lösung hergestellt wurden. Möglicherweise spielen Defekte, die bisher noch nicht in Betracht gezogen wurden, für den Phasenübergang eine Rolle, oder der Austausch von Deuteronen durch Protonen bei der Kristallzucht ist hierfür verantwortlich.

Für die paraelektrischen Phase wurden drei verschiedene strukturelle Eigenschaften diskutiert. Zum einen wurde eine Verrückung von Atomen in der Ebene der Wasserstoffbrücken festgestellt. Dies zeigt sich beim Abkühlen von 300 K auf 80 K durch eine fünfzigprozentige Zunahme der Quadrupolkopplung  $\nu_Q$  der Rubidiumatome, die in dieser Ebene liegen. Im Rahmen von Punktladungsmodellen und der bekannten Struktur für das (vermutlich) isomorphe Kaliumhydrogendisulfat konnte bisher die Änderung der Kopplung weder einer Verrückung der Rubidiumatome, noch einer Änderung in der Wasserstoffbrücke zweifelsfrei

zugeschrieben werden. Außerdem tritt ein Wechsel in der Temperaturabhängigkeit von  $\nu_Q$  bei 80 K auf (der Phasenübergangstemperatur des deuterierten Kristalls), welcher unabhängig von der Konzentration der Deuteronen und somit vom jeweiligen  $T_N$  ist.

Als zweites konnte die von mehreren Autoren aus NMR-Daten gefolgerte Brechung der Inversionssymmetrie in der paraelektrischen Phase am Ort der Wasserstoffbrücke durch die hier durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die Spektren von Kristallpulvern entsprechen denen der winkelabhängigen Messungen an Einkristallen, die keine Änderung in der Symmetrie anzeigen. Auch die longitudinalen Relaxationszeiten von  $^2\text{H}$  und  $^{87}\text{Rb}$  können vollständig dadurch erklärt werden, daß die Dynamik der Deuteronen in einem symmetrischen Doppelminimumpotential stattfindet. Dieses Szenario paßt in das Bild eines Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs der Wasserstoffkerne in der Wasserstoffbrücke.

Unterhalb des Phasenübergangs ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf einer Seite der Wasserstoffbrücke erhöht. Es sind weder Tunnelmoden noch eine Dynamik der restlichen Atome zur Beschreibung der longitudinalen Relaxation notwendig.

Dagegen folgt drittens aus winkelabhängigen NMR-Spektren, daß schon oberhalb  $T_N$  keine zweizählige Achse bzw. Spiegelebene vorhanden ist. Die elektrischen Feldgradienten, die durch die Symmetrien der monoklinen Raumgruppe ineinander übergehen sollten, unterscheiden sich geringfügig aber signifikant in ihren Hauptwerten. Die korrespondierenden Einbaulagen sind somit nicht nur magnetisch sondern auch kristallografisch inäquivalent. Demnach hat man es nicht mit der durch Röntgenstreuung bestimmten monoklinen sondern mit einer triklinen Raumgruppe (möglicherweise mit Inversionssymmetrie) zu tun.

Kleine Abweichungen von einer monoklinen Raumgruppe wurden auch schon mittels elastischer Neutronenstreuung gefunden. Dieses Ergebnis, welches durch Röntgenstreuung bisher nicht nachvollzogen werden konnte, legt den Schluß nahe, daß die Abweichungen von der monoklinen Struktur primär durch die Wasserstoffatome verursacht werden.

Am antiferroelektrischen Phasenübergang tritt in deuterierten Kristallen eine Vervierfachung der Linien auf. Die temperaturabhängige Frequenzaufspaltung der Linien ist für alle magnetisch inäquivalenten Einbaulagen kompatibel mit einem trikritischen Verhalten; der statische kritische Exponent beträgt  $\beta = 0,21 \pm 0,03$ .

Unterhalb des Phasenübergangs konnten zwölf magnetisch inäquivalente Einbaulagen detektiert werden. Die aus winkelabhängigen Messungen ermittelten Feldgradienten sind ebenfalls nur näherungsweise kompatibel mit einer monoklinen Struktur. Auch hier zeigten sich die gleichen kleinen systematischen Abweichungen, wie schon in der paraelektrischen Phase. Daher liegen zwölf kristallografisch inäquivalente Einbaulagen vor. Dies ist mit einer monoklinen Struktur nicht vereinbar.

Für die deuterierten Kristalle konnte, unter der Annahme daß die Werte des EFG zwischen den Konfigurationen der Tieftemperaturphase fluktuieren, auf eine Zeitskala der Bewegung von  $10^{-10}$  s am Phasenübergang geschlossen werden. Die Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten sind anisotrop und die Spektraldichte im Bereich der Larmorfrequenz von der Frequenz abhängig. Der für die Relaxationszeit ermittelte kritische Exponent beträgt  $\lambda = -0,67 \pm 0,07$ . Dieser Wert paßt sowohl zu trikritischem Verhalten, als auch zu dem 3d-XY- und dem 3d-Isingmodell.

Dieser kritische Exponent ist von der Konzentration der Protonen abhängig. Der in  $\text{Rb}_3\text{H}_{0,5}\text{D}_{0,5}(\text{SO}_4)_2$  aus der Relaxationszeit bestimmte kritische Exponent ist größer als im deuterierten Kristall und beträgt  $\lambda = -1,15 \pm 0,15$ .

Am Phasenübergang in dieser teildeuterierten Substanz ( $T_N = 21$  K) wurde ebenfalls ein kontinuierlicher Verlauf der NMR-Meßgrößen aus den Pulverspektren und der Relaxationszeit ermittelt.

---

Sowohl die Relaxationszeiten als auch die Spektren lassen sich bei Kenntnis der interatomaren Abstände in der paraelektrischen Phase durch die (oben beschriebenen) einfachen strukturellen Veränderungen und durch die Dynamik der Wasserstoffkerne in einem symmetrischen Doppelminimumpotential beschreiben. Sie lassen damit keine Schlußfolgerungen über die Gültigkeit des Modells der "Proton Self-Trapped States" zu, welches durch von anderen Autoren gemessene Daten gestützt zu werden schien.

Die Phasenübergangstemperatur und die kritischen Exponenten sind von der Deuteronenkonzentration abhängig. Eine Änderung von kritischen Exponenten läßt sich bisher nur mit dem Modell von Bussmann-Holder qualitativ vergleichen, welches eine Konzentrationsabhängigkeit der Dynamik von an Gitterschwingungen gekoppelten Tunnelmoden vorhersagt. Jedoch sind bisher hier weder dynamische kritische Exponenten abgeleitet, noch der funktionale Zusammenhang zur Meßgröße in der NMR (der longitudinalen Relaxationszeit) aufgestellt worden.

Diese erstmalig gefundenen konzentrationsabhängigen kritischen Exponenten bilden einen neuen Prüfstein für die Modelle zur Erklärung des Isotopieeffekts, welche sich bisher primär auf die Erklärung der Phasenübergangstemperatur und einhergehende strukturelle Änderungen beschränkt haben.



## A.1 Definition der Achsensysteme

Vier rechtwinklige Koordinatensysteme wurden zur Beschreibung und Auswertung der winkelabhängigen Messungen verwendet:

- Das Laborsystem  $(x, y, z)$ , welches durch das in  $z$ -Richtung anliegende Magnetfeld und die in  $x$ -Richtung liegende Drehachse des Goniometers definiert wird.
- Die Achsen des Verbindungselements  $(u, v, w)$  (Abb.A.2), welches für die Auswertung der winkelabhängigen Messungen benutzt wird. Eine Achse des Verbindungselements liegt dabei während einer Rotation immer parallel zur  $x$ -Richtung des Laborsystems, die anderen beiden werden in der  $yz$ -Ebene gedreht. Auf dem Verbindungselement wird der Kristall beliebig orientiert befestigt.
- Das modifizierte monokline Kristallachsensystem mit den Gittervektoren  $a, b, c^*$ . Dabei ist  $c^*$  der auf der  $ab$ -Ebene senkrecht stehende Vektor (Abb.2.4). Da  $c^*$  gleichzeitig der Flächenvektor der größten auftretenden Kristallflächen ist (welche annähernd flach auf das Verbindungselement geklebt wurden), ist  $c^*$  näherungsweise parallel zu einer der Achsen des Verbindungselements, welche im folgenden als  $u$  gewählt wird.
- Ein für jeden EFG existierende Hauptachsensystem, in welchem der Tensor Diagonalgestalt besitzt. Die Diagonalelemente in diesem Koordinatensystem werden im folgenden mit den Großbuchstaben  $X, Y, Z$  indiziert.

Der EFG kann bezüglich der  $u, v, w$ -Achsen im Rahmen der Meßgenauigkeit eindeutig durch die Winkelabhängigkeit der Zentrallinie bestimmt werden. Zur Angabe der Orientierung des EFG im Kristallachsensystem muß darüber hinaus die relative Orientierung der beiden Achsensysteme also die Zuordnung der Kristallrichtungen zu den gewachsenen Kristallflächen und deren Orientierung auf dem Goniometerkopf bekannt sein. Um Symmetrieelemente wie Spiegelebenen zu erkennen, muß die Verdrehung der Hauptachsensysteme des EFG gegenüber den Kristallachsen ermittelt werden.

## A.2 Multiexponentielle Relaxation bei $I = 3/2$

Aus dem in Kap.3.4.2 dargestellten Termschema ergibt sich ein gekoppeltes lineares System von vier Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned}\dot{n}_a &= W_{ab}(n_b - n_a) + W_{ca}(n_c - n_a) \\ \dot{n}_b &= W_{ab}(n_a - n_b) + W_{bd}(n_d - n_b) + W_{bc}(n_c - n_b) \\ \dot{n}_c &= W_{ac}(n_a - n_c) + W_{cd}(n_d - n_c) + W_{bc}(n_b - n_c) \\ \dot{n}_d &= W_{bd}(n_b - n_d) + W_{cd}(n_c - n_d)\end{aligned}$$

Mit den ebenfalls in Kap.3.4.2 angegebenen Übergangsraten und durch geeignete Addition und Subtraktion der obigen Gleichungen erhält man vier ungekoppelte Differentialgleichungen und deren Lösungen.

$$\begin{aligned}d/dt(n_a + n_b + n_c + n_d) &= 0 \\ d/dt(n_a - n_b + n_c - n_d) &= -2W_1(n_a - n_b + n_c - n_d) \\ d/dt(n_a + n_b - n_c - n_d) &= -2W_2(n_a + n_b - n_c - n_d) \\ d/dt(n_a - n_b - n_c + n_d) &= -2(W_2 + W_1)(n_a - n_b - n_c + n_d)\end{aligned}$$

Die Lösungen sind jeweils exponentielle Zerfälle.

$$\begin{aligned}
 n_a + n_b + n_c + n_d &= A_0 \\
 n_a - n_b + n_c - n_d &= A_1 e^{-2W_1 t} \\
 n_a + n_b - n_c - n_d &= A_2 e^{-2W_2 t} \\
 n_a - n_b - n_c + n_d &= A_3 e^{-2(W_1 + W_2) t}
 \end{aligned}$$

Weil die beobachtbaren aus  $I_z$  hervorgegangenen Zustände spurlos sind (3.25), verschwindet auch die Summe der Abweichungen identisch ( $A_0 = 0$ ). Daraus folgt nun für die Lösung für die Besetzungszahländerung der einzelnen Niveaus im allgemeinen ein dreifach exponentieller Zerfall.

$$\begin{aligned}
 4n_a &= 4n_{3/2} = +A_1 e^{-2W_1 t} + A_2 e^{-2W_2 t} + A_3 e^{-2(W_1 + W_2) t} \\
 4n_b &= 4n_{1/2} = -A_1 e^{-2W_1 t} + A_2 e^{-2W_2 t} - A_3 e^{-2(W_1 + W_2) t} \\
 4n_c &= 4n_{-1/2} = +A_1 e^{-2W_1 t} - A_2 e^{-2W_2 t} - A_3 e^{-2(W_1 + W_2) t} \\
 4n_d &= 4n_{-3/2} = -A_1 e^{-2W_1 t} - A_2 e^{-2W_2 t} + A_3 e^{-2(W_1 + W_2) t}
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

Sowohl die Zentrallinie ( $I_z^{23} = n_b - n_c$ ) als auch  $I_z = 3n_a + n_b - n_c - 3n_d$  relaxiert biexponentiell, da jeweils der Term proportional zu  $A_3$  wegfällt. Die Relaxationsfunktionen weiterer Populationen für verschiedene Anregungen des Spinsystems sind in Tab.8 aufgeführt.

### A.3 Parametrisierung von Winkelabhängigkeiten

Die Winkelabhängigkeit der Linienverschiebung ist durch (3.16) und die Transformationseigenschaften des EFG-Tensors vollständig bestimmt. Die für die Berechnung winkelabhängiger Linienverschiebungen benutzten speziellen Parametrisierungen werden im folgenden erklärt.

#### Drehung des Magnetfeldes im EFG-Hauptachsensystem

Dreht man das Magnetfeld im Achsensystem des EFG, so werden nur zwei Winkel benötigt. Dabei wird das Magnetfeld zuerst um den Winkel  $\alpha$  um die Z-Achse und dann um den Winkel  $\beta$  um die Y-Achse des EFG-Tensors gedreht. Die dritte Drehung um das Magnetfeld selber muß wegen der Axialsymmetrie des Feldes nicht durchgeführt werden [FH93]. Diese Formel eignet sich insbesondere zur Simulation von Pulverspektren. In kompakter Notation läßt sich dies schreiben als:

$$\Delta n = -\frac{n_Q^2}{48n_L} \begin{pmatrix} \cos^4 \mathbf{b} & \cos^2 \mathbf{b} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -81 & 0 & -54 & -9 \\ 90 & -12 & 48 & 18 \\ -9 & 8 & 6 & -6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{h}^2 \\ \mathbf{h} \cos(2\mathbf{a}) \\ \mathbf{h}^2 \cos^2(2\mathbf{a}) \end{pmatrix} \tag{A.2}$$

Mit obiger Formel läßt sich auch leicht die Änderung der Linienverschiebung bei Verkipfung zweier Kristallite gegeneinander bestimmen. Aus der Linienbreite läßt sich dann die maximale Verkipfung von Kristalliten gegeneinander im Kristall und dadurch die Güte der untersuchten Kristalle bestimmen. Der Linienabstand  $\delta\nu$  zweier axialsymmetrischer EFG mit den Orientierung  $\beta$  und  $\beta' = \beta + \varepsilon$  beträgt gemäß (A.2) in erster Ordnung der Entwicklung nach  $\varepsilon$ :

$$d\mathbf{n} = \Delta n_b - \Delta n_{b+\varepsilon} \approx \frac{3en_Q^2}{4n_L} \sin \mathbf{b} (5 \cos \mathbf{b} - 9 \cos^3 \mathbf{b}) + O(\varepsilon^2) \tag{A.3}$$

Die Linienverschiebung ist demnach von der Größenordnung des Verdrehungswinkels  $\varepsilon$  multipliziert mit der Breite der Pulverspektren (3.19) bzw. der maximalen Linienverschiebung.

### Verdrehung des EFG im Laborsystem

Die Linienverschiebung kann auch als Funktion von Kopplung, Asymmetrie und den Werten des Richtungscosinus<sup>26</sup> (a, b, c) von EFG–Hauptachsen mit dem äußeren Magnetfeld angegeben [KLBDB87] werden:

$$\Delta n = \frac{-n_Q^2}{12n_L} \left\{ 9 \frac{(1-c^2)(9c^2-1)}{4} - 3h \frac{(a^2-b^2)(9c^2+1)}{2} + h^2 \frac{8-12c^2-9(a^2-b^2)^2}{41} \right\}$$

Dieser Zusammenhang eignet sich insbesondere zur Berechnung der Linienverschiebung bei Kenntnis der Eigenvektoren des EFG in den kartesischen Koordinaten der Kristallachsen oder des Goniometerkopfes. Die Berechnung der Linienverschiebung erfolgt dann durch Bildung des Skalarprodukts von Magnetfeldrichtung und Eigenvektoren (ohne trigonometrische Funktionen oder Eulersche Drehmatrizen).

Für axialsymmetrische Feldgradienten hängt die Linienverschiebung nur vom Skalarprodukt von Magnetfeldrichtung und dem zu  $V_{ZZ}$  gehörenden Eigenvektor ab.

### Drehung um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld

Für Drehungen um eine zum Magnetfeld senkrechte Achse ist die Darstellung mit fünf Fourierkomponenten nützlich. Bei der Drehung um die x-Achse des Laborsystems um den Winkel  $\Theta$  transformieren sich die Quadrate der kartesischen Komponenten des Feldgradienten gemäß:

$$\begin{aligned} (V'_{xx} - V'_{yy})^2 &= \left( \begin{array}{l} 18V_{xx}^2 + 4V_{yz}^2 + (V_{zz} - V_{yy})^2 - \\ 24V_{xx} V_{yz} \sin(2q) + 12V_{xx} (V_{zz} - V_{yy}) \cos(2q) \\ - 4V_{yz} (V_{zz} - V_{yy}) \sin(4q) + ((V_{zz} - V_{yy})^2 - 4V_{yz}^2) \cos(4q) \end{array} \right) / 8 \quad (A.4) \\ V'_{xy}{}^2 &= (V_{xy}^2 + V_{xz}^2 + \sin(2q) \{ 2V_{xy} V_{xz} \} + \cos(2q) \{ V_{xy}^2 - V_{xz}^2 \}) / 2 \\ V'_{xz}{}^2 &= (V_{xy}^2 + V_{xz}^2 + \sin(2q) \{ -2V_{xy} V_{xz} \} + \cos(2q) \{ V_{xz}^2 - V_{xy}^2 \}) / 2 \\ V'_{yz}{}^2 &= \left( \begin{array}{l} (V_{zz} - V_{yy})^2 + 4V_{yz}^2 + \\ (4V_{yz} (V_{zz} - V_{yy})) \sin(4q) + (4V_{yz}^2 - (V_{zz} - V_{yy})^2) \cos(4q) \end{array} \right) / 8 \end{aligned}$$

Sortiert man nun die Beiträge zur Linienverschiebung (A.4) nach den trigonometrischen Funktionen so erhält man [LK89]:

$$\Delta n = -n_Q^2 \frac{c_0 + c_2 \cos(2q) + s_2 \sin(2q) + c_4 \cos(4q) + s_4 \sin(4q)}{96 n_L V_{ZZ}^2} \quad (A.5)$$

Für die Drehung um x hängen die Fourierkomponenten also bilinear von den kartesischen EFG-Tensorkomponenten für  $\theta = 0^\circ$  ab.

<sup>26</sup> Cosinus des Winkels = Skalarprodukt von Einheitsvektoren

$$\begin{aligned}
 c_0 &= 16(V_{xy}^2 + V_{xz}^2) + 28V_{yz}^2 - 18V_{xx}^2 + 7D_{yz}^2 & (A.6) \\
 c_2 &= 12V_{xx} D_{yz} - 48(V_{xy}^2 - V_{xz}^2) \\
 s_s &= 24V_{xx} V_{yz} - 96V_{xy} V_{xz} \\
 c_4 &= -9(D_{yz}^2 - 4V_{yz}^2) \\
 s_4 &= -36 D_{yz} V_{yz} & D_{yz} \equiv V_{yy} - V_{zz}
 \end{aligned}$$

Wird das Verbindungselement des Goniometerkopfes (Abb.A.2) so auf dem Verbindungselement montiert, daß die u-Achse parallel zur x-Achse liegt, so können daraus die EFG-Komponenten  $V_{vw}$  und  $D_{vw}$  bestimmt werden. Die analogen Gleichungen gelten für die Drehungen um v und w mit zyklischer Vertauschung der Indizes. Durch Drehung des Kristalls um die u-, v- und w-Achse parallel zur x-Achse können alle Komponenten des EFG-Tensors bestimmt werden.

### Winkelabhängigkeit der Relaxationsraten

Die longitudinalen Relaxationsraten bei einer Drehung um die x-Achse können ebenso in der Fourierkomponentenform geschrieben werden. Man erhält mit (A.4) die Raten bei der Drehung um die x-Achse des Laborsystems als Funktion des Drehwinkels und den Fluktuationsamplituden bei  $\Theta = 0^\circ$ .

$$\begin{aligned}
 W_1 &= \left( \begin{array}{l} (\Delta V_{zz} - \Delta V_{yy})^2 + 4\Delta V_{yz}^2 + 4\Delta V_{xy}^2 + 4\Delta V_{xz}^2 \\ -8\Delta V_{xy}\Delta V_{xz} \sin(2q) \\ +4(\Delta V_{xz}^2 - \Delta V_{xy}^2) \cos(2q) \\ + (4\Delta V_{yz} (\Delta V_{zz} - \Delta V_{yy})) \sin(4q) \\ + (4\Delta V_{yz}^2 - (\Delta V_{zz} - \Delta V_{yy})^2) \cos(4q) \end{array} \right) \frac{C^{Q^2}}{4} j(w) & (A.7) \\
 W_2 &= \left( \begin{array}{l} 16\Delta V_{xy}^2 + 16\Delta V_{xz}^2 + 4\Delta V_{yz}^2 + 18\Delta V_{xx}^2 + (\Delta V_{zz} - \Delta V_{yy})^2 \\ + (32\Delta V_{xy}\Delta V_{xz} - 24\Delta V_{xx}\Delta V_{yz}) \sin(2q) \\ + (12\Delta V_{xx} (\Delta V_{zz} - \Delta V_{yy}) + 16\Delta V_{xy}^2 - 16\Delta V_{xz}^2) \cos(2q) \\ - 4\Delta V_{yz} (\Delta V_{zz} - \Delta V_{yy}) \sin(4q) \\ + ((\Delta V_{zz} - \Delta V_{yy})^2 - 4\Delta V_{yz}^2) \cos(4q) \end{array} \right) \frac{C^{Q^2}}{32} j(2w)
 \end{aligned}$$

Dabei fällt auf, daß die bei  $W_1$  auftretenden Komponenten des EFG auch jeweils bei  $W_2$  als Vorfaktor bei den gleichen trigonometrischen Funktion auftreten; zusätzlich kommen in  $W_2$  Terme proportional zu  $V_{xx}$  bei den Funktionen  $f(2\Theta)$  vor.

## A.4 Bestimmung von EFG aus winkelabhängigen Spektren

Im folgenden werden unter den vielen möglichen und verwendeten nur die besonders effektiven Verfahren zur Bestimmung der EFG aus winkelabhängigen Messungen dokumentiert. Aus den Spektren wurden für jeweils verschiedene Drehachsen die  $n_{mi}$  (Anzahl magnetisch inäquivalenter Einbaulagen) Linienverschiebungen je Winkel bestimmt und aus der Winkelabhängigkeit die EFG ermittelt. Dabei wird der Feldgradient im Achsensystem (Kap.A.1) des Goniometerkopfes (u, v, w) bestimmt. Über die aus Röntgenstreuung, Kristallsymmetrien oder Kristallflächen bekannte Orientierung des Kristalls auf dem

Goniometerkopf wird erst in einem zweiten Schritt der EFG bezüglich der monoklinen Achsen (a, b, c) ermittelt.

### A.4.1 Einachsendedrehung und Symmetrien

Durch Kenntnis der Punktsymmetrie am Kernort kann die Anzahl der nötigen Drehungen minimiert werden. Beispielsweise liegt in der paraelektrischen Phase Rb(1) auf einer zweizähligen Achse (Kap.2.4.1). Eine zweizählige Achse ist automatisch auch eine Hauptachse des EFG. Würde man den Kristall um diese zweizählige Achse senkrecht zum Magnetfeld drehen, so läge irgendwann eine zweite Hauptachse parallel zum Magnetfeld. Wählt man dies als Ausgangsposition, so stimmen Hauptachsensystem und Laborsystem überein, und alle gemischten zweifachen Ableitungen des elektrischen Potentials verschwinden identisch. In (A.6) treten dann nur noch Cosinusfunktionen auf:

$$\begin{aligned} c_{0x} &= 18 V_{xx}^2 + 7 D_{yz}^2 & c_{2x} &= 12 V_{xx} D_{yz} \\ c_{4x} &= -9 D_{yz}^2 & D_{yz} &\equiv V_{yy} - V_{zz} \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Spurlosigkeit des EFG lassen sich dann die Hauptwerte direkt angeben.

Für die Einbaulage von Rb(1) in TRbHS ist dadurch bei Kenntnis der zweizähligen Achse aus der Röntgenstreuung und deren Orientierung parallel zur Drehachse nur eine Drehung zur Bestimmung des EFG notwendig.

### A.4.2 Fourierkomponentenanalyse bei drei Drehachsen

Die hier beschriebene Auswertung ist explizit mit Daten in Kap.A.8 durchgeführt und wurde für die Bestimmung der EFG in der paraelektrischen Phase verwendet. Dabei wird die Parametrisierung über Fourierkomponenten (A.5) benutzt. Der Kristall wird um drei zueinander senkrechte Kristallachsen jeweils senkrecht zum Magnetfeld gedreht.

Zuerst müssen (für jede Drehung bei n magnetisch inäquivalenten Einbaulagen) die  $n_{mi}$  Linien je Winkel  $n_{mi}$  verschiedenen Datensätzen zugeordnet werden, damit diese mit (A.5) angepaßt und die fünf Fourierkomponenten je Drehrichtung und Einbaulage ermittelt werden können<sup>27</sup>.

Aus einer Drehung, beispielsweise um die u-Achse, können aus den Fourierkomponenten direkt die Beträge von  $|V_{vw}|$  und  $|D_{vw}| = |V_{vv} - V_{ww}|$  und das Vorzeichen des Produkts ( $V_{vw} \cdot D_{vw}$ ) bestimmt werden. Durch Drehung des Kristalls um zwei weitere zur ersten Drehachse senkrechte Achsen sind auch die anderen Größen mit zyklisch permutierten Indizes zugänglich. Aus den  $15n_{mi}$  Fourierkoeffizienten können somit die  $3n_{mi}$  Beträge der gemischten Ableitungen des Potentials und die  $3n_{mi}$  Differenzen der Diagonalelemente der EFG eindeutig bestimmt werden.

Die Zuordnung der  $6n_{mi}$  Komponenten des EFG zu den verschiedenen  $n_{mi}$  Einbaulagen muß richtig gewählt werden und geschieht im allgemeinen durch Vergleich der Linienverschiebungen an den Schnittpunkten der Drehungen. Haben die verschiedenen Einbaulagen gerade an den Schnittpunkten ähnliche Linienverschiebungen, so kann (wegen  $D_{xz} + D_{yz} + D_{zx} = 0$ ) über die Spurlosigkeit des Tensors die Zuordnung getroffen werden. Dies ergibt eine zusätzliche Bedingungsgleichung für die Vorzeichen der Komponenten.

Ist die Zuordnung richtig getroffen, so kann durch Kenntnis der sechs Beträge der Komponenten des EFG, der drei Vorzeichen und der Spurlosigkeit der EFG bis auf ein

<sup>27</sup> Im Gegensatz zur Messung an Satelliten legen minimal fünf statt drei Punkte den Kurvenverlauf fest. Bei sehr genauen Messungen kann die Steigung als zusätzliche Information zur Zuordnung der Linien zu den Einbaulagen dienen. Die Zuordnung kann nachträglich kontrolliert werden, indem die getroffene Auswahl je Drehrichtung fouriertransformiert und auf höhere Fourierkoeffizienten untersucht wird [Ha99].

gemeinsames Vorzeichen aller Komponenten vollständig bestimmt werden. Das Vorzeichen ist irrelevant, weil die Komponenten des EFG quadratisch in die Linienverschiebung eingehen.

Vorteilhaft bei dieser Methode ist, daß die Quadrupolkopplung unabhängig von allen Wechselwirkungen die in nur erster Ordnung Störungstheorie beitragen, bestimmt werden kann. Nachteilig ist, daß die Ausgangsposition der Drehung sehr genau definiert sein muß. Das Verfahren eignet sich besonders dann, wenn die verschiedenen Einbaulagen sehr unterschiedliche Winkelabhängigkeiten zeigen und die Startposition gut definiert ist, bzw. aus den Schnittpunkten der Drehrichtungen genau festgelegt werden kann.

### A.4.3 Fit bei Drehung um drei senkrechte Achsen

Das oben beschriebene Verfahren wird undurchführbar, wenn die einzelnen EFG sich wenig unterscheiden und dadurch die Linienverschiebung ähnliche Winkelabhängigkeiten zeigen (s. Abb.6.8). In diesem Fall ist die eindeutige Zuordnung der einzelnen Linien je Winkel zu den  $n_{mi}$  verschiedenen Datensätzen je Drehung ohne zusätzliche Informationen nicht möglich.

Deshalb wurden für die winkelabhängigen Spektren in der antiferroelektrischen Phase (je zwölf Linien Abb.6.10) alle drei Drehrichtungen gleichzeitig angefitet. Jede der drei winkelabhängigen Linienverschiebungen einer Drehachse läßt sich durch jeweils fünf Fourierkomponenten beschreiben (3.17), für die drei Drehachsen wird der EFG demnach durch fünfzehn Parameter beschrieben. Dieser Satz von (zu einem EFG gehörenden) fünfzehn Fourierkomponenten hängt aber nur von den fünf Komponenten des EFG ab. Die Winkelabhängigkeiten der Linienverschiebung der drei Drehachsen sind also stark korreliert.

Dazu wurde der EFG im Achsensystem des Goniometerkopfes variiert und die winkelabhängige Linienverschiebung für die drei Drehrichtungen bestimmt. Die Schwierigkeit besteht darin, daß einer unabhängigen Variablen  $x_j$  (Winkel) nicht nur eine Linienverschiebung  $y_j$ , sondern  $n_{mi}$  Linienverschiebungen  $y_{ji}$  entsprechend der Anzahl magnetisch inäquivalenter Gitterplätze zugeordnet sind. Als Abweichung oder Kostenfunktion wurde das Produkt der  $n_{mi}$  Abweichungen vom Fitwert gewählt.

$$c^{2*} = \sum_{j=0^\circ}^{180^\circ} \left( \prod_{i=1}^{12} (\Delta y_{j,i})^2 \right)^\zeta \quad \Delta y_{j,i} = \begin{cases} y_{j,i} - y_{fit} & |y_{j,i} - y_{fit}| < \Delta y_{max} \\ \Delta y_{max} & |y_{j,i} - y_{fit}| > \Delta y_{max} \end{cases} \quad (A.8)$$

Sobald die Fitkurve für jeden Winkel genau auf einer Linienverschiebung liegt ist  $\chi^{2*} = 0$  unabhängig von den anderen (n-1) Linienverschiebungen. Es wurde zusätzliche eine maximale Differenz  $\Delta y_{max}$  eingeführt, damit nicht mittlere Linienverschiebungen bevorzugt werden. Liegt der Fit weiter als  $\Delta y_{max}$  von den Meßdaten entfernt, so ist die Kostenfunktion von der Änderung der Differenz unabhängig.

Es wurde mit  $\Delta y_{max} = (5-30)$  kHz gearbeitet, was dem typischen mittleren Abstand zweier benachbarter Linienverschiebungen bei 78 K entspricht (s. Abb.6.8). Der Wichtungsexponent wurde zwischen  $0,25 < \zeta < 4$  variiert. Mit einem großen Exponenten wird die Kostenfunktion steiler, der Fit findet leichter ein relatives aber physikalisch nicht sinnvolles Minimum, bei kleinerem Exponent nimmt scheinbar die Zahl der relativen Minima zu. Es erwies sich als günstig, zuerst mit einem kleineren Exponenten zu starten und danach den erhaltenen Fit mit einem größeren Exponenten weiter zu verbessern.

Mit dieser Kostenfunktion wurden die fünf Komponenten des EFG an die Meßdaten angepaßt. Sie hat mindestens  $n_{mi}$  absolute Minima mit  $\chi^{2*} = 0$  für die  $n_{mi}$  verschiedenen magnetisch inäquivalenten Einbaulagen und viele weitere relative Minima. Im Gegensatz zur Analyse mittels der Fourierkomponenten spielen nun weitere Linienverschiebungen wie z.B. anisotrope chemische Verschiebung, Dipolwechselwirkung und Inhomogenitäten des

Magneten eine entscheidende Rolle, insbesondere dann, wenn aus ihnen Linienverschiebungen resultieren, die in der Größenordnung der durch Quadrupolkopplung erzeugten Linienabstände liegen.

Als zusätzliche Fitparameter wurden deshalb

- die Inhomogenität des Magneten (typische Amplitude von 3kHz)

$$+c_1 \cos(\Theta) + s_1 \sin(\Theta)$$

- der Winkel der Startposition in der Größenordnung von  $2^\circ$

$$\Theta \rightarrow \Theta + \Theta_0$$

- und die Larmorfrequenz berücksichtigt,

weil diese für alle Einbaulagen jeweils mit gleichen Werten beitragen. Es zeigte sich, daß der Fit insbesondere auf Variation des Startwinkels sehr empfindlich reagiert. Nach (A.3) und Abb.6.3 entspricht eine Winkelungenauigkeit von  $1^\circ$  einer Linienverschiebung von bis zu 5 kHz.

Als Startwerte für den Fit wurden (für die Bestimmung der EFG in der antiferroelektrischen Phase) die fünf Komponenten des EFG jeweils um bis zu 1 MHz um den Wert oberhalb des Phasenübergangs variiert. Mit diesen Startwerten konnten  $n_{mi}$  verschiedene Feldgradienten ermittelt werden, welche die Meßdaten gut reproduzierten.

### A.4.4 Dreiachsendrehung: Fit mehrerer EFG

Bei dem oben beschriebenen Verfahren stellte sich heraus, daß die apparativen Fitparameter wie Startwinkel, Inhomogenitäten usw. die Ergebnisse entscheidend beeinflussen, aber weder aus den Drehungen in der paraelektrischen Phase (Abb.6.3) genau genug festgestellt werden konnten, noch für verschieden angefittete EFG zu gleichen Werten führten. Ursache hierfür ist vermutlich die zusätzlich auftretende anisotrope chemische Verschiebung, die sich für alle  $n_{mi}$  Einbaulagen unterscheidet.

Aus diesem Grund wurde der Fit (für einen EFG um drei Achsen) erweitert, so daß bis zu vier EFG gleichzeitig angepaßt werden konnten. Pro zusätzlichem EFG erhöht sich dabei die Anzahl der Fitparameter um fünf, die Anzahl der apparativen Parameter bleibt gleich. Dazu mußte die  $\chi^{2*}$ -Funktion derart modifiziert werden, daß nicht ein EFG mehrfach auftreten konnte. Hierfür wurde (A.8) durch die Unterschiede aller Komponenten des EFG geteilt.

$$c'' = \sum_{i=1}^4 c_i^{2*} / \prod_{i,j=1}^4 \sum_{a,b=x,y,z} (V_{ab}^i - V_{ab}^j)^2$$

Die Fitparameter für Magnetfeldinhomogenitäten und Verdrehungswinkel wurden jeweils mit den aus anderen Messungen erhaltenen Werten überprüft und führten bei gleichzeitiger Anpassung von vier EFG nicht mehr zu unphysikalischen Werten.

Es zeigte sich, daß sowohl hier als auch bei den Fits der Pulverspektren (Kap.6.1.4) die richtige Wahl der Fitfunktion entscheidend für das Gelingen ist und der Algorithmus der Parametervariation erst im zweiten Schritt optimiert werden kann und in beiden Fällen zu keiner weiteren Verbesserung der Ergebnisse führte. Die Auswertungen wurden jeweils mit einem Simplexalgorithmus durchgeführt.

## A.5 Einfluß von Magnetfeldinhomogenitäten

Bei 100K war auf Grund des größeren Signals und durch verbesserte apparative Komponenten das Rauschen so weit verringert worden, daß auch die Linienform aufgelöst und vermessen werden konnte (Spektren gleicher Qualität sind für die Rotation bei 78K in Abb.6.10 gezeigt). Im Gegensatz zu Raumtemperatur ist bei doppelt so vielen Winkeln gemessen worden, um die Statistik zu verbessern und den Verlauf im Überlappungsbereich mehrerer Linien leichter verfolgen zu können. Gerade bei Überlappung zweier Linien kann die Linienposition nur mit einem größeren Fehler bestimmt werden, was durch Aufnahme von mehr Datenpunkten ausgeglichen wird.

An den Maxima der Linienverschiebung (beispielsweise Drehung um  $\nu'$  von Rb(1)) erkennt man, daß die Linienverschiebungen nicht genau  $\pi$ -periodisch sind, wie man es für die durch Quadrupolkopplung resultierende Linienverschiebung erwartet. Dieser Effekt kann jedoch aus Magnetfeldinhomogenitäten resultieren. Befindet sich die Probe nicht genau am Ort des maximalen Feldes, so tragen die Inhomogenitäten mit  $2\pi$ -periodischen Termen unter Drehung zur Linienverschiebung bei. Dies ist also unabhängig von den durch Quadrupolkopplung verursachten  $\pi$ - bzw.  $\pi/2$ -periodischen Fourierkomponenten.

Zur Bestimmung der Inhomogenitäten wurde (3.17) um  $2\pi$ -periodische Funktionsbeiträge erweitert und die aus einer Drehung stammenden drei Linienverläufe gleichzeitig gefittet, wobei für alle drei Linien die gleiche Inhomogenität angepaßt wurde. Fits mit und ohne Berücksichtigung der Inhomogenität sind jeweils für die Drehungen bei 100 K eingezeichnet. Die Kurven sind nur an einigen Stellen, insbesondere bei der Drehung um  $\nu'$ , zu unterscheiden. Die aus dem Fit ermittelten Inhomogenitäten betragen für die drei Drehungen jeweils  $2 \pm 1$  kHz.

Dies entspricht den Abmessungen und der Montage des Kristalls auf dem Goniometerkopf (Abb.5.7) einem Hub der Kristallmitte von 1 mm, und den in Abb.A.6 ermittelten Magnetfeldinhomogenitäten von 10 kHz/cm.

Der Einfluß der Inhomogenitäten auf die Linienposition läßt sich auch aus der Linienbreite bestimmen. Die Spektren für die 100K Rotationspattern wurden mit drei Gaußlinien variabler Breite angepaßt. Die Linienbreiten sind in Abb.A.1 exemplarisch für die Drehung um  $\nu'$  aufgetragen. Deutlich erkennbar ist die gleiche Linienbreite aller drei Einbautagen. Abweichungen ergeben sich nur für Linien, die überlappen oder eine große Linienverschiebung besitzen und sind durch die Anpassung bedingt. Die Linienbreite entspricht der Abmessung des Kristalls (Abb.5.7) von 2:7:9 (jeweils in mm) und einer Magnetfeldinhomogenität von ca. 1 kHz/mm (Abb.A.6). Die Linienbreiten bei 100 K und 78 K geben daher lediglich ein Abbild der Kristallform wieder.

Die aus den Inhomogenitäten resultierende Linienverschiebungen sind viel kleiner als die Linienbreite, da hierbei nur der Hub der Kristallmitte eingeht. Dieser beträgt maximal  $\pm 1,5$  mm, respektive 1,5 kHz. Die Verschiebung der Linienposition durch Inhomogenitäten liegt also im Bereich des Fehlers, der durch die Ungenauigkeit in der Winkeleinstellung gegeben ist.

Der Fehler in der Linienposition resultiert insgesamt hauptsächlich aus der Ungenauigkeit in der Winkeleinstellung des Goniometers und beträgt maximal  $\pm 5$  kHz. Dies liegt in der Größenordnung der bei Raumtemperatur bestimmten anisotropen chemischen Verschiebung (Anhang A.8). Der daraus für die Fourierkomponenten und ebenso für die Komponenten des EFG resultierende Fehler (vgl. Kap.6.1.3) liegt im Bereich von 1%.

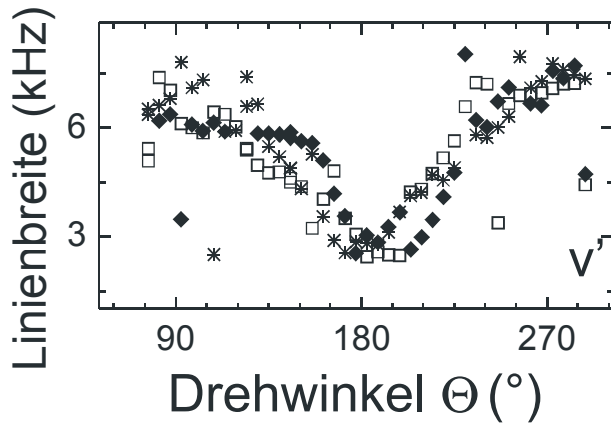


Abb.A.1:

*Winkelabhängige Linienbreite bei 100 K*  
*Die gleiche Winkelabhängigkeit aller Linienbreiten deutet auf Magnetfeldinhomogenitäten als Ursache. Die Extrema geben die Kristallabmessungen von 2 mm und 7 mm wieder.*  
*Symbole und Drehachsen wie in Abb.6.3.*  
*Die stark abweichenden Werte resultieren aus überlappenden Linien oder Linien mit großer Linienverschiebung und entsprechend geringer Anregung.*

## A.6 Apparative Details

Im folgenden werden einzelne Details der benutzten Spektrometer und Auswerteverfahren erläutert. Zum einen, weil die NMR-Spektrometer des Arbeitskreises Eigenbauten sind und in dieser Konfiguration sonst nicht vorkommen, zum anderen, da die in [Hi93] beschriebenen Meßaufbauten indessen verändert und weiterentwickelt wurden und hier dokumentiert werden sollen. Drittens wären die Ergebnisse dieser Arbeit ohne Verbesserung der Empfindlichkeit nicht möglich gewesen. Die dokumentierten Veränderungen resultieren aus dem gemeinsamen Arbeiten und den Diskussionen in der Arbeitsgruppe. Weitere Details sind bei [Hi90, Pa95, Ti94] dokumentiert.

Denn während die Kenntnis der theoretischen NMR-Grundlagen (Kap.3) notwendig zur Interpretation der Meßergebnisse ist, ermöglicht das Verständnis für das Spektrometer eine Abschätzung, ob und in welcher Zeit die angestrebten Messungen durchgeführt werden können und wie groß die Fehler aus den Messungen sind.

Als weiter zu verbessernde apparative Details für Messungen an Einkristallen und Phasenübergängen blieb:

- die Erhöhung der Genauigkeit bei Messung der absoluten Proben temperatur, welche nur auf  $\pm 1$  K bestimmt werden konnte (Kap.A.6.4.4),
- die Lokalisierung der immer häufiger auftretenden Rauschamplituden (Kap.A.6.3.5),
- die Verbesserung der Temperaturkonstanz und Einstellung von Anpassung und Abstimmung des Schwingkreises (Kap.A.6.2),
- die Standardisierung der Charakterisierung von Einkristallen (Kap.5),
- deren genauerer Einbau im Probenkopf für NMR-Messungen mit Winkel Fehlern unter  $1^\circ$ ,
- sowie eine höhere Genauigkeit in der Bestimmung der Orientierung des Kristalls auf dem Goniometerkopf.

### A.6.1 Halterung der Probe

Für die Messungen an  $^{87}\text{Rb}$  wurden vier verschiedene Probenstäbe benutzt.

Anfangs wurde mit dem Probenstab Nr.4 ("Plexiglasprobenstab", weil die Verbindungselemente aus Plexiglas sind) gearbeitet. Für diesen ist eine von K. Hartmann konstruierte Drehvorrichtung vorhanden, bei der die Probe mit  $18^\circ$  pro Spindelumdrehung gedreht werden kann. Damit wurden die ersten winkelabhängigen Messungen durchgeführt. Viele Plexiglas-elemente wurden später ausgetauscht, um die metallischen Elemente besser miteinander verbinden zu können. Zusätzlich wurden alle beweglichen Metallteile im Probenkopf vergoldet, um bei nicht gelöteten Kontakten gute elektrische Leitfähigkeit

sicherzustellen. Es wurden alle nicht zum Schwingkreis gehörenden metallischen Komponenten mit kurzen Verbindungen auf Masse gelegt. Für Temperaturen oberhalb von 350 K ist der Probenstab nicht geeignet, da dann das Plexiglas weich wird. Zudem hatte dieser mit einem Durchmesser von 33 mm eine schlechte Ankopplung an den temperierten Bereich des Kryostaten (87 mm freier Durchmesser).

Um Einstrahlungen zu minimieren, wurde außerdem mit dem Probenstab Nr.7 gemessen, bei dem der gesamte Probenraum durch zwei Metallkapseln vollständig abgeschirmt ist. Weil dieser keinen variablen Kondensator beinhaltet, wurde der Schwingkreis grob mit Festkondensatoren abgestimmt (Abb.A.4d). Ausgehend von den hierbei gemachten Erfahrungen wurde bei allen weiteren Messungen bei sämtlichen verwendeten Probestäben der Bereich des Schwingkreises abgeschirmt.

Für Drehungen um mehrere zueinander senkrechte Achsen war die Drehvorrichtung des Plexiglasprobenstabes nicht ausreichend. Für winkelabhängige Messungen wurde dann ein spezieller Goniometerprobenstab (Nr.10) benutzt (siehe "Goniometerprobenkopf").

Speziell für den großen Kryostaten wurde der Probenstab Nr. 11 mit einem Durchmesser von 82 mm bei den Rubidiummessungen seit 1998 eingesetzt. Durch den großen Durchmesser ist die Ankopplung an den temperierten Bereich des Kryostaten verbessert und durch die größeren Abstände des Schwingkreises von Masse wird die Tendenz zu Überschlägen vermindert. Prinzipiell ließe sich bei diesem Probenstab der Schwingkreis vollständig im abgeschirmten Probenraum variabel abstimmen und anpassen (Abb.A.4g).

#### **A.6.1.1 Goniometerprobenkopf**

Beim Probenstab Nr.10 kann die Probe um eine Achse gedreht werden. Dieser wurde nach Plänen des Arbeitskreises Fujara (Dortmund) gebaut. Er erlaubt ein maximales Probenvolumen von  $\pi \cdot 20 \cdot 10 \cdot 10 \text{ mm}^3$ .

Mit einem speziellen Einsatz (Abb.A.2) lassen sich die Proben um drei zueinander senkrechte Achsen drehen. Der Kristall wird auf dem Verbindungselement (b) aufgeklebt, welches mit einer Schraube auf dem Rotationskörper (a) fixiert wird. Der Rotationskörper ist auf einer Seite in einer Bohrung drehbar gelagert und wird auf der zweiten Seite in ein Zahnrad eingesteckt. Dieser Zahnkranz ist über eine Gewindestange mit dem auf Raumtemperatur liegenden Ende des Probenstabs verbunden und kann dort verdreht werden. Die aufwendigen Bauweise erlaubt maximal einen Füllfaktor von 25%. In der in Abb.5.7 benutzten Montage war der Füllfaktor  $< 5\%$ .

Durch die gewählte Konstruktion läßt sich das Verbindungselement sehr gut definiert um  $90^\circ$  drehen. Der Fehler in der Orthogonalität der Drehachsen liegt unter  $0,1^\circ$ . Im Vergleich zu anderen in der Literatur veröffentlichten Bauweisen [VHLSDBJ98] wird durch Fixierung des Verbindungselements auf dem Rotationskörper eine gute Definition der Drehachse erreicht.

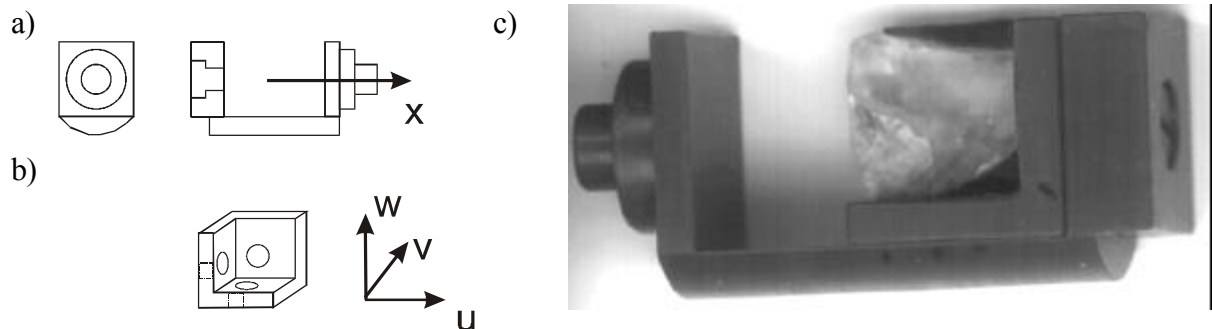


Abb.A.2: Verbindungselement und Drehkörper.

Der Probenkristall wurde auf dem Verbindungselement (b) aufgeklebt, und dieses mit einer Schraube auf dem Rotationskörper (a) befestigt. Alle Teile bestehen aus Vespel und zeigen keine relevante Temperaturexpansion. Die Kantenlänge des Verbindungselements beträgt 10 mm. Rechts (c) ist dies mit dem für die winkelabhängigen Messungen bei 78 K verwendeten Kristall gezeigt.

Der Drehwinkel um die x-Achse läßt sich viel ungenauer bestimmen. Bei 68 Umdrehungen der Rändelschraube am Raumtemperaturende des Probenhalters dreht sich die Probe um ca. 360°. Hier beträgt der Einstellfehler nach einer Drehung  $\pm 0,5^\circ$ . Das Spiel in der Rotationsmechanik beträgt auch bei tiefen Temperaturen weniger als  $0,5^\circ$ . Zusätzlich ist die Orientierung des Kristalls auf dem Goniometerkopf und die Startposition der Drehung zu bestimmen. Der Fehler beträgt hierbei ca.  $2^\circ$ . Die Kristallorientierung kann durch optische Methoden (Kap.4.4), Lauerückstreuaufnahmen und durch die aus NMR ermittelten Symmetrieelemente des Kristalls bestimmt werden. Die Startposition kann nachträglich aus Vergleich der Spektren an den Schnittpunkten der drei zueinander senkrechten Drehungen ermittelt werden.

Die ursprünglich im Probenraum vorhandenen metallischen Bestandteile führten zur Verstimmung des Resonanzkreises bei jeder Drehung. Diese wurden durch Komponenten aus Vespel ersetzt. Das Goniometer ist empfindlich gegenüber kondensierter Feuchtigkeit. Um zu vermeiden, daß es beim folgenden Abkühlen nicht festfriert, wurde es jeweils vor Gebrauch im Kryostaten in trockener Atmosphäre und bei Unterdruck ausgeheizt.

Nachteilig an dem vorgestellten Design ist, daß der Probenstab ausgebaut werden muß, um den Kristall auf eine neue Drehachse zu positionieren. Da der Kristall beim Abkühlen aus der superionischen Phase zerstört wird, kann die superionische Phase nicht mit einem einzigen Kristall vermessen werden, weil der Probenhalter bei Raumtemperatur umzubauen ist.

### A.6.1.2 Befestigung der Kristalle auf dem Probenhalter

Bei den ersten Messungen wurden die Kristalle mittels Wachs oder doppelseitigem Klebeband auf dem Drehkörper befestigt, was speziell bei tiefen Temperaturen sich als nicht dauerhaft erwies. Bei den Messungen mit dem Goniometerprobenkopf wurde bei den letzten Messungen mit handelsüblichem Zweikomponentenkleber (*Uhu – maximale Endfestigkeit*) gearbeitet. Dadurch ist der Probenhalter nur einmal zu verwenden, aber der Kristall ist für alle weiteren Messungen mechanisch stabil und dauerhaft fixiert.

## A.6.2 Modifikation des Kernspinsystems (Sendeleitung)

Die für die Modifikation des Spinsystems notwendigen kurzen Hochfrequenzpulse wurden von einem 66dB bzw. 2 kW Verstärker *AMT-M3445* der Firma *American Microwave Technology* mit einer Anstiegszeit von 250 ns erzeugt. Die TTL-Pulse wurden von einer Pulskarte *MR3020* der Firma *s.m.i.s.* gebildet. Die Variation der Pulslängen kann damit in 100 ns Schritten erfolgen. Diese werden mit einem von G. Hinze gebauten Pulsformer auf

eine Hochfrequenz von typischerweise 30 bis 100 MHz aufmoduliert. Die Frequenz wurde von einem Frequenzgenerator *PTS310* der Firma *PTS* erzeugt. Die Phase kann innerhalb von  $1\mu\text{s}$  mit einer 12 bit-Auflösung gedreht werden. Aus diesem Grund wird kein externer Phasenschieber benötigt [Ti94]. Die Pulse werden in einen Schwingkreis eingekoppelt, der die Wechselspannung in ein hochfrequentes Magnetfeld umwandelt.

### A.6.2.1 Pulslängen

Die Länge eines  $180^\circ$ -Pulses betrug typischerweise  $t_\pi = 3\text{--}4\mu\text{s}$  bei kleinen Spulen mit 8 mm Innendurchmesser und  $t_\pi = 20\mu\text{s}$  bei den 20 mm großen Spulen des Goniometerprobenkopfes. Für einen  $\pi$ -Puls wurde diejenige Pulslänge  $t_\pi = \beta$  benutzt, bei der eine Pulsfolge  $\beta\text{--}\tau_1\text{--}\beta/2\text{--}\tau_2\text{--}\beta$  mit  $\tau_2 > T_2$  für  $\tau_1 \ll T_1$  das Signal maximal invertierte<sup>28</sup>. Die so ermittelte Pulslänge stimmt auch mit der Pulslänge überein, die aus einer  $\beta'\text{--}\beta/2\text{--}\tau_2\text{--}\beta$  Pulsfolge mit variabler erster Pulslänge  $\beta'$  für eine maximale Echoamplitude ermittelt wird. (Vergrößert man nur die Länge des ersten Pulses, so wird die Ausgangsmagnetisierung durch die yz-Ebene gedreht, wobei die Detektion immer mit der gleichen Pulslänge vorgenommen wird<sup>29</sup>.)

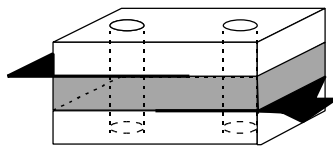
### A.6.2.2 Abschirmung des Probenraums

Bei nahezu allen Messungen, bei denen der Schwingkreis aus Spulen und Kondensatoren im Probenraum bestand, wurde der Probenraum mit einer Abschirmung vollständig umhüllt und diese auf Masse gelegt. Dies reduzierte störende Einstrahlungen z.B. vom Temperatursensor oder vom Kryostaten, der wie eine Antenne wirkt, deutlich.

Der Temperaturmeßwiderstand, der durch einen Strom ausgelesen wird, wurde zusätzlich in einem abgeschlossenen auf Masse gelegten Metallmantel untergebracht.

### A.6.2.3 Kondensatoren

Da zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses die Kondensatoren in den Probenraum verlegt wurden (s.u.), resultierte daraus eine Temperaturabhängigkeit von Abstimmung und Anpassung des Schwingkreises. Deshalb wurden Glimmerkondensatoren eingesetzt, weil die Dielektrizitätskonstante von Glimmer nahezu temperaturunabhängig ist.



*Abb.A.3: Eigenbau Glimmerkondensator.*

*Die Metallplatten (schwarz) sind durch Glimmerplättchen (grau) getrennt und durch zwei Vespelplatten und zwei Vespelstangen eingeklemmt. Die Elektroden sind zur Veranschaulichung bis an den Rand des Kondensators gezeichnet.*

*Abmessungen:  $20 \cdot 10 \cdot 10\text{mm}^3$ , Kapazitäten:  $1\text{--}20\text{pF}$ .*

Die Eigenbauten (Abb.A.3) erwiesen sich als durchschlagsfest und temperaturunabhängig, nehmen jedoch viel Platz in Anspruch. Die mit diesen Kondensatoren gebauten Schwingkreise änderten ihre Resonanzfrequenz beim Abkühlen von Raumtemperatur auf Stickstofftemperatur nur um größenordnungsmäßig 0,1 MHz. Ebenso wurden von der Firma *Jahre* gekaufte Kondensatoren mit minimalen Nennwerten von 3,3 pF eingesetzt. Diese sind zwar von der Bauform her kleiner, haben aber nur eine Durchschlagsfestigkeit von 500V.

Die Eigenbauten sind für kleine Probenräume zu groß, während die kommerziellen Glimmerkondensatoren auf Grund vieler metallischer Kanten zu Überschlügen neigen.

<sup>28</sup> Für große  $\tau_1$ , also vollständig relaxiertes Signal, ergibt sich bei breiten Spektren aus der maximalen Signalintensität eine Pulslänge  $\beta$ , die bis zu 20% größer ist als die mit der Invertierung ermittelte [Vgl. Ma97].

<sup>29</sup> Würden alle Bereiche des Spektrums gleichmäßig angeregt, so würde die Echoamplitude gemäß der Cosinusfunktion von der Pulslänge  $\beta'$  abhängen. Aus der von der Pulslänge abhängigen Dämpfung des Echos kann die Anregungsbreite und die Homogenität des eingestrahlten Magnetfeldes direkt ermittelt werden.

### A.6.2.4 Aufbau der Schwingkreise

Die verwendeten Schwingkreise sind schematisch in Abb.A.4 abgebildet und werden im folgenden beschrieben und verglichen.

Der ursprüngliche Aufbau (Abb.A.4 a/b) bestand mindestens aus einer Spule im Probenraum und zwei Kondensatoren, die sich außerhalb des Kryostaten auf Raumtemperatur befanden. Der Vorteil dieses seriellen Schwingkreises liegt in seiner relativ kleinen Temperaturabhängigkeit sowie seiner leichten Abstimm- und Anpaßbarkeit. Dadurch, daß sich die temperaturabhängigen Komponenten auf konstanter Raumtemperatur befinden, können sehr große Temperaturbereiche mit dem Schwingkreis ohne Nachstimmung durchgemessen werden. Der Nachteil besteht in der Größe des Schwingkreises. Zum einen hat er eine für die Meßfrequenzen typische Antennengröße. Zum anderen beinhaltet er das gesamte Hochfrequenzkabel des Probenstabes. Bei großen Temperaturunterschieden zwischen Probenraum und Labor führt dies zu einem sich ändernden Wellenwiderstand des Kabels entsprechend dem Temperaturgradienten im Probenstab.

Um den Schwingkreis besser gegen Störsignale abzuschirmen, wurde daraufhin Probenstab Nr.7 ohne variablen Kondensator benutzt (Abb.A.4d). Es wurden Festkondensatoren mit Glimmer als Dielektrikum verwendet. Die Resonanzfrequenz und der Blindwiderstand wurde bei Raumtemperatur abgestimmt und angepaßt. Temperaturabhängige Änderungen wurden außerhalb des Probenraumes mit variablen Kondensatoren nachgeregelt [KEN95]. Durch die Abschirmung verringerten sich Störsignale ungefähr um einen Faktor fünf, was die Meßzeit um das zwanzigfache verkürzte.

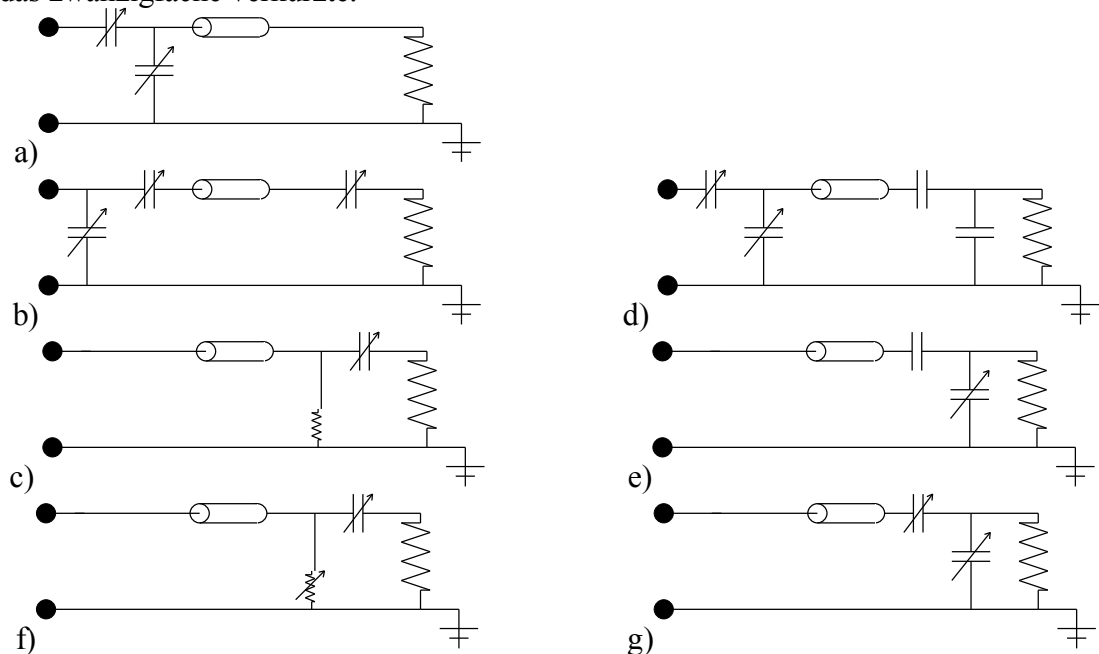


Abb.A.4: Schema der verschiedenen verwendeten Schwingkreisaufbauten.

Das linke Ende des Schwingkreises befindet sich auf Raumtemperatur, das rechte auf der Probenraumtemperatur. Das meist im lange Zuleitungskabel im Probenstab ist als Zylinder gezeichnet. Die serielle Schwingkreise (a, b, c) und die parallelen Schwingkreise (d, e) wurden zur Messung benutzt, die Aufbauten (f-g) mit Abstimmung und Anpassung im Probenraum sind in Vorbereitung.

Desweiteren wurden bei Messungen mit  $N_2$ -Kühlung die Schwingkreise im Probenraum abgestimmt, angepaßt und vollständig abgeschirmt. Dadurch wurden die Schwingkreise kleiner und alle Komponenten hatten die gleiche Temperatur. Außerdem wurden die "Abstimmkästen" (variable Kondensatoren auf Raumtemperatur) [Hi93] herausgenommen, die Schwingkreise lokal abgestimmt und für Sende- und Empfangsleitung die Anordnung von

$\lambda/4$ -Kabeln verwendet [FR81]. Dadurch ist das auftretende Spannungsrauschen nicht mehr durch die Raumtemperatur bestimmt, sondern nimmt mit sinkender Proben­temperatur ab.

Es wurden häufig parallele (d,e) im Gegensatz zu den in der Arbeitsgruppe bevorzugten seriellen (a,b,c) Schwingkreisen benutzt. Während beim parallelen Schwingkreis die Anpassung über einen Kondensator erfolgt, der in der Sendeleitung sitzt, wird beim seriellen Schwingkreis über die Länge eines Kurzschlußdrahtes der Wellenwiderstand auf  $50 \Omega$  angepaßt.

Der Vorteil beim parallelen Schwingkreis (Abb.A.4 rechts) ist, daß temperaturabhängige Änderungen der Anpassung durch einen Zusatzkondensator am Raumtemperaturende des Probenstabes nachgeregelt werden können. Zudem sind die größten Stromstärken im abgeschirmten Probenraum zu finden und fließen nicht, wie im seriellen Schwingkreis, in der Hochfrequenz­zuleitung mit räumlich variierendem Wellenwiderstand. Der Nachteil besteht in der ungenauen Anpaßbarkeit, weil die typischerweise benötigten 1-2 pF großen Kondensatoren nicht handelsüblich erhältlich sind. Demgegenüber kann im seriellen Schwingkreis durch Verkürzen oder Verlängern des Drahtes der Schwingkreis kontinuierlich vor dem Einbau angepaßt werden. Zudem nimmt der Draht weniger Platz in Anspruch als der Anpaßkondensator.

Für Messungen in großen Temperaturbereichen ist ein Schwingkreis mit zwei variablen Kondensatoren gebaut worden (anzustreben wäre einer mit variabler Anpaßspule im Probenraum) (Abb.A.4 f, g), mit dem noch keine Messungen durchgeführt worden sind.

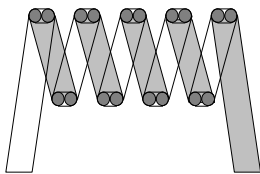
#### A.6.2.5 Güte der Schwingkreise

Die Güte der Schwingkreise konnte mit den in der Arbeitsgruppe vorhandenen Meßgeräten nur näherungsweise nach unten abgeschätzt werden. Die Bandbreite des Schwingkreises (HWHM) war typischerweise größer als 200 kHz. Unterhalb von 20 K nahm die Güte der verwendeten Schwingkreise deutlich zu.

#### A.6.2.6 Spulen des Goniometerkopfes

Für die Messungen mit dem Goniometerprobenkopf wurden Spulen mit 15-20 mm Durchmesser und gleicher Länge benötigt. Der üblicherweise für die Spulen verwendete Draht mit ca. 0,2-1 mm Durchmesser wird bei derartigen Abmessungen schon instabil.

Eine Möglichkeit besteht darin, die Spulen einzugießen. Problematisch ist, daß ein Harz gefunden werden muß, das sowohl für tiefe als auch hohe Temperaturen geeignet ist. Zudem lassen sich eingegossenen Spulen nicht mehr nachträglich verändern.



*Abb.A.5: Aufbau großer Spulen.*

*Diese wurden aus jeweils zwei Drähten, die durch Teflonband zusammengebunden wurden, gewickelt.*

Eine andere Möglichkeit besteht darin, mit Flachbanddraht zu arbeiten. Im Gegensatz zu dickerem runden Draht läßt er sich leicht in seiner dünnen Richtung aber nur schwer in seiner breiten Richtung biegen und gleichzeitig wegen des kleinen Querschnitts noch gut verlöten. Die Steigung der Spule wird bei konstantem Durchmesser durch eine Wicklung schon vorgegeben. Überdies erhöht der Flachbanddraht die Homogenität des erzeugten Magnetfeldes in der Spule. Da die meisten handelsüblichen Flachbanddrähte nicht isoliert sind, erhöht dies die Tendenz zu Überschlügen. Deshalb wurden je zwei der sonst üblichen runden Drähte mit Teflonband umwickelt und zusammengeschnürt. Sie sind dadurch zusätzlich isoliert und haben die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften von Flachbanddraht. Aus diesen wurden dann gemäß Abb.A.5 die Spulen gewickelt.

### A.6.3 Signaldetektion

Die von den Kernspins in der Sendespule induzierte Spannung wurde durch rauscharme *AU1114-BNC* Verstärker der Firma *MITEQ* vorverstärkt. In einem umgebauten Quadraturempfänger der Firma *SMIS* wurde das Hochfrequenzsignal mit der von der PTS-Dekade generierten Hochfrequenz heruntergemischt. Das niederfrequente Signal wurde dann mit einer 8-bit, 2-Kanal AD-Wandlerkarte *T1620* der Firma *IMTEC* mit einer maximalen Abtastrate von 20 MHz aufgenommen und von dem Steuercomputer ausgelesen.

#### A.6.3.1 Phasendrehung und Phasenkorrektur

Auf eine spezielle Phasendrehung am Spektrometer wurde während der Messung verzichtet, weil ein Zeitsignal im Imaginärteil prinzipiell vorhanden ist (3.38). Des Weiteren konnte bei Messungen mit dem Goniometerprobenkopf wegen der großen Spulen und den daraus resultierenden langen Pulsdauern nicht das gesamte Spektrum gleichmäßig angeregt werden. Es wurde zudem sehr oft nicht bei der Larmorfrequenz gemessen, was zusätzlich eine Phasendrehung der Kohärenzen bewirkt.

Die Phasendrehung wurde deshalb im allgemeinen erst hinterher durch geeignete Software durchgeführt (Kap.4.2).

#### A.6.3.2 Signal–Rausch Verhältnis

Neben der Relaxationszeit ist das "Signal–Rausch Verhältnis" (SRV) die zweite zentrale Kenngröße, welche die Dauer des Experiments bestimmt. Da in dieser Arbeit mit selbstgebaute Spektrometern gearbeitet wurde, konnten leicht apparative Modifikationen durchgeführt werden. Apparative Details sind vielfach anderswo beschrieben [z.B. FR81, Ca91, Ha96, Ki96].

Nur im Idealfall ist das Rauschen durch das thermische Spannungsrauschen gegeben, welches von der Temperatur, dem Innenwiderstand des Schwingkreises  $R_i$  und der Breite des Schwingkreises bzw. der Bandbreite der benutzten Filter  $\Delta\nu$  abhängt.

$$U_N = \sqrt{4kTR_i\Delta\nu}$$

Meist trugen Einstrahlungen externer Quellen, Imperfektionen von Pulsen [Ki96] und das Auslesen des Temperaturwiderstandes zu einer zusätzlichen Erhöhung der Rauschamplituden bei. Derartige Einflüsse konnten durch zusätzliche Abschirmungen und ein gut eingestelltes Spektrometer minimiert werden.

Die an den Vorverstärkern anliegende Spannung ist bei optimaler Leistungsanpassung und vollständig mit Probenmaterial gefüllter Spule andererseits gegeben durch [Ki96]

$$U_{Ind} = \sqrt{\frac{\mathbf{m}_0 Q V R_i}{2} \frac{\mathbf{r}_s \hbar^2 \mathbf{w}_L^{5/2} I(I+1)}{3kT B_0}}$$

mit dem Gütefaktor  $Q$  des Schwingkreises und der Kernspindichte  $\rho_s$ . Der Term unter der Wurzel ist dabei durch apparative Komponenten gegeben, während der zweite Anteil durch die Probe definiert wird.

Das Signal–Rausch Verhältnis einer einzelnen Messung ist demnach gegeben durch

$$\frac{U_{Ind}}{U_N} = \sqrt{\frac{\mathbf{m}_0 Q V}{8kT \Delta\nu} \frac{\mathbf{r}_s \hbar^2 \mathbf{w}_L^{5/2} I(I+1)}{3kT B_0}}$$

Durch mehrfache Durchführung der Messung und statistisch unabhängigem Rauschen wächst das SRV mit der Wurzel der Akkumulationen an.

$$\frac{S}{N} = \frac{U_{Ind}}{U_N} \sqrt{n_{akku}} \quad \Rightarrow \quad t_{mess} = n_{akku} t_{rep} = t_{rep} \left( \frac{S U_N}{N U_{Ind}} \right)^2$$

Für ein (für die jeweilige Messung) angestrebtes SRV ist die Meßzeit  $t_{\text{mess}}$  also proportional zum Quadrat des Rauschens und der minimalen Wiederholzeit der Messungen  $t_{\text{rep}}$ . Letztere hängt neben der longitudinalen Relaxationszeit von der Dauer der Temperierung und von nicht automatisierten Meßabläufen ab (letztere begrenzen die Meßzeit durch die nächtlichen Standzeiten).

Eine Verbesserung der Signalgüte um einen Faktor von zwei bis drei kann dadurch wochenlange Messungen auf wenige Tage verkürzen. Das S/N-Verhältnis ist dann ideal, wenn die Meßdauer durch nicht weiter zu verkürzende andere apparative Größen, wie die Dauer der Temperierung, die Rotation der Probe usw. festgelegt wird.

### A.6.3.3 Kernspindichte

Um die erwartete Signalintensität einer neuen Probe abzuschätzen, ist es zweckmäßig, die Kernspindichte mit anderen am Spektrometer vermessenen Substanzen zu vergleichen. Die Deuteronendichte von verschiedenen in der Arbeitsgruppe verwendeten Substanzen ist in Tab.18 exemplarisch berechnet.

	Kristalle	ungeordnete Proben		<sup>2</sup> H - Dichte	
	Volumen Einheitszelle	Dichte	Molekulargewicht	je Molekül bzw. Einheitszelle	Gesamtanzahl
	V	$\rho$	$m_s$	n	$n N_A \rho / m_s$ $n/V$
	(Å) <sup>3</sup>	(kg/m <sup>3</sup> )	kg/mol	Anzahl	Anzahl/mm <sup>3</sup>
<b>schweres Wasser D<sub>2</sub>O</b>		10 <sup>3</sup>	0,018	2	$6,7 \cdot 10^{19}$
<b>Toluol d<sub>3</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CD<sub>3</sub></b>		940	0,1	3	$1,7 \cdot 10^{19}$
<b>K<sub>0.5</sub>(ND<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>I</b>	(7,1) <sup>3</sup>			2	$5,6 \cdot 10^{18}$
<b>Rb<sub>3</sub>D(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	$10,2 \cdot 15,1 \cdot 5,9 \cdot \sin(103^\circ)$			4	$4,5 \cdot 10^{18}$

Tab.18: Deuteronenkonzentration verschiedener Substanzen.

Die Rubidiumkonzentration in TRbHS ist dabei nahezu gleich der Deuteronenkonzentration. Zwar befinden sich in Rb<sub>3</sub>D(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dreimal so viele Rubidiumatome wie Deuteronen. Jedoch kommt das als Sonde genutzte <sup>87</sup>Rb-Isotop nur mit einer natürlichen Häufigkeit von 28% vor. Es gibt also  $4 \cdot 10^{18}$  Sondenmoleküle je Kubikmillimeter. Dies gilt nur für Einkristalle. In Kristallpulvern ist durch die geringere Packungsdichte der Kristallite und die Glaswand die Sondendichte häufig um einen Faktor zwei geringer. Aus (3.37) folgt zusätzlich, daß bei reiner Anregung der Zentrallinie das Signal um einen Faktor fünf kleiner ist, als bei Anregung des gesamten Spektrums<sup>30</sup>. Dadurch wird die Meßzeit bei kleinen Signalintensitäten 25 mal länger.

### A.6.3.4 Akustisches Schwingen

Bei kleinen Signalintensitäten wird an den meisten Spektrometern ein Untergrundsignal festgestellt, das zwar im Spektrum eine Linie ergibt und sich mit geänderter Meßfrequenz verschiebt, jedoch auch ohne Probe und bei unterschiedlichsten Meßfrequenzen vorkommt. Von vielen Arbeitsgruppen [z.B. Ha96, Rö99] wird dies als akustisches Schwingen gedeutet. Die in der Meßspule erzeugten Magnetfelder treten in Wechselwirkung mit dem statischen

<sup>30</sup> Das Meßsignal ist bei kompletter Füllung der Spule (was speziell bei den winkelabhängigen Messungen nie realisiert war) somit noch zwanzig mal größer als bei <sup>31</sup>P-NMR an p<sup>21ras</sup> [Ha96], was an der Auflösungsgrenze für derzeitige Spektrometer liegt.

Magnetfeld, wodurch große Kräfte auftreten, welche die Spule verformen und zu Schwingungen anregen. Dieses Untergrundsignal läßt sich weitgehend unterdrücken, indem vor der Detektionsphase ein Invertierungspuls eingefügt wird, und man das invertierte Signal vom nicht invertierten Signal subtrahiert [Rö99].

### A.6.3.5 Einstrahlungen

Häufigste Ursache zusätzlicher Rauschamplituden war der Temperatursensor. Dieser wird in der Nähe der Probe von einem Lesestrom durchflossen. Er wurde deshalb in einem abgeschlossenen Metallmantel untergebracht, was einen größeren Temperaturgradienten zwischen Sensor und Probe zur Folge haben kann.

Ungeklärt sind die in den letzten Jahren zunehmend auftretenden schmalen Störfrequenzen an verschiedenen Spektrometern. Bei einer Änderung der Meßfrequenz änderte sich die Lage der Einstrahlung im demodulierten Signal willkürlich, meist mit der doppelten Frequenz. Demnach handelt es sich um ein in das Meßfenster hereingemischtes Signal. Diese lassen sich durch Orientierung, als auch durch Erdung des Probenstabes, Quadraturempfängers, Leistungsverstärker usw. beeinflussen. Da die Abmessungen der Spektrometerkomponenten in der Größenordnung der Wellenlänge der Larmorfrequenz liegen, können diese wie Empfangsantennen wirken. Das Abschalten diverser Geräte in den benachbarten Labors trug nicht zur Verbesserung bei. Auch externe Quellen konnten bisher als Ursache nicht ausgemacht werden. Bei den Spektrenmessungen an Einkristallen (Abb.6.10) wurden diese Zusatzlinien im Spektrum ignoriert.

## A.6.4 Die Temperatursteuerung /-messung

Die zur Temperierung benutzten Kryostaten sind wie große Thermoskannen aufgebaut. Gekühlt wurde mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium. Die an einem Probenstab befestigte Probe wird durch die obere Öffnung nahe am Kryostatenbodens plziert, welcher durch verdampfendes Flüssiggas und eine elektrische Heizung temperiert wird. Die Temperatur des Bodens wird im folgenden als Kryostatentemperatur bezeichnet. Sie wird über ein Thermoelement von einem Temperaturkontrollgerät *LakeShore DRC-91CA* ausgelesen, geregelt und stabilisiert. Dabei wird mit bis zu 50 W gegen den Flüssiggasstrom geheizt. Zusätzlich wurde mit dem Temperaturkontrollgerät noch der Widerstand eines Temperatursensors am Probenstab nahe der Probe ausgelesen.

### A.6.4.1 Kryostate

Zur Temperaturregulierung wurde ein Kryostat der Firma *Oxford* verwendet. Diese Spezialanfertigung hat einen für Experimente zugänglichen Innendurchmesser von 87,1 mm. Der anfangs benutzte Kryostat der Firma *MAGNEX* war zum einen nur unter langem Regelaufwand auf eine gewünschte Temperatur einzustellen, weil die Temperaturstabilität ganz empfindlich von der Größe des Flüssiggasstroms abhängig war. Zum anderen konnte bei Kühlung mit flüssigem Helium durch Anlegen eines Unterdrucks von 0,8 bar im Kryostaten (und somit hohem Kühlmittelfluß) nur auf eine Minimaltemperatur von 30 K abgekühlt werden. Der Heliumverbrauch betrug hierbei ca. 10 l/h. Temperaturen von mehr als 450 K waren auch mit einer Heizleistung von 50 W nicht zu erreichen.

Der Kryostat der Firma *Oxford* kann mit weniger als 4 l/h Helium auf 4,5 K abgekühlt werden und war auch bei Änderungen des Flüssiggasstroms problemlos durch die elektrische Heizung zu stabilisieren. Temperaturen bis 500 K können damit einfach erreicht werden. Die Einstellung einer Temperatur dauert typischerweise zwei Stunden.

### A.6.4.2 Temperaturmeßfühler

Zur Messung der Temperatur in der Nähe der Proben wurden oberhalb von 75 K verschiedene Iridiumwiderstände mit einem Widerstandswert bei Raumtemperatur von 100  $\Omega$  bis 1000  $\Omega$

verwendet. Die hochohmigen Widerstände sind genauer, weil zusätzliche Widerstände von Leitungen oder Lötstellen einen geringeren relativen Fehler erzeugen. Bei tiefen Temperaturen unter 75 K wurden Kohle-Glas oder Keramikwiderstände benutzt. Diese zeichnen sich in diesem Bereich durch eine hohe Genauigkeit (Widerstandsänderung pro Temperaturänderung) und eine vernachlässigbare Magnetfeldabhängigkeit aus.

#### **A.6.4.3 Temperaturregelung der Probe**

Die Kryostatentemperatur kann mit den Temperaturkontrollgeräten problemlos über Tage auf weniger als  $\pm 0,05$  K stabilisiert werden. Auf diese Temperatur wird der Flüssiggasstrom, der am Kryostatenboden austritt, an der Probe vorbeizieht und diese wiederum temperiert, erhitzt. Durch einen sich ändernden Flüssiggasstrom – auf Grund eines sinkenden Flüssiggasstandes im Vorratsbehälter – ändert sich die Proben­temperatur bei gleich bleibender Kryostatentemperatur. Deshalb wurde bei langen Messungen jede Stunde die Proben­temperatur mit der Solltemperatur verglichen und die Kryostatentemperatur dementsprechend nachgeregelt.

Eine schnellere Nachregelung ist nicht möglich, weil der Kryostat erst mit mehreren Minuten Verzögerung auf kleine Regeländerungen vom Temperaturkontrollgerät reagiert. Bei zu schnellem Nachregeln schaukelt sich das System auf und wird destabilisiert. Speziell bei 78 K, wo dieses Verfahren für die Tieftemperaturmessungen notwendig war, kann schnelleres Nachregeln dazu führen, daß sich flüssiger Stickstoff im Probenraum sammelt und die Regelung vollständig zusammenbricht. Die Entfernung von flüssigem Stickstoff aus dem Kryostaten und neue Temperierung dauert dann einen Tag.

Ebenso ist ein direktes Regeln der Temperatur mit der Proben­temperatur als Regelgröße mit den vorhandenen Temperaturkontrollgeräten nicht möglich. Durch die geringe Ankopplung der Probe über den Gasfluß an die Temperatur des Kryostaten beträgt die Reaktionszeit der Probe auf kleine Regeländerungen um die 20 Minuten und ist zu träge, als daß dies mit den vorhandenen Temperaturkontrollgeräten bewerkstelligt werden könnte. Ein Vorteil der geringen Ankopplung besteht andererseits darin, daß kleine Temperaturschwankungen am Kryostaten nicht auf die Probe übertragen werden.

#### **A.6.4.4 Temperaturmeßgenauigkeit**

Der relative Temperaturfehler ist, wie z.B. aus Abb.6.24 zu entnehmen, deutlich kleiner als 0,1 K. Hierbei wurde mit großer Präzision beim Abkühlen und Aufheizen die longitudinale Relaxation eines einzelnen Zentralübergangs vermessen.

Der absolute Temperaturfehler ist viel größer und kann vorsichtig abgeschätzt bis zu 2 K betragen. Dazu tragen verschiedene Ursachen bei:

- Bei der anfangs verwendeten Zweipunktmessung treten Leitungswiderstände von 1  $\Omega$  auf. Dies entspricht bei der Siedetemperatur von Stickstoff bei einem Iridium-100  $\Omega$ -Meßfühler einem scheinbaren Temperaturunterschied von 3 K.
- Durch den Abstand von Probe und dem in einer Metallhülle verpackten Temperaturfühler ist prinzipiell ein Temperaturunterschied zu erwarten. Dabei ist die Metallhülle mit dem Probenkopf in thermischen und elektrischen Kontakt, der Probenfühler ist in diesen nur eingesteckt und meist mit Teflon umwickelt und isoliert. Zusätzlich ist der Temperaturfühler häufig durch thermisch gut leitende Kupferdrähte mit einem Stecker auf Raumtemperatur verbunden. Deshalb ist zu erwarten, daß der Temperaturfühler eine zu hohe Temperatur anzeigt.
- Die Umrechnungskurven für das Temperaturmeßgerät waren meistens nur auf 0,1K genau eingegeben.
- Ein Aufheizen der Probe durch die Hochfrequenzpulse ist möglich, konnte bisher aber nicht beobachtet werden.

Eine Eichung des Temperatursensors ist zwar bei flüssigem Stickstoff möglich, weil jedoch die Messungen im gasförmigen Stickstoffstrom durchgeführt werden, kann über den Temperaturgradienten zwischen Probe und Meßfühler keine Aussage gemacht werden. Die absolute Temperaturgenauigkeit wurde aus Messungen mit verschiedenen Aufbauten auf  $\Delta T = \pm 1$  K abgeschätzt.

### A.6.5 Magnetfeld und resultierende Larmorfrequenzen

Die Messungen an  $^2\text{H}$  und  $^{87}\text{Rb}$  wurden hauptsächlich an einem Magneten der Firma *Magnex* mit einer 104,7 mm Raumtemperaturbohrung und einem Maximalfeld von 8,46 T (360 MHz bei  $^1\text{H}$ -NMR), im folgenden als Magnet Nr.4 bezeichnet [vgl. Hi93], durchgeführt. Dieser wurde ausgewählt, da bei dem Wechsel von Deuteronen- auf Rubidiumresonanz durch Variation des Magnetfeldes von 8,45 T auf 3,96 T bei der für Deuteronen erprobten Meßfrequenz von 55 MHz an  $^{87}\text{Rb}$  gemessen werden konnte. Ein zusätzlicher Umbau des Spektrometers war für die ersten Rubidiummessungen aus diesem Grund nicht notwendig. Die meisten Experimente wurden zur Vergrößerung des Meßsignals im folgenden bei einer Larmorfrequenz von 85,7 MHz durchgeführt.

#### Magnetfeldinhomogenitäten

Das Magnetfeld wurde am Druckmagnet (Magnet Nr.4) während der Arbeit mehrfach verändert. Dabei wurde der Magnet niemals neu "geschimmt", also die Homogenität mit den vorhandenen Zusatzspulen nicht optimiert. Die mit einer willkürlich gewählten Resonanzlinie bei 85,7 MHz aufgenommene höhenabhängige Linienposition ist in Abb.A.6 wiedergegeben. Aus der maximalen Steigung ergibt sich für die winkelabhängigen Messungen mit einem Spulendurchmesser von 2 cm eine maximale Inhomogenität von 10 kHz, falls die Probe entlang der Innenseite der Spule bewegt würde.

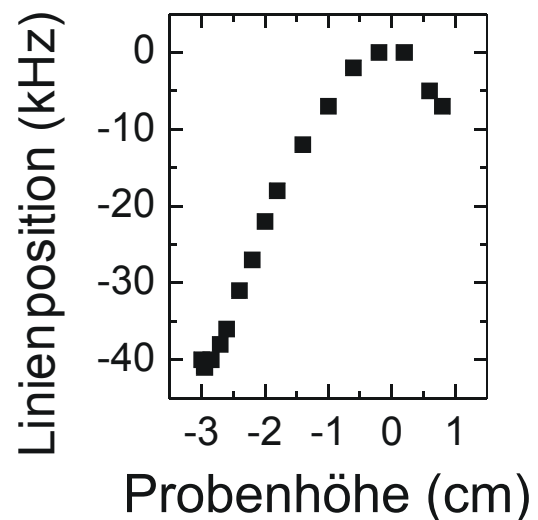


Abb.A.6: Inhomogenität des Magneten gemessen bei 85,7 MHz. Die Linienposition ist bezüglich der maximalen Frequenz angegeben.

### A.6.6 Die Meßablaufsteuerung

Der Meßablauf wurde durch ein von G. Hinze erstelltes Computerprogramm gesteuert [Hi90]. Dieses in C programmierte und auf PCs unter MS-Dos implementierte Programmpaket kommuniziert über IEEE-Bus, Systembus oder serielle Schnittstelle mit den verschiedenen externen Meßgeräten [s. z.B.Ti94]. Vom Benutzer können eigene Meßprogramme geschrieben werden, die vom Steuerprogramm interpretiert und in die entsprechenden Gerätebefehle umgewandelt werden. Damit kann die Abfolge und Phasenlage der Pulse, das Auslesen der Meßsignale und die Temperatursteuerung automatisiert werden. Nicht automatisiert war im benutzten Aufbau die Abstimmung und Anpassung des Spektrometers, die Drehung des Goniometerkopfes und die Änderung von Magnetfeld und Meßfrequenz.

### A.6.7 Implementierung von Auswerteprogrammen

Die Fitroutinen wurden zuerst in *Origin* wegen der leichteren Datenbearbeitung und Darstellung programmiert. Dieses Programm war für die komplexe Fitfunktionen zu langsam.

Im folgenden wurden die Fits mit in "C" erstellten Routinen durchgeführt, wodurch die Berechnungen um zwei Größenordnungen schneller wurden.

Die Fouriertransformationen von FIDs wurden mit Routinen unter *MATLAB* oder *Origin* durchgeführt, bei denen eine Phasenkorrektur bis zur quadratischen Ordnung berücksichtigt wurde. Für Fouriertransformation des gesamten Spektrums wurde *Origin* benutzt. Die erhaltenen Spektren wurden jeweils stichprobenartig mit anderen Programmpaketen überprüft, weil speziell bei *Origin* manchmal gespiegelte oder in der Frequenz verschobene Spektren erzeugt wurden.

Die vom Pulsabstand abhängigen gemessenen Magnetisierungskurven (Abb.6.1) wurden jeweils mit einem in *Origin* erstellten Programm automatisch eingelesen und in mehreren Iterationen angefitet. Die Ergebnisse wurden nach visueller Kontrolle übernommen. Gleichzeitig wurde aus der bei jedem Meßwert aufgenommenen Temperatur die Temperaturschwankung bestimmt.

Die Auswerteroutinen zur Bestimmung der EFG aus den Fourierkomponenten liegen sowohl als Programm in *Mathematika*, als auch als *EXCEL*-Tabelle vor.

## A.7 Charakterisierung der Kristallflächen

Zwar kann bei Kenntnis der Orientierung der  $c^*$ -Achse die restliche Orientierung des Kristalls auf dem Goniometerkopf auch alleine aus den winkelabhängigen Messungen und den daraus folgenden Symmetrieoperationen abgeleitet werden, die Kenntnis der Orientierung der Kristallflächen liefert jedoch eine weitere Kontrollinformation.

Aus den Winkeln zwischen den Kristallflächen können, bei bekannten Gitterparametern, diese identifiziert werden. Ist zudem bekannt, welche Flächen vorzugsweise bei einem Kristall wachsen, so kann dann meist bei einem neuen Kristall auch direkt durch Augenschein die Lage der monoklinen Achsen festgelegt werden.

Die Winkel zwischen den Kristallflächen der für winkelabhängige Messungen verwendeten Kristalle wurden mit einem optischen Zweikreisgoniometer (Kap.4.4) vermessen.

Da beim Zweikreisgoniometer die Kristallfläche über die Polar- und Azimutwinkel jeweils im Bereich von  $0-360^\circ$  gemessen wurden, aber einer der beiden Winkel nur im Bereich von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  definiert ist, läßt sich jede Kristallfläche durch zwei Winkelpaare beschreiben. Die Kristallflächen einer über ein Jahr in normaler Atmosphäre gelagerten Kristalle waren dabei nicht genügend glatt, reflektieren nicht ideal und zeigen unter dem Mikroskop Versetzungen. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurden zwei Meßserien an dem bei Raumtemperatur (Abb.6.3 links) verwendeten Kristall (Abb.5.9) durchgeführt. Die gemessenen Winkel sind in Tab.19 wiedergegeben.

Messung 1:

	G1	G2	K	L
$\alpha_{a1}$	270.3	271.35	38.85	91.4
$\beta_{a1}$	140.5	320.7	277.2	206.15
$\alpha_{b1}$	90.9	89.0	322.4	270.1
$\beta_{b1}$	321.25	139.8	100.2	26.5

Messung 2:

	G1	G2	K	L
$\alpha_{a2}$	86.1	93.6	89.2	40.7
$\beta_{a2}$	267.85	89.8	333.9	53.4
$\alpha_{b2}$	274.1	266.1	271.6	319.2
$\beta_{b2}$	88.1	268.4	153.8	228.1

Tab.19: Polarwinkel der Flächen der in Abb.5.9 skizzierten Probe.  
Der Kristall war beliebig auf der Halterung des Goniometers montiert.

Dadurch, daß beide Winkel jeweils im Bereich von  $0 - 180^\circ$  gemessen wurden ergeben sich doppelt so viele Wertepaare zur Auswertung, was die Statistik verbessert. Zugleich dürfen die zwei Datensätze nicht vermischt werden, weil dies sonst zu falschen Winkeln führt. Daraus ergibt sich die folgende Korrelationstabelle (exemplarisch für die Messung 1 und die Winkel  $\alpha_{a1}$  und  $\beta_{a1}$ ):

	G1a	G2b	La	Ka
G1a		178.1	115.1	61.3
G2b	178.1		66.3	120.4
La	115.1	66.3		81.2
Ka	61.3	120.4	81.2	

Aus allen Messungen folgen die in Kap.5.3.2 angegebenen Winkel von  $65^\circ$ ,  $58^\circ$  und  $76^\circ$ . Diese Winkel müssen nun mit Winkel zwischen Ebenen der gegebenen Raumgruppe identifiziert werden.

Die Kristallebenen werden durch die Millerschen Indizes charakterisiert. Eine Ebene, welche die Gittervektoren bei  $h\vec{a}$ ,  $k\vec{b}$ ,  $l\vec{c}$  schneidet, ist gegeben durch

$$\vec{f} = h\vec{a} + x(h\vec{b} - h\vec{a}) + y(l\vec{c} - h\vec{a}).$$

Der auf der Ebene senkrecht stehende Richtungsvektor ist  $\vec{e}_{hkl} = kl\vec{b} \times \vec{c} + hk\vec{a} \times \vec{b} + hl\vec{c} \times \vec{a}$ .

Daraus ergeben sich für die Kristallparameter aus Kap.5.3 die in Tab.22 gegebenen Winkel zwischen den Ebenen.

Aus den auftretenden Winkeln können die Flächen (33-2), (-221), (001), und (00-1) identifiziert werden. (132) schließt anstelle von (33-2) ebenfalls die korrekten Winkel mit den anderen Kristallflächen ein, liegt aber falsch bezüglich der aus winkelabhängigen Messungen bestimmten monoklinen Winkel.

Einheitszelle		Gittervektoren			Flächenvektoren I			Flächenvektoren II			
a	10,2	a	b	c	a x b	b x c	c x a	a x b	0	0	61,2
b	6	10,2	0	-3,4	0	87,6	0	b x c	87,6	0	20,6
c	15	0	6	0	0	0	149	c x a	0	149	0
$\beta$	103	0	0	14,6	61,2	20,6	0				

							h	0	0	1	0	3	-2	1	2	1
							k	0	0	0	1	3	2	3	-2	-1
							l	1	-1	0	0	-2	1	X	X	1
								0,0	0,0	87,6	0,0	29,2	-43,8	87,6	43,8	87,6
								0,0	0,0	0,0	149,0	49,7	74,5	49,7	-74,5	-149,0
								61,2	-61,2	0,0	0,0	-23,7	50,9	0,0	0,0	81,8
h	k	l														
0	0	1		0,0	0,0	61,2	<b>0</b>	<b>180</b>	<b>90</b>	90	<b>112</b>	<b>59</b>	90	90	65	
0	0	-1		0,0	0,0	-61,2	<b>180</b>	<b>0</b>	<b>90</b>	90	<b>68</b>	<b>121</b>	90	90	115	
1	0	0		87,6	0,0	0,0	90	90	0	90	62	116	30	60	63	
0	1	0		0,0	149,0	0,0	90	90	90	0	37	42	60	150	141	
3	3	-2		29,2	49,7	-23,7	<b>112</b>	<b>68</b>	<b>62</b>	37	<b>0</b>	<b>79</b>	37	117	125	
3	3	X		29,2	49,7	0,0	90	90	60	30	22	65	30	<b>119</b>	<b>116</b>	
-2	2	1		-43,8	74,5	50,9	<b>59</b>	<b>121</b>	<b>116</b>	42	<b>79</b>	<b>0</b>	91	149	124	
-2	2	l		-43,8	74,5	0,0	90	90	120	30	63	31	91	180	155	
-1	1	0		-87,6	149,0	-20,6	97	83	120	31	61	37	91	173	161	
1	-1	0		87,6	-149,0	20,6	83	97	60	149	119	143	89	7	19	
l	-l	X		87,6	-149,0	0,0	90	90	60	150	117	149	89	0	25	
-1	-1	X		-87,6	-149,0	0,0	90	90	120	150	158	115	150	61	64	
-3	-1	0		-29,2	-149,0	-6,9	93	87	101	169	149	132	131	42	49	
1	3	2		87,6	49,7	51,2	63	117	39	64	57	77	27	89	78	
l	3	X		87,6	49,7	0,0	90	90	30	60	37	91	0	89	89	
2	2	X		43,8	74,5	0,0	90	90	60	30	22	65	30	119	116	
2	3	1		43,8	49,7	71,5	43	137	63	59	70	56	50	102	83	
1	-3	3		87,6	-49,7	41,0	68	112	36	117	97	120	62	37	28	
1	-3	-1		87,6	-49,7	-40,6	112	68	36	117	81	152	62	37	56	
-1	-3	-2		-87,6	-49,7	-51,2	117	63	141	116	123	103	153	91	102	
-l	-3	X		-87,6	-49,7	0,0	90	90	150	120	143	89	180	91	91	
-2	2	1		-43,8	74,5	50,9	59	121	116	42	79	0	91	149	124	
-2	2	X		-43,8	74,5	0,0	90	90	120	30	63	31	91	180	155	

Tab.20: Winkel zwischen verschiedenen Gitterebenen für A2/a (Z=4).

Auszug aus einer EXCEL-Tabelle zur Berechnung der Winkel zwischen Flächen einer monoklinen Kristallstruktur. Die beobachteten Winkel sind hervorgehoben. Kursiv und mit X (= 0) sind Flächen gekennzeichnet, die senkrecht auf der ab-Ebene stehen.

## A.8 Auswertung winkelabhängiger Messungen bei 300 K

Im folgenden wird exemplarisch die Auswertung der winkelabhängigen Linienverschiebung mittels Fourierkomponentenanalyse (Kap.A.4.2.2) dargestellt. Im Vergleich mit den winkelabhängigen Messungen bei 78 K und 100 K ist der Fehler in den Meßdaten auf Grund des kleineren Signals und noch nicht optimierter apparativer Details größer. Entsprechend den Ergebnissen aus der Neutronenbeugung von Ichikawa et al. ([GIO98], Kap.2.4.2) sollten dagegen mögliche Abweichungen von einer monoklinen Struktur bei hohen Temperaturen kleiner sein.

### A.8.1 Durchführung der Messung

Der Kristall wurde beliebig aber dauerhaft auf dem Goniometerkopf befestigt. Die Orientierung des Kristalls bezüglich den Achsen des Goniometerkopfes ist schematisch in Abb.5.9 gezeigt. Es wurde das Verbindungselement (Abb.A.2) und somit der Kristall um die drei Achsen  $u$ ,  $v$  und  $w$  gedreht. Die Probe wurde, da keine Temperaturabhängigkeit des EFG erwartet wurde, während der Messung nur auf die Labortemperatur temperiert.

Für jede Orientierung sind im Spektrum drei Linien mit jeweils gleicher Intensität zu sehen (Abb.6.2). Es gibt demnach in der Elementarzelle  $n_{mi} = 3$  magnetisch inäquivalente Einbaulagen mit gleicher Häufigkeit.

Die Berechnung der Spektren geschah, wie in Kap.4.2 beschrieben, durch Erzeugung der Leistungsspektren aus dem gesamten Echo. Diese wurden mit jeweils drei Lorentzlinien gleicher Fläche und gleicher Breite angepaßt. Die aus dem Fit ermittelten Linienpositionen sind in Abb.6.3 aufgetragen.

#### Zuordnung der Peakpositionen

Die  $n_{mi}$  Linienpositionen je Orientierung des Kristalls wurden zu ( $n_{mi}$  Datensätzen für jede der drei Drehungen und je ein Datensatz je Drehung zu)  $n_{mi}$  Datensätzen der inäquivalenten Einbaulagen so zugeordnet, daß

- jede Linienposition genau einem Datensatz zugeordnet wurde,
- die Linienverschiebungen je Drehrichtung  $180^\circ$ -periodisch sind,
- diese mit (3.17) beschreibbar sind, also die Datensätze und auch jede Ableitung maximal zwei relative Maxima und Minima innerhalb von  $180^\circ$  besitzen und
- diese an den Schnittpunkten mit den anderen Drehrichtungen zusammenpassen. Bei Drehung um drei senkrechte Achsen wird jeweils nach  $90^\circ$  der Schnittpunkt mit einer der zwei anderen Drehrichtungen erreicht.

Unterscheiden sich die Winkelabhängigkeiten der Linienverschiebungen wie in Abb.6.3 je Drehung deutlich, so kann leicht die Zuordnung der Linienposition zu  $n_{mi}$  Datensätzen je Drehung geschehen. Es muß dann nur noch die Zuordnung der  $3n_{mi}$  Datensätze für die unterschiedlichen Drehungen zu den inäquivalenten Einbaulagen erfolgen. Wie aus Abb.6.3 ersichtlich war die Orientierung des Kristalls auf dem Goniometerkopf ungünstig gewählt, so daß sich die Linienverschiebungen an den Kreuzungspunkten der Drehungen kaum unterschieden. Speziell bei der Drehung um  $u$  fallen die Linienverschiebungen der Rb(2)-Einbaulagen an den Schnittpunkten mit der  $v$ - bzw.  $w$ -Achse zusammen. Die Zuordnung wurde in diesem speziellen Fall durch die Randbedingungen der Spurlosigkeit des EFG-Tensors ermittelt (s.u.).

#### Fourierkomponentenfit

Aus der Winkelabhängigkeit der Linienverschiebung bei den Drehungen um  $u$ ,  $v$ ,  $w$  wurden für jeden der  $n_{mi} = 3$  magnetisch inäquivalenten Einbaulagen jeweils fünfzehn Fourierkomponenten ( $c_{0i}$ ,  $c_{2i}$ ,  $s_{2i}$ ,  $s_{4i}$ ,  $c_{4i}$   $i = \{u, v, w\}$ ) durch Fit gemäß (3.17) und (A.5)

bestimmt (Tab.21). Im folgenden werden die magnetisch inäquivalenten Einbaulagen bis zu ihrer Zuordnung zu den kristallografischen Gitterplätzen mit A, B und C bezeichnet.

A	u (kHz)	v (kHz)	w (kHz)	B	u (kHz)	v (kHz)	w (kHz)	C	u (kHz)	v (kHz)	w (kHz)
c <sub>0</sub>	85818	85740	85745	c <sub>0</sub>	85776	85741	85741	c <sub>0</sub>	85776	85764	85757
c <sub>2</sub>	2,7	-29,4	24,6	c <sub>2</sub>	-17,1	-9,1	24,1	c <sub>2</sub>	-10,6	-10	21,
c <sub>4</sub>	-0,1	52,6	43,7	c <sub>4</sub>	4,1	12,0	31,2	c <sub>4</sub>	-4,0	-9,6	4,7
s <sub>2</sub>	5,9	5,2	9,8	s <sub>2</sub>	-13,6	19,2	-11,1	s <sub>2</sub>	-16,3	-12,5	-29,3
s <sub>4</sub>	0,1	-15,4	32,6	s <sub>4</sub>	-7,0	-34,6	6,70	s <sub>4</sub>	-3,6	27,6	-19,7

Tab.21 Gemessene Fourierkomponenten bei Raumtemperatur.  
Die drei magnetisch inäquivalenten Einbaulagen sind mit A, B und C bezeichnet.

### A.8.2 EFG-Tensoren im Achsensystem des Goniometerkopfes

Aus den Fourierkomponenten s<sub>4</sub> und c<sub>4</sub> um die drei aufeinander senkrecht stehenden Achsen kann der EFG-Tensor bestimmt werden. Aus den Fourierkomponenten s<sub>4</sub> und c<sub>4</sub> um die u-Achse läßt sich jeweils |V<sub>vw</sub>| und |V<sub>vv</sub>- V<sub>ww</sub>| und das Vorzeichen des Produkts bestimmen (A.6). Wie in Kap.3.2.1 diskutiert trägt zu diesen Koeffizienten alleine die Quadrupolwechselwirkung bei.

Dabei ist die absolute Größe des Feldgradienten und der Komponenten nicht meßbar. Diese treten immer als Produkt mit dem Quadrupolmoment des Kerns auf. Sie werden deshalb im folgenden immer als Vielfaches der Quadrupolkopplung geteilt durch den größten Eigenwert des Feldgradienten angegeben. Die 6n<sub>mi</sub> Beträge der Komponenten der EFG und die relativen Vorzeichen sind in Tab.22 dokumentiert.

A	u (MHz)	v (MHz)	w (MHz)	B	u (MHz)	v (MHz)	w (MHz)	C	u (MHz)	v (MHz)	w (MHz)
ω <sub>Q</sub> V <sub>ij</sub> / V <sub>zz</sub>	0,167	0,503	1,111		0,678	2,106	0,297		1,038	1,677	1,331
ω <sub>Q</sub> (V <sub>ij</sub> -V <sub>ii</sub> ) /  V <sub>zz</sub>	0,092	7,009	6,701		2,355	2,995	5,371		0,793	4,713	3,372
V <sub>ij</sub> (V <sub>ij</sub> -V <sub>ii</sub> ) /  V <sub>ij</sub> (V <sub>ij</sub> -V <sub>ii</sub> )	1	-1	1		-1	1	1		-1	-1	-1

Tab.22 :Beträge und relatives Vorzeichen der Komponenten der Feldgradienten.  
Bei einer Drehung um u ist i = v und j = w. Für die Drehungen um v und w sind die Indizes zyklisch zu vertauschen.

Werden bei der Auswertung rechts- und linksdrehende Koordinatensysteme oder bei der Messung die Drehrichtung verwechselt, so ändern die Fourierkomponenten s<sub>2</sub> und s<sub>4</sub> ihr Vorzeichen. Die Beträge der Komponenten des EFG bleiben die gleichen, das relative Vorzeichen von Diagonal- und Außerdiagonalelement ändert sich. (Dies bemerkt man dann an inkonsistenten Eigenwerten und -vektoren.)

Die Bedingung der Spurlosigkeit des Tensors legt die relativen Vorzeichen der Diagonalelemente bis auf ein Vorzeichen für den gesamten EFG-Tensor fest. Dieses ist jedoch nicht relevant, weil in die Linienverschiebung nur quadratische Terme eingehen (A.6). Wie man für die Einbaulage C erkennt, ergibt sich hier eine besonders große Abweichung von der Spurlosigkeit des Tensors. Diese resultiert aus den in Kap.6.1.1 diskutierten apparativen Fehlern. Die Diagonalelemente wurden entsprechend V<sub>ii</sub> = D<sub>ij</sub> - D<sub>ki</sub> berechnet. Damit ergibt sich automatisch die Spurlosigkeit des Tensors für die weitere Berechnung von Eigenvektoren und Eigenwerten. Die ermittelten Feldgradienten sind in Tab.23 aufgeführt.

A	B	C
$V = \begin{pmatrix} -4,570 & -1,111 & -0,503 \\ -1,111 & 2,203 & -0,167 \\ -0,503 & -0,167 & 2,367 \end{pmatrix}$	$V = \begin{pmatrix} -2,789 & -0,297 & 2,106 \\ -0,297 & 2,576 & -0,678 \\ 2,106 & -0,678 & 0,213 \end{pmatrix}$	$V = \begin{pmatrix} -2,695 & 1,331 & -1,677 \\ 1,331 & 0,860 & 1,038 \\ -1,677 & 1,038 & 1,836 \end{pmatrix}$

Tab.23: Feldgradiententensor im Achsensystem des Goniometerprobenkopfes.

Die Komponenten sind wie in Tab.22 in Einheiten der Quadrupolkopplungskonstante angegeben.

Aus den Tensoren erhält man aus der Lösung der Eigenwertgleichung die Eigenvektoren und Eigenwerte des EFG. Dabei ist jedoch die Wahl der Eigenvektoren nicht eindeutig, weil auch der negative Eigenvektor ebenfalls Eigenvektor ist. Die Eigenvektoren wurden so gewählt, daß die u- bzw. c\*-Komponente der den beiden größten Eigenwerten zugeordneten Eigenvektoren jeweils positiv ist. Die Orientierung des zum kleinsten Eigenwert gehörenden Eigenvektors ergibt sich aus der Bedingung eines Rechtssystems. Die Eigenwerte und das Skalarprodukt aus Eigenvektor und Richtungsvektor der Achsen des Goniometerkopfes sind in Tab.24 zu finden. Dabei stimmen die Eigenwerte von Einbaulage B und C bis auf 2% überein und können deshalb mit den Einbaulagen Rb(2') und Rb(2'') identifiziert werden.

Da die c\*- und die u-Achse übereinstimmen, kann auch die Projektion der Eigenvektoren auf die u-Achse verglichen werden. Diese stimmt besser als 1% überein und bestätigt die Zuordnung der magnetisch inäquivalenten Einbaulagen B und C zur kristallografischen Lage Rb(2).

Rb(1)	2.710	2.083	4.793	Rb(2')	2.750	1.064	3.814	Rb(2'')	2.824	1.036	3.860
	MHz	MHz	MHz		MHz	MHz	MHz		MHz	MHz	MHz
$\hat{e}_v$	.907	.414	.074	$\hat{e}_v$	-.904	.278	.324	$\hat{e}_v$	.376	.808	-.454
$\hat{e}_w$	-.421	.892	.164	$\hat{e}_w$	-.385	-.860	-.336	$\hat{e}_w$	-.907	.421	-.002
$\hat{e}_u$	.002	-.180	.984	$\hat{e}_u$	.185	-.429	.884	$\hat{e}_u$	.189	.412	.891

Tab.24: Eigenwerte und Eigenvektoren im Koordinatensystem des Goniometerkopfes.

Die Eigenvektoren sind bezüglich der Projektion auf die u-, v- und w-Achsen angegeben.

### A.8.3 Larmorfrequenz und anisotrope chemische Verschiebung

Aus dem ermittelten EFG-Tensoren können gemäß (A.6) die Fourierkomponenten berechnet werden, die durch die Quadrupolkopplung hervorgerufen werden. Die berechneten Fourierkomponenten sind in Tab.25, die Differenzen von gemessenen und berechneten in Tab.26 aufgeführt.

Site	u	v	w	Site	u	v	w	Site C	u	v	w
A	(kHz)	(kHz)	(kHz)	B	(kHz)	(kHz)	(kHz)		(kHz)	(kHz)	(kHz)
c <sub>0</sub>	42,7	-33,6	-31,5	c <sub>0</sub>	1,9	-9,3	-34,2	c <sub>0</sub>	2,5	-31,0	-17,0
c <sub>2</sub>	4,6	-29,3	24,7	c <sub>2</sub>	-15,7	-9,1	24,9	c <sub>2</sub>	-9,9	-9,7	19,7
c <sub>4</sub>	-0,1	51,5	44,8	c <sub>4</sub>	4,1	-9,5	31,1	c <sub>4</sub>	-3,7	10,1	6,1
s <sub>2</sub>	4,3	5,4	8,6	s <sub>2</sub>	-12,8	-13,5	-16,5	s <sub>2</sub>	-17,9	20,3	-27,4
s <sub>4</sub>	0,1	-15,3	32,9	s <sub>4</sub>	-7,0	27,7	7,0	s <sub>4</sub>	-4,4	-33,3	-20,7

Tab.25: Durch Quadrupolwechselwirkung hervorgerufene Fourierkomponenten.

$\Delta c_2$	1,9	0,1	0,1		1,3	0,9	0,8		0,7	-0,6	-1,5
$\Delta s_2$	-1,6	0,2	-1,2		0,7	-1,0	-5,4		-1,6	1,1	1,9
$\Delta c_4$	0,0	-1,1	1,1		0,0	0,0	-0,1		0,4	-1,8	1,4
$\Delta s_4$	0,1	0,2	0,3		0,0	0,1	0,0		-0,8	1,3	-1,1

Tab.26: Differenz der Fourierkomponenten aus Tab.25 und Tab.21

Die Größen von  $\Delta c_4$  und  $\Delta s_4$  sind ein Maß für die Größenordnung der Fehler in der Bestimmung der Fourierkomponenten und liegen jeweils in der Größenordnung von 1 kHz. Für Rb(2'') ist der Fehler am größten, was auch schon bei Bestimmung der Spur des EFG-Tensors festgestellt wurde. Dieser systematische Fehler kann nicht aus der schlechten Temperierung der Probe resultieren, weil eine Temperaturabhängigkeit des EFG nur für Rb(1) festgestellt wurde (Abb.6.12).

Aus der Differenz von gemessenen  $c_0$ ,  $c_2$ ,  $s_2$  und für die Quadrupolwechselwirkung ermittelten Werten kann der Tensor der anisotropen chemischen Verschiebung ermittelt werden [BSADFSW95]. Auch aus der anisotropen chemischen Verschiebung kann die lokale Symmetrie ermittelt werden. Wie man obiger Tabelle entnehmen kann, ist die Linienverschiebung aus der anisotropen chemischen Verschiebung kleiner als 5 kHz und speziell für Rb(2'') nur etwas größer als der Fehler in den Komponenten. Darum wurde diese nicht zusätzlich ausgewertet.

Durch die Berechnung von  $c_0$  kann auch die Larmorfrequenz aus der Winkelabhängigkeit berechnet werden. Zum einen ergibt sie sich aus der Differenz von gemessenem und berechnetem  $c_0$ , zum anderen läßt sie sich auch mittels der Linienverschiebung für  $\Theta = 0^\circ$  berechnen. Dies ist in Tab.27 aufgeführt und beträgt für die bei 300 K durchgeführten Messungen 85,774 MHz.

Drehung	Einbau- lage	$c_0$ (kHz)	$c_{0\text{ calc}}$ (kHz)	$c_0 - c_{0\text{ calc}}$ (kHz)	$V_{(\beta=0)}$ (kHz)	$c_2$ (kHz)	$c_4$ (kHz)	$V_{(\beta=0)}$ $-c_{0c}-c_2-c_4$
v	Rb(1)	85745,0	-27,4	<b>-85772,4</b>	85815	24,6	43,7	-85774,1
w	Rb(1)	85740,4	-37,9	<b>-85778,3</b>	85769	-29,4	52,6	-85783,6
u	Rb(1)	85817,0	42,2	<b>-85774,8</b>	85820	4,4	0,04	-85773,4
v	Rb(2')	85756,7	-15,9	<b>-85772,6</b>	85780	21,1	4,7	-85770,1
w	Rb(2')	85741,1	-32,4	<b>-85773,5</b>	85740	-9,1	12,0	-85769,5
u	Rb(2')	85776,8	1,6	<b>-85775,2</b>	85760	-13,6	-4,2	-85776,3
v	Rb(2'')	85741,3	-33,4	<b>-85774,7</b>	85795	24,1	31,1	-85773,1
w	Rb(2'')	85763,6	-10,3	<b>-85773,9</b>	85740	-10,0	-9,6	-85769,9
u	Rb(2'')	85776,8	2,7	<b>-85774,1</b>	85760	-16,7	3,4	-85770,5
				<b>85774,3±1</b>				85773,3±3

Tab.27: Bestimmung der Larmorfrequenz aus den winkelabhängigen Messungen.

### A.8.4 Bestimmung der Eigenvektoren im Kristallachsensystem

Zur Bestimmung der Eigenvektoren bezüglich der monoklinen Achsen muß die Verdrehung von Kristall und Goniometerkopf bekannt sein. Aus Kristallwachstum und Literaturdaten wurde gefolgert, daß die großen Kristallflächen (Abb.5.2) jeweils den (001)-Flächen entsprechen und somit die ab-Ebene bilden (Kap.5.3.2). Die ab-Ebene wurde flach auf der uv-Ebene des Goniometerkopfes aufgeklebt. Die kristalline  $c^*$ -Achse liegt demnach (entsprechend der Unebenheit des Klebefilms) parallel zur u-Achse des Goniometerkopfes. Aus den Winkeln zwischen den vier beobachtbaren Flächen und deren Projektion auf die

ab-Ebene wurde geschlossen, daß die weiteren auftretenden Flächen  $(3\ 3\ \bar{2})$  und  $(\bar{2}\ 2\ 1)$  entsprechen (Kap.A.7).

Um die Orientierung eindeutig zu identifizieren, wären Laue-Rückstreuenaufnahme ideal gewesen. Solch eine Apparatur war zum damaligen Zeitpunkt an der Uni Mainz jedoch nicht zugänglich. Heute kann die Untersuchung nachträglich nicht mehr durchgeführt werden, weil sich der Kristall unter Wirkung von Kondenswasser, Luftfeuchtigkeit und verschiedener Klebstoffe aufgelöst hat. Eine Skizze des Kristalls und die zugeordnete Indizierung der Flächen ist in Abb.5.9 zu erkennen.

Aus der kristallografischen Übereinstimmung der Eigenwerten von Site B und C wurde auf deren kristallografische Äquivalenz und daraus auf Rb(2) geschlossen. Da die Projektionen der entsprechenden Eigenvektoren auf die u-Richtung identisch ist, liegt die u-Achse in der Gleitspiegelebene der monoklinen Struktur, also in der ac-Ebene. Da gefolgert wurde, daß die u-Achse parallel zu  $c^*$  ist, muß eine Drehung um u zusätzliche Spiegelsymmetrien der Rb(2)-Einbaulage hervorbringen. Die durch Drehung von  $113^\circ$  um u bzw.  $c^*$  erhaltenen Eigenvektoren sind in Tab.28 aufgetragen.

Site Rb(1)	2.71 MHz	2.08 MHz	-4.79 MHz	Site Rb(2')	2.75 MHz	1.06 MHz	-3.81 MHz	Site Rb(2'')	-2.82 MHz	-1.04 MHz	3.86 MHz
$\hat{e}_a$	.03	-.98	-.18	$\hat{e}_a$	.71	.68	.18	$\hat{e}_a$	.69	-.70	.18
$\hat{e}_b$	1.00	.03	.004	$\hat{e}_b$	-.68	.59	.43	$\hat{e}_b$	.70	.58	-.42
$\hat{e}_{c^*} = \hat{e}_u$	.002	-.18	.98	$\hat{e}_{c^*} = \hat{e}_u$	.19	-.43	.88	$\hat{e}_{c^*} = \hat{e}_u$	.19	.41	.89

Tab.28: Eigenwerte und Eigenvektoren des EFG im Kristallachsensystem a, b,  $c^*$ .

Es sind jeweils die Projektionen der Eigenvektoren auf die monoklinen Achsen angegeben. Diese wurden durch Drehung um  $113^\circ$  um u aus denen in Tab.24 erhalten.

Die Symmetrieelemente einer monokline Struktur werden, im Rahmen des ermittelten Fehlers von 1 %, gefunden: Die Eigenwerte von Rb(2') und Rb(2'') stimmen überein und die Eigenvektoren gehen durch Spiegelung an der  $ac^*$ -Ebene ineinander über. Für Rb(1) liegt der Eigenwert von 2,71 MHz entlang der zweizähligen b-Achse.

### Bestimmung der Eulerwinkel

Die Richtungs cosinusse bzw. die fünf Komponenten des EFG beinhalten alle notwendige geometrische Information. Insbesondere sind diese für Atome in ionischer Bindung die adäquate Beschreibung, weil in der Regel alle Nachbarn zum Feldgradienten beitragen. Es ist aber (insbesondere bei Kernen in kovalenter Bindung) häufig üblich, die Lage der Eigenvektoren bezüglich der Kristallachsen durch die drei Eulerwinkel  $(\psi\theta\phi)$  anzugeben. Dies wird nun ausgeführt.

Die Eulerwinkel geben im folgenden an, wie der zum größten Eigenwert  $V_{ZZ}$  gehörende Eigenvektor aus der  $c^*$ -Achse, der zum kleinsten aus der b-Achse und der zu  $V_{XX}$  gehörende Eigenvektor aus der a-Achse durch Drehung hervorgeht. Zuerst wird um  $c^*$  um den Winkel  $\phi$  gedreht. Danach folgt eine Drehung  $\theta$  um die gedrehte a-Achse und eine Drehung  $\psi$  um die gedrehte  $c^*$ -Achse.

Aus Vergleich der Eigenvektoren mit der Eulerschen Drehmatrix kann direkt auf die Eulerwinkel geschlossen werden, die das Kristallachsensystem in das Hauptachsensystem des EFGs überführen. Die Eulerdrehmatrix hat für die Drehung um z,  $y'$ ,  $z'$  mit den Winkeln  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  für die Berechnung der Drehwinkel folgende relevanten Einträge:

$$D_{abg} = \begin{pmatrix} g & i & \sin(\mathbf{b})\cos(\mathbf{a}) \\ h & j & \sin(\mathbf{b})\sin(\mathbf{a}) \\ -\sin(\mathbf{b})\cos(\mathbf{g}) & \sin(\mathbf{b})\sin(\mathbf{g}) & \cos(\mathbf{b}) \end{pmatrix}$$

Dabei sind die Einträge g-j, die von mehr als zwei trigonometrischen Funktionen abhängen, für die Berechnung nicht notwendig. Man erkennt direkt, daß die z-Komponente des größten Eigenwertes dem Richtungskosinus der zweiten Drehung entspricht. Zusätzlich hängen alle Komponenten des größten Eigenwertes nur von den ersten beiden Drehungen ab, da bei der dritten Drehung um den Eigenvektor des größten Eigenwertes gedreht wird. Die z-Komponenten der beiden anderen Eigenvektoren sind demgegenüber von der ersten Drehung unabhängig. Durch die oben durchgeführte Wahl der Vorzeichen der Eigenvektoren folgt direkt  $\theta < 90^\circ$ , weil die z-Komponente des größten Eigenwertes positiv gewählt wurde. Da die Spiegelebene in der ac-Ebene liegt, müssen für Rb(2) und Rb(2') die Drehwinkel bis auf das Vorzeichen gleich sein. Aus dem Vergleich der Drehmatrix und Tab.28 ergeben sich die in Tab.29 dokumentierten Eulerwinkel für die drei Einbaulagen.

	Rb(1)	Rb(2')	Rb(2'')
$n_Q$ (MHz)	4.79	3.81	3.81
h	0.13	0.45	0.45
j	0°	67°	-67°
q	10°	28°	27°
y	0°	-113°	115°

*Tab.29: Verdrehung der EFG in Eulerwinkeln. Eulerwinkel, Asymmetrie und Quadrupolkopplung bei T=300K.*

## A.9 EFG bei 78,1K

$v_Q$	Asymmetrie	monoklines Achsenystem			Achsenystem Goniometerkopf		
		$\hat{e}_a$	$\hat{e}_b$	$\hat{e}_{c^*}$	$\hat{e}_x$	$\hat{e}_y$	$\hat{e}_z$
<b>-5,83</b>	0,21	-0,14	-0,10	0,99	-0,11	0,09	0,99
3,53		0,64	-0,77	0,01	-0,44	-0,90	0,03
2,30		0,76	0,63	0,17	0,89	-0,43	0,14
<b>-5,83</b>	0,20	-0,12	0,10	0,99	0,07	0,15	0,99
3,49		0,78	0,62	0,03	0,89	-0,46	0,00
2,34		-0,61	0,78	-0,15	0,46	0,87	-0,17
<b>-5,70</b>	0,27	-0,13	0,00	0,99	-0,02	0,12	0,99
3,63		0,01	-1,00	0,00	-0,91	-0,41	0,03
2,07		-0,99	-0,01	-0,13	-0,41	0,90	-0,12
<b>-5,72</b>	0,27	-0,11	-0,01	0,99	-0,02	0,09	1,00
3,63		0,99	0,01	0,11	0,42	-0,90	0,09
2,09		-0,01	1,00	0,01	0,91	0,42	-0,02
<b>4,20</b>	0,39	-0,13	-0,44	-0,89	-0,49	-0,06	-0,87
-2,92		-0,76	0,62	-0,19	0,24	0,95	-0,20
-1,28		0,63	0,65	-0,42	0,84	-0,31	-0,45
<b>3,93</b>	0,35	0,20	0,47	0,86	0,54	0,01	0,84
-2,65		-0,41	0,84	-0,36	0,59	0,71	-0,38
-1,28		0,89	0,28	-0,36	0,60	-0,70	-0,38
<b>3,83</b>	0,64	0,26	0,42	0,87	0,52	-0,07	0,85
-3,15		-0,80	0,60	-0,05	0,23	0,97	-0,06
-0,68		-0,55	-0,68	0,49	-0,83	0,22	0,52
<b>3,56</b>	0,48	0,35	0,45	0,82	0,58	-0,14	0,80
-2,63		-0,63	0,76	-0,14	0,44	0,89	-0,16
-0,93		-0,69	-0,47	0,55	-0,69	0,44	0,57
<b>4,17</b>	0,37	0,07	-0,44	0,90	-0,34	-0,24	0,91
-2,86		-0,82	-0,54	-0,20	-0,83	0,53	-0,17
-1,30		-0,57	0,72	0,40	0,44	0,81	0,38
<b>3,91</b>	0,38	0,15	-0,47	0,87	-0,34	-0,33	0,88
-2,70		0,47	0,81	0,36	0,94	-0,10	0,33
-1,22		-0,87	0,36	0,34	-0,02	0,94	0,34
<b>3,81</b>	0,65	-0,21	0,44	-0,87	0,29	0,37	-0,88
-3,13		0,86	0,51	0,05	0,82	-0,58	0,02
-0,67		-0,47	0,74	0,49	0,50	0,73	0,47
<b>3,55</b>	0,49	-0,30	0,47	-0,83	0,28	0,47	-0,84
-2,65		0,70	0,70	0,14	0,93	-0,35	0,11
-0,90		-0,65	0,54	0,54	0,25	0,81	0,53

Tab.30: Parameter der EFG bei 78,1K aus Fit entsprechend Kap.A.4.2.2.

Es sind die Hauptwerte und jeweils die Projektionen der Eigenvektoren auf die monoklinen Achsen  $a$ ,  $b$ ,  $c^*$  bzw. auf die Achsen des Goniometerkopfes angegeben.

In Tab.30 sind die Hauptwerte und die Eigenvektoren der EFG aufgetragen, wie sie durch den simultanen Fit von jeweils vier EFG erhalten wurden (Kap.4.2.2). Dabei trägt insbesondere die anisotrope chemische Verschiebung zum systematischen Fehler bei. Wertet man selbige

Daten durch Analyse der Fourierkomponenten aus, so spielt die chemische Verschiebung keine Rolle, dafür haben die apparativen Fehler größeres Gewicht.

In Tab.31 sind die Hauptwerte  $V_{ZZ}$  aufgetragen, wie sie aus dem simultanen Fit von jeweils vier EFG und durch die Analyse Fourierkomponenten, jeweils mit und ohne Berücksichtigung der Magnetfeldinhomogenitäten ermittelt wurden.

	aus Fit	FK-	Analyse	
		mit Inhomogenitäten	ohne Inhomogenitäten	
Rb(1)	5,83	5,85	5,83	$5,84 \pm 0,01$
	5,83	5,82	5,81	$5,82 \pm 0,01$
	5,70	5,69	5,68	$5,69 \pm 0,01$
	5,72	5,77	5,75	$5,75 \pm 0,03$
Rb(2')	4,20	4,18	4,19	$4,19 \pm 0,01$
	3,93	4,00	3,99	$3,97 \pm 0,04$
	3,83	3,82	3,84	$3,83 \pm 0,01$
	3,56	3,59	3,61	$3,59 \pm 0,03$
Rb(2'')	4,17	4,16	4,15	$4,16 \pm 0,01$
	3,91	3,95	3,93	$3,93 \pm 0,02$
	3,81	3,82	3,80	$3,81 \pm 0,01$
	3,55	3,53	3,50	$3,53 \pm 0,03$

Tab.31: Hauptwert  $V_{ZZ}$  (MHz) für verschiedene Einbaulagen und Auswerteverfahren.

Es zeigt sich, daß für alle Auswerteverfahren Rb(2') immer größer als Rb(2'') ist. Der aus der Variation ermittelte Fehler liegt jeweils unter 1%.

## Literaturverzeichnis

- [Ab61], A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, University Press, Oxford (1961).
- [ADBS89], D. Abramic, J. Dolinšek, R. Blinc, L. A. Shuvalov, NMR study of the ferroelastic-to-paraelastic protonic superionic transition in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , Phys. Rev. B **42**, 442-447 (1989).
- [AT61], E. R. Andrew, D. P. Tunstall, Spin-Lattice Relaxation in Imperfect Cubic Crystals and in Non-cubic Crystals, Proc. Phys. Soc. **78**, 1-11 (1961).
- [Ba98], C. Bauer, Kapazitive Meßmethode zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung dünner Polymerfilme am Beispiel von Polystyrol, Diplomarbeit Physik, Universität Mainz (1998).
- [BBR70], G. Bonera, F. Borsa and A. Rigamonti, Nuclear Quadrupole Spin-Lattice Relaxation and Critical Dynamics of Ferroelectric Crystals, Phys. Rev. B **2**, 2784 (1970).
- [BCS93], A. V. Belushkin, C. J. Carlile, L. A. Shuvalov, The diffusion of protons in some hydrogen bonded crystals by neutron scattering, Quasielastic Neutron Scattering 141-150, Proceedings of the Quasielastic Neutron Workshop QENS'93, World Scientific, Singapore, London (1993).
- [BDM99] A. Bussmann-Holder, N. Dalal, K.H. Michel, Polarizability induced cooperative proton ordering, coexistence of order/disorder and displacive dynamics and isotope effects in hydrogen-bonded systems, im Druck bei: J. Phys. Chem. Solids (1999).
- [Be96], M. Benoit, Doktorarbeit, Etude de la glace sous pression par des methodes numeriques ab initio, Universität Paris XI Orsay N° 4489, (1996).
- [BHK86], G. J. Bowden, W. D. Hutchison and J. Khachan, Tensor Operator Formalism for Multiple-Quantum NMR. 2. Spins 3/2, 2, and 5/2 and General I, J. Magn. Reson. **67**, 415-437 (1986).
- [BH87], G. J. Bowden and W. D. Hutchison, Tensor Operator Formalism for Multiple-Quantum NMR. 4. Spin-3/2 Nuclei with an Asymmetry Term in the Quadrupole Hamiltonian, J. Magn. Reson. **72**, 61-74 (1987).
- [BH99], A. Bussmann-Holder, Anharmonicity induced cooperative proton ordering in H-bonded systems Physica B **236-264**, 643-646 (1999) und persönliche Mitteilungen.
- [Bj74] J. L. Bjorkstam, NMR Studies of Collective Atomic Motion Near Ferroelectric Phase Transitions, Advances in Magnetic Resonance **7**, 1-71, edited by J.S. Waugh, Academic Press NY (1974).
- [BKNEP97], J. M. Besson, M. Kobayashi, T. Nakai, S. Endo, Ph. Pruzan, Pressure dependence of Raman linewidth in ices VII and VIII, Phys. Rev. B **55** 11191-11201 (1997) und Zitate.
- [BI79], R. Blinc, Magnetic Resonance Studies of Proton Dynamics in KDP Type Ferroelectrics, in "Magnetic Resonance of Phase Transitions" 247-290, edited by F. Owens, C. Poole, H. Farach, Academic Press, New York (1979).
- [BMP98], M. Benoit, D. Marx, M. Parrinello, The role of quantum effects and ionic defects in high-density ice, Solid State Ionics **125**, 23-29 (1998).
- [BMSLSL95], A. Bohn, R. Melzer, R. Sonntag, R. E. Lechner, G. Schuck, K. Langer, Structural study of the high and low temperature phases of the proton conductor  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , Solid States Ionics **77**, 111-117 (1995).
- [BN99], S. I. Ben-Abraham, A. Nudelman, Antiferromagnetic mean-field model with unusual precritical exponents, Phys. Rev. B **60**, 11887-11890 (1999).
- [BR91], F. Borsa and A. Rigamonti, Comparison of NMR and NQR Studies of Phase Transitions in Disordered and Ordered Crystals, in "Structural Phase Transitions II", Topics in Current Physics **45**, 83-175, Springer-Verlag Berlin (1991).
- [Br94], Bruker Almanac 94, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten (1994).

- [BSADFSW95], R. Blinc, J. Selinger, T. Apih, J. Dolinsek, A. Fuith, W. Schranz, H. Warhanek;  $^{87}\text{Rb}$  NMR of the structural phase transition in  $\text{RbSCN}$ , *Phys. Rev. B.* **52**, 833-840 (1995).
- [Bu99], A. Bussmann-Holder, Anharmonicity induced cooperative proton ordering in H-bonded systems, *Physica B* **263-264** 643-646 (1999).
- [BZ74], R. Blinc, B. Zeks, *Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1974).
- [BZ87], R. Blinc, B. Zeks, Proton Order-Disorder in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Type Ferroelectrics: Slater Theory and Ising Model in a transverse Tunneling Field, *Ferroelectrics* **72**, 193-227 (1987).
- [Ca91], P. T. Callaghan, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy", Clarendon Press, Oxford (1991).
- [Da82], N. S. Dalal, EPR and ENDOR Studies of Slow Dynamics and the Central Peak Phenomenon near Phase Transitions, *Adv. Magn. Reson.* **10**, 119-215 (1982).
- [De91], F. Decker, NMR- und NQR-Untersuchungen am Hochtemperatursupraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Diplomarbeit an der Universität des Saarlandes (1991).
- [De99], F. Decker, Zur Statik und Dynamik inkommensurabler Systeme: Kernresonanz-Untersuchung an  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  und  $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_2$ , Dissertation an der Universität des Saarlandes (1999) und Zitate.
- [DMJLBK98], J. Dolinšek, U. Mikac, J. E. Javoršek, G. Lahajnar, R. Blinc and L. F. Kirpichnikova, Dynamics of protonic conductors  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  studied by NMR, *Phys. Rev. B* **58**, 8445 (1998).
- [Do91], J. Dolinšek, Two-Dimensional NMR Separation of Inhomogeneous from Homogeneous Lineshapes in the Glassy State.  $^{87}\text{Rb}$  in a Proton Glass DRADP, *J. Magn. Reson.* **92**, 312-319 (1991).
- [EKOM83], M. Endo, T. Kaneko, T. Osaka, Y. Maskita, Dielectric Study of the Phase Transition in  $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  and Isotope Effect, *J. Phys. Soc. Japan* **52**, 3829-3832 (1983).
- [EMOZTA99], J. Etrillard, C. Meinel, C. Odin, H. Zimmermann, B. Toudic, J. C. Ameline,  $^{35}\text{Cl}$  NQR and  $^2\text{H}$  NMR analysis of the critical dynamics close to the displacive normal-incommensurate phase transition in an organic crystal, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [FFH85], S. Fortier, M. E. Fraser and R. D. Heyding; 'Structure of Trirubidium Hydrogenbis (Sulfate),  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ '; *Acta Cryst.* **C41**, 1139-1141 (1985).
- [FH93], D. Freude, J. Haase, *Quadrupol Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance, NMR Basic Principles and Progress*, Vol. **29**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1993).
- [FH99], H. Frauenfelder, E. M. Henley, *Teilchen und Kerne*, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien (1999).
- [FIMSI93], M. Fukai, A. Inaba, T. Matuso, H. Suga, M. Ichikawa, A Calorimetric Study of the Deuteration Effect on the Phase Behavior in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  and  $\text{Rb}_3\text{D}_x(\text{SeO}_4)_2$ , II. Heat Capacities at very low Temperatures, *Solid State Commun.* **87**, 939-943 (1993).
- [FLTK91], F. Fillaux, A. Lautié, J. Tomkinson, and G. J. Kearly, Proton transfer dynamics in the hydrogen bond. Inelastic neutron scattering, infrared and Raman spectra of  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , *Chem. Phys.* **154**, 135-144 (1991).
- [FMSI92], M. Fukai, T. Matuso, H. Suga, M. Ichikawa, *Solid State Commun.* **84**, 545 (1992).
- [FR81], E. Fukushima, S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley Publishing Company, London, (1981).
- [Fr98], P. Freude,  $^2\text{H}$ -NMR-Untersuchungen zur Ordnung und Dynamik in Betainphosphat- und Betainphosphit-Einkristallen, Dissertation, Universität Leipzig (1998).

- 
- [GD85], B. C. Gerstein, C. R. Dybowski, *Transient Techniques in NMR of solids*, Academic Press, Orlando (1985).
- [Ge80], K. Gesi, Dielectric Properties and Phase Transitions in  $X_3H(SO_4)_2$  and  $X_3D(SO_4)_2$  Crystals (X: K, Rb), *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 886-889 (1980).
- [Ge92], K. Gesi, Low-Temperature Phase Transitions in  $Rb_3H_{1-x}D_x(XO_4)_2$  (X: S, Se), *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61** 162 (1992).
- [GIO98], T. Gustafsson, M. Ichikawa, I. Olovsson, Studies on the Symmetry of  $Rb_3H(SeO_4)_2$  and  $Rb_3D(SeO_4)_2$ , *J. Kor. Phys. Soc.* **32**, 199-201.a (1998).
- [GK80], W. Gebhardt, U. Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene*, Vieweg, Braunschweig (1980).
- [Ha96], U. Haeberlen, Optimizing Sensitivity in Solid State NMR, Vortragskript im Rahmen des "AMPERE Summer Institutes", *Dynamical Concepts in NMR*, Portoroz (Slowenien), (1996).
- [HH77], P. C. Hohenberg, B. I. Halperin, Theory of dynamic critical phenomena, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435-479 (1977).
- [Hi90], G. Hinze, Diplomarbeit, Mainz (1990).
- [Hi93], G. Hinze,  $^2H$  NMR Untersuchungen am Glasübergang und im Glaszustand von Toluol, Dissertation, Universität Mainz (1993).
- [HK91], D.-Y. Han and H. Kesemeier, Second-Order Quadrupolar Echos in Solids, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 346-349 (1991).
- [HPSWHM95], K. P. Holzer, J. Petersson, D. Schüßler, R. Walisch, U.Häcker, D. Michel, Critical Dynamics above the Incommensurate Phase Transition of  $Rb_2ZnCl_4$  Studied by NMR, *Europhys. Lett.* **31**, 213-218 (1995).
- [Ic78], M. Ichikawa, Phase Transitions in Trirubidium Hydrogen Sulfate  $Rb_3H(SO_4)_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 355-356 (1978).
- [Ic81], M. Ichikawa, Correlation between two isotope effects in hydrogen-bonded crystals: transition temperature and separation of two equilibrium sites, *Chem. Phys. Lett.* **79**, 583-587 (1981).
- [IGO92], M. Ichikawa, T.Gustafsson, I.Olovsson, Structure of  $Rb_3D(SeO_4)_2$  at 25, 110 and 297K, *Acta Cryst.* **C48**, 603-607 (1992).
- [IGO93], M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson, Linear relationship between transition temperature and H-bond distance in  $M_3H(SeO_4)_2$ -type crystals (M=K, Rb, Cs) with 0-dimensional H-bond network, *Solid State Commun.* **87**, 349-353 (1993).
- [IGO94], M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson, Structure and nature of the low-temperature phase transition in  $M_3H(XO_4)_2$ -type crystals with a zero-dimensional H-bond network, *J. Mol. Str.* **321**, 21-33, (1994).
- [ISY98], S. Ikeda, H. Sugimoto, Y. Yamada, Isotope Effects and Fermi Resonance in Hydrogen Bonds: A New Model, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5449-5452 (1998) und Zitate.
- [JS62], F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, Oxford (1962).
- [Ka95], A. Katrusiak, Coupling of displacive and order-disorder transformations in hydrogen-bonded ferroelectrics, *Phys. Rev. B* **51**, 589-592 (1995).
- [KB99], Die Röntgenstreuungsmessungen an den von A. Maiazza gezogenen Kristallen, wurden von K. Kusz und H. Böhm (Mineralogie, Universität Mainz) durchgeführt (1999).
- [KDBSSZ98], O. Kircher, G. Diezemann, R. Böhmer, G. Hinze, K. U. Schug, and H. Sillescu, H. Zimmermann, Decay of single and double quantum coherences in deuterated glassy ortho-terphenyl, *J. Chem. Phys.* **108**, 8550-8556 (1998).
- [KEN95], Y. W. Kim, William L. Earl, and R. E. Norberg, Cryogenic Probe with Low-Loss Transmission Line for Nuclear Magnetic Resonance, *J. Magn. Reson. A*, **116**, 139-144 (1995).
- [Ki00], O. Kircher, Dissertation in Vorbereitung, Universität Mainz.

- [**Ki91**], C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München (1991).
- [**Ki96**], R. Kind, Basic Electronic Concepts in Pulsed NMR Spectroscopy, Vortragsskript im Rahmen des "AMPERE Summer Institutes", Dynamical Concepts in NMR, Portoroz (Slowenien), (1996).
- [**KKY93**], M. Kasahara, P. Kaung, T. Yagi, Raman Scattering study of  $K_3D(SO_4)_2$ , *Ferroelectrics*, **152**, 279-283, (1994).
- [**KKY94**], M. Kasahara, P. Kaung, T. Yagi, Anomaly of the Raman Linewidth of the Internal  $\nu_2$  Mode near the Phase Transition Point of  $K_3H(SO_4)_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** 441 - 444 (1994).
- [**KKY96**], P. Kaung, M. Kasahara, T. Yagi, Study on the Phase Transition of  $K_3D_xH_{1-x}(SO_4)_2$  by the Raman Scattering of the Internal  $\nu_2$  Mode, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1114-1118 (1996).
- [**KLDB87**] R. Kind, O. Liechti, R. Brüscheiler, J. Dolinsek and R. Blinc,  $^{87}Rb$  NMR study of the paraelectric-antiferroelectric phase transition in  $Rb_{0.22}(ND_4)_{0.78}D_2PO_4$ , *Phys. Rev. B* **36**, 13-19 (1987).
- [**Ko68**], K. K. Kobayashi, Dynamical Theory of the Phase Transition in  $KH_2PO_4$ -Type Ferroelectric Crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 497-508 (1968).
- [**KST99**], B. A. Kaufmann, F. Schwabel, U. C. Täuber, Critical dynamics at incommensurate phase transitions and NMR relaxation experiments, *Phys. Rev. B* **59**, 11226-11243 (1998).
- [**KWT96**], E. Kemnitz, C. Werner, S. I. Trojanov, Structural chemistry of alkaline metal hydrogen sulfates. A review of new structural data. Part II. Hydrogen bonding systems, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 581-596 (1996).
- [**LK89**], O. Liechti and R. Kind, NMR-NQR Rotation Patterns of Single Crystals with Quadrupolar Inhomogeneities, *J. Magn. Reson.* **85**, 480-491 (1989).
- [**Ma89**], J. R. C. Van der Maarel, Relaxation of spin 3/2 in a nonzero average electric field gradient, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 288-296 (1989).
- [**Ma97**], P. P. Man, Second-order effects on Hahn echoes in fast-rotating solids at the magic angle, *Phys. Rev. B* **55**, 8406-8424 (1996) und Zitate.
- [**Mar98**], D. Marx, Proton Transfer in ice, in: *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker, World Scientific, Singapore (1998).
- [**MAZDB99**], U. Mikac, D. Arcon, B. Zalar, J. Dolinšek, and R. Blinc, Deuteron NMR and the local symmetry of the H bond in  $Rb_3D(SO_4)_2$ , *Phys. Rev. B* **59**, 11293 (1999).
- [**MH99**], C. Meinel, U. Haebleren, Private Mitteilung und Veröffentlichungen in Vorbereitung (Mai 1999).
- [**MLPK81**], H. E. Müser, G. Luther, J. Petersson, and R. Kuntz, Dielectric Behaviour of Layered Antiferroelectric Squaric Acid in the Microwave Region, *Phys. Stat. Sol. (a)* **61**, 75 (1980).
- [**MISMT94**], T. Mochida, A. Izuoka, T. Sugawara, Y. Moritomo and Tokura, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7971 (1994).
- [**MTNSK93**], Y. Moritomo, Y. Tokura, N. Nagaosa, T. Suzuki and K. Kumagai, Quantum Phase Transition in  $K_3D_{1-x}H_x(SO_4)_2$ , *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2833-2836 (1993).
- [**MTNSK95**], Y. Moritomo, Y. Tokura, N. Nagaosa, T. Suzuki and K. Kumagai, Role of the Proton Tunneling in the Phase Transition of  $K_3D_{1-x}H_x(SO_4)_2$ , *J. Low Temp. Phys.* **99**, 55-70 (1995).
- [**MTHI99**], Y. Matsuo, K. Takahashi, K. Hisada, S. Ikehata, Proton Motion in Paraelastic Phase for  $Rb_3H(SeO_4)_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2965-2968 (1999).

- [MZDSZPB00], U. Mikac, B. Zalar, J. Dolinšek, J. Selinger, V. Zagar, O. Plyushch, and R. Blinc, Proton spin-lattice relaxation and local symmetry of the H bond in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , *Phys. Rev. B* **61**, 197-202 (2000).
- [Ne88], R. J. Nelmes, On the structural evidence for a direct proton tunneling effect in the  $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ -type transition, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, L881-L886 (1988).
- [NK91], Y. Noda, H. Kastani, Possible Origin of the Isotope Effect on the Phase Transition of  $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 13-16 (1991).
- [NKWTG90], Y. Noda, H. Kasatani, Y. Watanabe, H. Terauchi, K. Gesi, Structure Analysis of  $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  at Room Temperature, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 3249 - 3253 (1990).
- [NKWT92], Y. Noda, H. Kasatani, Y. Watanabe, H. Terauchi, Temperature Dependence of Hydrogen Bond Nature in  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 905 - 915 (1992).
- [NTNMK94], Y. Noda, I. Tamura, H. Nakao, R. Matsuo, Y. Kuroiwa, Double q Condensation at V-point on the Phase Transition of  $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1803 - 1807 (1994).
- [NUKKT90], Y. Noda, S. Uchiyama, K. Kafuku, H. Kasatani, H. Terauchi, Structure Analysis and Hydrogen Bond Character of  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 2804 - 2810 (1990).
- [NWKTG91], Y. Noda, Y. Watanabe, H. Kasatani, H. Terauchi and K. Gesi, X-Ray Study of the Phase Transition in  $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 1972-1977 (1991).
- [Pa95], R. Pansky, Spin-Gitter-Relaxation der protonen in teildeuterierten Proben von unterkühltem Toluol, Diplomarbeit Physik, Universität Mainz (1995).
- [Pe99], J. Petersson, persönliche Mitteilung anlässlich [Prag99] und der Tagung "First and Last International Specialized Solid-State-NMR-Colloquium on Single Crystals", Heidelberg (1999).
- [Qi99], F. Qi, Diplomarbeit, Universität Mainz (1999).
- [Ro91], J.H. Ross, Comment on "Second-Order Quadrupolar Echos in Solids" [HK91], *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3199 (1991).
- [Rö99], E. Rössler und Mitarbeiter, Persönliche Mitteilungen, NMR-Arbeitsgruppentreffen, Bacharach (1999).
- [Sa94], J. J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics, Addison-Wesley, New York (1994).
- [Sc87], V. H. Schmidt, Review of Order-Disorder Models for KDP-Family Crystals, *Ferroelectrics* **72**, 157-173 (1987).
- [Sc95], J. F. Scott, Three fundamental problems in ferroelectricity, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1439-1443 (1996).
- [SH90], B. C. Sanctuary, T.K. Halstead, Multipole NMR, in Magnetic and Optical Resonance **15**, Academic Press, New York, (1990).
- [SI40], J. C. Slater, Theory of the Transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , *J. Chem. Phys.* **9**, 16 (1941).
- [SI92], C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", 3<sup>rd</sup> edition 2<sup>nd</sup> printing, Springer-Verlag Berlin (1992).
- [Sp78], H. W. Spiess, "Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation", NMR Basic Principles and Progress, Vol. **15**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1978).
- [SS94], K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, Multidimensional Solid-State NMR and Polymers, Academic Press, London, (1994).
- [ST95], Y. Suwa, S. Tsuneyuki, Variational monte carlo study of isotope effect on hydrogen bonded materials, *Solid State Commun.* **93**, 37-40 (1995).
- [Su98], H. Sugimoto, The Ubbelohde effect in hydrogen-bonded crystalline  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 1237-1246 (1998).
- [Ti94], A. Titze, Aufbau eines Kernspinresonanzspektrometers und  $^2\text{H}$ -NMR-Untersuchungen am Orientierungsglas  $\text{K}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{I}$ , Diplomarbeit Physik, TH Darmstadt (1994).

- [**THB98**], A. Titze, G. Hinze and R. Böhmer, Antiferroelectric phase transition in  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  by  $^{87}\text{Rb}$  NMR, *Phys. Rev. B* **57**, R666-R669 (1998).
- [**TMHB99**], A. Titze, A. Maiazza, G. Hinze and R. Böhmer,  $^{87}\text{Rb}$  NMR spectra of hydrogen-bonded  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  crystals, *Phys. Rev. B* **59**, 11720-11726 (1999).
- [**TB00**], A. Titze, R. Böhmer und Mitarbeiter, Veröffentlichung in Vorbereitung (2000).
- [**TKNY96**], S. Takeda, F. Kondoh, N. Nakamura, K. Yamaguchi, Proton tunneling and local symmetry of the hydrogen bond in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , *Physica B* **226**, 157 (1996).
- [**TM94**], C. Totsuji, T. Matsubara, A simple model for 0-dimensional Hydrogen-Bonding Ferroelectrics and Antiferroelectrics, *Solid State Commun.* **89**, 667 - 681, (1994).
- [**TM98**], C. Totsuji T.Matsubara, Deuteration induced phase transition in hydrogen bond, *Solid State Commun.* **105**, 731-733 (1998).
- [**Via99**], R. Vianden, persönliche Mitteilungen und z.B.: B. Hauer, R. Vianden, J. G. Marques, N. P. Barradas, J. G. Correia, A. A. Melo, J. C. Soares, F. Agulló-López and E. Dieguez, Electric-field gradients at the  $^{111}\text{In}$  and  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  sites in undoped and Mg-doped  $\text{LiNbO}_3$ , *Phys. Rev. B* **51**, 6208-6214 (1999).
- [**VHLSDBJ98**], T. Vosegaard, E. Hald, V. Langer, J. Skov, P. Daugaard, H. Bildsøe, H. J. Jakobsen, Improved Hardware and Software for Single-Crystal NMR Spectroscopy, *J. Magn. Reson.* **135**, 126-132 (1998).
- [**Vo53**], G. M. Volkoff, Second Order Nuclear Quadrupole Effects in Single Crystals, *Can. J. Phys.* **31**, 820-836 (1953) .
- [**Wa91**], R. Walisch, NMR-Untersuchungen am  $^{87}\text{Rb}$ -Kern in den inkommensurablen und kommensurablen Phasen von  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  und  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ , Dissertation Uni-Saarbrücken (1991).
- [**WBBS78**], A. B. Western, A. G. Baker, C. R. Bacon, V. H. Schmidt, Pressure-induced tricritical point in the ferroelectric phase transition of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , *Phys. Rev. B* **17**, 4461-4473 (1978).
- [**WKY99**], J. Watanabe, M. Kasahara, T. Yagi, Phase transition of zero-dimensional hydrogen-bonded crystals by Raman scattering, *Physica B* **263-264** 640-642 (1999).
- [**XT59**], International Tables for X-Ray Crystallography Vol. II, Published for: The International Union of Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham (1959).
- [**Ya94**], Y. Yamada, Dynamical Properties of Protons in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  II.–Isotope Effect on the Ferroelectric Phase Transition–, *J. Phys, Soc. Jpn.* **63**, 3756-3762 (1994).
- [**YI94**], Y. Yamada, S. Ikeda, Dynamical Properties of Protons in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  I.–Proton Self-Trapped State and Its Incoherent Tunneling–, *J. Phys, Soc. Jpn.* **63**, 3691-3703, (1994).

## Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

Tab.1: Statisch kritische Exponenten für verschiedene Wechselwirkungen [GK80].....	5
Tab.2: Beispiele von Kristallen mit Wasserstoffbrücken und Isotopieeffekt.....	9
Tab.3: Koordinationszahlen und Abstände zu Nachbaratomen von Rubidium und Protonen.	14
Tab.4: Parameter des transversalen Isingmodells (2.12) für TMHX [MTNSK95].....	17
Tab.5: Eigenschaften von Atomkernen.....	21
Tab.6: Parameter der unterschiedlichen Kernspinwechselwirkungen [Sp78].....	23
Tab.7: Beitrag zur $^{87}\text{Rb}$ - Linienbreite .....	31
Tab.8: Relaxation der Populationen für verschiedene Anfangsbedingungen. ....	42
Tab.9: Kritischer Exponent $\lambda$ für verschiedene Wechselwirkungen. ....	45
Tab.10: Berechnete Winkel von Kristallflächen.....	64
Tab.11: Eigenwerte und EFG bezüglich der monoklinen Achsen bei Raumtemperatur. ....	69
Tab.12: Eigenwerte und EFG der bezüglich monoklinen Achsen bei 100K. ....	69
Tab.13: Quadrupolkopplung und Asymmetrie der $^{87}\text{Rb}$ -Einbaulagen. ....	77
Tab.14: Feldgradienten und Abweichung vom Mittelwert bezüglich Kristallachsen. ....	79
Tab.15: Aus der Gitterstruktur berechnete Größen von Feldgradient und Asymmetrie.....	86
Tab.16: Fluktuationsamplitude und Zeitskala. ....	92
Tab.17: Fitparameter der Relaxationszeit gemäß (6.1) und Abb.6.23.....	93
Tab.18: Deuteronenkonzentration verschiedener Substanzen.....	136
Tab.19: Polarwinkel der Flächen der in Abb.5.9 skizzierten Probe. ....	141
Tab.20: Winkel zwischen verschiedenen Gitterebenen für $A2/a$ ( $Z=4$ ). ....	142
Tab.21 Gemessene Fourierkomponenten bei Raumtemperatur.....	144
Tab.22 :Beträge und relatives Vorzeichen der Komponenten der Feldgradienten.....	144
Tab.23: Feldgradiententensor im Achsensystem des Goniometerprobenkopfes.....	145
Tab.24: Eigenwerte und Eigenvektoren im Koordinatensystem des Goniometerkopfes.....	145
Tab.25: Durch Quadrupolwechselwirkung hervorgerufene Fourierkomponenten.....	145
Tab.26: Differenz der Fourierkomponenten aus Tab.25 und Tab.21 .....	146
Tab.27: Bestimmung der Larmorfrequenz aus den winkelabhängigen Messungen. ....	146
Tab.28: Eigenwerte und Eigenvektoren des EFG im Kristallachsensystem $a, b, c^*$ . ....	147
Tab.29: Verdrehung der EFG in Eulerwinkeln.....	148
Tab.30: Parameter der EFG bei 78,1K aus Fit entsprechend Kap.A.4.2.2.....	149
Tab.31: Hauptwert $V_{ZZ}$ (MHz) für verschiedene Einbaulagen und Auswerteverfahren. ....	150
Abb.2.1: Spektraldichten am Phasenübergang.....	8
Abb.2.2: Protonenverteilung in der Wasserstoffbrücke [BMP98] .....	12
Abb.2.3: Frequenz von Tunnelmode und weicher Gitterschwingung. ....	13
Abb.2.4: Struktur von TRbHS nach [NKWT91].....	14
Abb.3.1: Spektren und Termschema für Kerne mit $I=3/2$ .....	26
Abb.3.2: Pulverspektren der in zweiter Ordnung verschobenen Zentrallinie. ....	29
Abb.3.3: Linienformänderung durch statische Quadrupolwechselwirkung.....	38
Abb.3.4: Magnetisierungsaustausch durch Spindiffusion (gestrichelt). ....	47
Abb.4.1: Vergleich der Fouriertransformierten unterschiedlicher Zeitsignale [Ca91].....	52
Abb.4.2: Gedehnt exponentielle Anpassung einer biexponentiellen Kurve.....	54
Abb.4.3: Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit einzelner Linien.....	55
Abb.4.4: Schematischer Aufbau des optischen Zweikreisgoniometers. ....	56
Abb.5.1: Foto vom größten vorhandenen Kristall ( $x = 0,65$ ).....	59
Abb.5.2: Aufnahme von typischen Kristallen. ....	59

Abb.5.3: Inverse Streulichtmikroskopieaufnahme eines Pulvers. ....	59
Abb.5.4: (rechts) Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r$ , T) .....	60
Abb.5.5: Phasendiagramm von TRbHS [Ge92].....	60
Abb.5.6: Röntgenstreuenaufnahmen parallel zur c- und b-Achse ( $x=1$ ) [KB99]. ....	61
Abb.5.7: Kristalleinbau im Goniometerkopf bei Drehungen um $v'$ , $w'$ und $u'$ . ....	62
Abb.5.8: Länge der Kristallachsen und monokliner Winkel von $Rb_3D(SO_4)_2$ [KB99]. ....	63
Abb.5.9: Skizze des in Abb.6.3 bei Raumtemperatur verwendeten Kristalls.....	64
Abb.5.10: Wachstum der Kristallflächen in der ab-Ebene. ....	64
Abb.6.1: Echos und zugehörige Spektren.....	65
Abb.6.2: Orientierungsabhängige Spektren bei Raumtemperatur ( $x=1$ ).....	66
Abb.6.3: Winkelabhängige Linienverschiebung bei 300 K und 100 K. ....	68
Abb.6.4: Schematische Darstellung der Kristallstruktur und der EFG. ....	69
Abb.6.5: Temperaturabhängige Linienverschiebung von 50-300K.....	71
Abb.6.6: Spektren am Phasenübergang.....	73
Abb.6.7: Normierte Linienaufspaltung in der antiferroelektrischen Phase. ....	73
Abb.6.8: Winkelabhängige Linienpositionen bei 78,1 K. ....	76
Abb.6.9: Projektion der EFG entlang der b-, a, c*-Achse.....	77
Abb.6.10: Winkelabhängige Spektren bei $T = 78,1$ K. ....	78
Abb.6.11: Spektrum eines protonierten Pulvers bei 99 K. ....	82
Abb.6.12: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplung.....	82
Abb.6.13: Spektren protonierter Pulver.....	82
Abb.6.14: Spektrum eines deuterierten Pulvers bei 78K. ....	83
Abb.6.15: Pulverspektren am antiferroelektrischen Phasenübergang.....	83
Abb.6.16: Quadrupolkopplung und Asymmetrie aus Fits in Abb.6.15.....	83
Abb.6.17: Pulverspektren .....	85
Abb.6.18: Spektren am superionischen Phasenübergang beim Aufwärmen und Abkühlen. ...	87
Abb.6.19: Longitudinale Relaxation in TMHS.....	88
Abb.6.20: Verhältnis der Relaxationszeiten von $^2H$ und $^{87}Rb$ .....	89
Abb.6.21: Temperaturabhängige longitudinale $^{87}Rb$ -Relaxationszeit. ....	90
Abb.6.22: Relaxationszeit am superionischen Phasenübergang.....	91
Abb.6.23: $T_1$ an den Phasenübergängen für verschiedene Deuterierungsgrade. ....	93
Abb.6.24: Kritische Abnahme der Relaxationszeiten am Phasenübergang.....	94
Abb.6.25: Verteilung von Relaxationszeiten am Phasenübergang von Kristallpulvern. ....	95
Abb.6.26: Longitudinale Relaxation der Rb(2) Einbaulage bei 83,25 K. ....	97
Abb.6.27: Selektiv gemessene Relaxationsraten am Phasenübergang.....	99
Abb.6.28: Temperatur- und einbaulagenabhängige Relaxationszeiten. ....	101
Abb.6.29: Winkelabhängige Spektren im Minimum der Relaxationszeit bei $T = 83,25$ K. ...	101
Abb.6.30: Winkel- und einbaulagenabhängige Relaxationszeiten bei $T = 83,25$ K. ....	101
Abb.6.31: Transversale Relaxationszeit eines volldeuterierten Einkristalls. ....	104
Abb.6.32: Linienbreite und transversale Relaxationszeit am Phasenübergang .....	104
Abb.6.33: Linienbreite am Phasenübergang.....	105
Abb.6.34: Aufspaltung und Linienformänderung am Phasenübergang. ....	106
Abb.6.35: Form und Linienbreite einer selektiv gemessenen Linie oberhalb $T_N$ .....	106
Abb.A.1: Winkelabhängige Linienbreite bei 100 K .....	129
Abb.A.2: Verbindungselement und Drehkörper.....	131
Abb.A.3: Eigenbau Glimmerkondensator. ....	132
Abb.A.4: Schema der verschiedenen verwendeten Schwingkreisbauten.....	133
Abb.A.5: Aufbau großer Spulen. ....	134
Abb.A.6: Inhomogenität des Magneten.....	139

## Danksagung

Keine Arbeit ist das Werk nur eines einzelnen. Ich möchte an dieser Stelle meinen Dank all denen ausdrücken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

An erster Stelle bin ich Roland Böhmer nicht nur für die Idee zu und die Diskussionen während allen Stadien dieser Arbeit dankbar, sondern besonders auch für die lange, immer sehr gute und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Durch Prof. Dr. H. Sillescu Wirken im Hintergrund ist diese Arbeit erst möglich geworden. Das gute wissenschaftlich Umfeld, die Freiheiten, die er seinen Mitarbeitern gewährt, das gleichzeitig für Probleme immer offene Ohr, die Anregungen zur Arbeit und insbesondere die im wissenschaftlichen Umfeld haben die Doktorarbeit zu einer angenehmen und interessanten Zeit werden lassen.

Ohne die Präparierkunst von Herrn Maiazza (TH-Darmstadt) wären sowohl die Einkristalluntersuchungen als auch die Bestimmung des kritischen Verhaltens nicht möglich gewesen. Er hat einen besonders großen Anteil an den Resultaten dieser Arbeit. Molto Grazie.

Gerald Hinze danke ich für all das, was er an wissenschaftlichen und instrumentellen Werkzeugen für die Arbeitsgruppe so nebenher und "selbstverständlich" geschaffen hat und für die schnelle Hilfe bei allen auftretenden apparativen Problemen.

Häufig konnte ich auch erfahren, wie groß die Hilfsbereitschaft in der wissenschaftlichen Gemeinschaft ist. Spezieller Dank gilt all jenen, die mir den Umgang mit und deren Untersuchungsmethoden für Kristalle näher brachten bzw. Messungen und Simulationen für mich durchführten. Insbesondere waren dies Frau U. Kolb (Chemie, Mainz), die Arbeitsgruppe von und speziell U. Haebleren (MPI Medizinische Forschung, Heidelberg), D. Schollmeier (Chemie, Mainz), R. Vianden (Kernphysik, Bonn) und den Arbeitsgruppen von H. Böhm und R. Trettin (Geowissenschaften, Mainz).

Den wirklich guten Geistern der Arbeitsgruppe, Anne Dörk und Kurt Hartmann, danke ich für ihr unermüdliches Engagement und speziell Anne für die Studentenfütterung jeden Freitag. Ihr Tee war immer doppelt gut fürs Herz. Manfred Winterlich und Oliver Kircher bin ich dankbar für die gute Zusammenarbeit und die vielen Hilfen bei der Weiterentwicklung von Meßaufbauten und Versorgungseinrichtungen. Ohne den großen Einsatz und die alltägliche Geduld von Carsten Pies und Thilo Jahr wäre das Arbeiten mit den Computern sehr viel problematischer, langwieriger und freudloser gewesen.

Aber auch allen anderen nicht speziell genannten Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich für die vielen Diskussionen und das insgesamt sehr gute Arbeitsklima danken.

Fast zum Schluß möchte ich all jenen danken, die mir am Ende meiner Doktorarbeit besonders dabei behilflich waren, die sprachliche Darstellung der Arbeit zu verbessern. An erster Stelle war dies der Astrophysiker Ralf Kleiber bei seinen Versuch, sich in die Niederungen von nonstellarem und nicht fusionierendem Wasserstoff hinab und durch das sprachliche Dickicht zu kämpfen. Ganz besonderen Dank auch für die Hilfe von Gregor Diezemann, die theoretischen Begriffe zu präzisieren, und von Thorsten Scherer, die Arbeit bezüglich Rechtschreibung, Form und Ausdruck nachzulesen. Auch die Durchsicht mehrerer Kapitel von Oliver Kircher, Axel Döß und Ilja Weber hat mir viel genutzt.

Meinen Freunden und meiner Familie danke ich insbesondere für ihre Liebe, ihr Verständnis und die andauernde Unterstützung.

# Lebenslauf

von Andreas Titze  
Anschrift Im Gldenem Wingert 6a  
64342 Seeheim-Jugenheim

geboren am 14.8.1968 in Darmstadt  
Eltern Hiltrud Titze geb. Matzke und Dr. Otto Titze  
Schule 1974 - 1976 Grundschule Goetheschule Darmstadt  
1976 - 1978 Grundschule Tannenbergschule Seeheim  
1978 - 1980 Förderstufe Schuldorf Bergstraße  
1980 - 1987 Gymnasium Schuldorf Bergstraße  
Studium 1988 - 1994 Diplom-Physik an der TH-Darmstadt  
Diplomarbeit 1992 - 1994 "Aufbau eines computergesteuerten Kernspinresonanz-Spektrometers und <sup>2</sup>H-NMR-Untersuchungen am Orientierungsglas K<sub>1-x</sub>(ND<sub>4</sub>)<sub>x</sub>I ",  
bei Prof. Dr. A. Loidl, TH-Darmstadt  
Doktorarbeit 1994 - 2000 "<sup>87</sup>Rb-NMR Untersuchungen an Trirubidiumhydrogendisulfat"  
bei Prof. Dr. H. Sillescu, Universität Mainz