Resonanzen in Field-Cycling-NMR an Molekülkristallen: (reversible) Spindynamik oder (irreversible) Relaxation?

Vom Fachbereich Physik der
Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Christian Tacke aus Darmstadt

Darmstadt 2015 — D 17

Für Mario 'BitKoenig' Holbe und meinen Vater, die die
Fertigstellung dieser Arbeit leider nicht mehr erleben konnten.
Ich denke oft an Euch.

Referent: Prof. Dr. Franz Fujara
Korreferent: Prof. Dr. Danuta Kruk

Tag der Einreichung: 15.10.2013
Tag der Prüfung: 10.02.2014

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen **iv**

Darstellung und Formelzeichen **v**

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **3**
2.1 Experimentelle Durchführung und Auswertung . . . 3
2.2 Quantenmechanik . . . 5
2.3 Polarisationstransfer . . . 6
2.4 Relaxation . . . 7
2.4.1 Redfield-Relaxation . . . 9
2.4.2 Relaxation durch Dipol-Dipol- und Quadrupol-Wechselwirkung . 11
2.4.3 Korrelationsfunktionen und Spektraldichten . . . 12

3 Theoretische Effekte und Implementierung **14**
3.1 Implementierung und Lösungsstrategien . . . 14
3.1.1 Gewählte Vorgehensweise und Taktik . . . 14
3.1.2 Darstellung, Koordinatensystem und Hamiltonians . . . 15
3.1.3 Software . . . 17
3.2 Oszillationen bei Polarisationstransfer . . . 18
3.2.1 Phänomen . . . 18
3.2.2 Mögliche Substanzen und erste Messungen . . . 19
3.3 Interessante Relaxationseffekte . . . 22

4 Protonenleiter $K_3H(SO_4)_2$ **24**
4.1 Substanzklasse und Literatur . . . 24
4.2 Polarisationstransfer am Einkristall . . . 26

5 Imidazolium-Molekülkristalle **31**
5.1 Die Substanzklasse und Literatur . . . 32
5.2 Identifikation der Peaks . . . 37
5.3 Analyse der Anfangsamplitude . . . 38
5.4 Deuteriertes $Im_5Bi_2Cl_{11}$ . . . 41
5.5 Analyse mit Polarisationstransfer . . . 43
5.6 Modellierung durch Redfield–Relaxation . . . 46
5.6.1 Analyse mit Havriliak-Negami . . . 46
5.6.2 Vergleich verschiedener Varianten . . . 51
5.7 Vollständige Modellierung . . . 53

6 Zusammenfassung und Ausblick **57**
6.1 Zusammenfassung / Conclusions 57
6.2 Ausblick 59

A Software Description **61**
A.1 An instructive example 61
A.2 Modules, Classes, and Functions 62

B Weitere Messdaten **68**

Literaturverzeichnis **71**

Abkürzungen

AC	Alternating Current (Wechselstrom)
AU	Arbitrary Unit (willkürliche Einheit)
DC	Direct Current (Gleichstrom)
DD	Dipol-Dipol
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FC	Field-Cycling
EFG	Elektrischer Feldgradient
HN	Havriliak-Negami (siehe Gleichung (2.31))
KHS	$K_3H(SO_4)_2$
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
QR	Quadrupol-Relaxation
SLE	Stochastic Liouville Equation
WW	Wechselwirkung

Darstellung und Formelzeichen

Die verwendeten Formelzeichen wurden — soweit hier oder im jeweiligen Abschnitt nicht anders angegeben — nach dem SI–Standard gewählt.

Einige werden hier auf Grund von Verwechslungsgefahr aufgeführt, obwohl sie zumeist nur lokal benutzt werden. Teilweise wurden sie auch umbenannt, um die Verwechslungsgefahr zu minimieren.

Darstellung

$\hat{O}$	ein Operator
O_{mn}	entsprechendes Matrixelement des Operators $\hat{O}$
$\vec{x}$	zwei- und dreidimensionaler (meist reellwertiger) Vektor
$\underline{y}$	höherdimensionaler (meist komplexwertiger) Vektor
$\underline{\underline{M}}$	(allgemeine, $n \times m$) Matrix
$\underline{\underline{M}}^H$	hermitsche Matrix zu $\underline{\underline{M}}$ (komplex konjugiert und transponiert)

Formelzeichen

$f = \omega/(2\pi)$	Frequenz, zumeist die Larmorfrequenz
ω	Kreisfrequenz $= \gamma B$ (im Falle der Larmorfrequenz)
ω_{WW}	typische Stärke der relaxationswirksamen Wechselwirkung
γ	gyromagnetisches Verhältnis
$\hat{\rho}$	Dichteoperator
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
$1/T_1$	Relaxationsrate
τ_c	Korrelationszeit der Dynamik

1 Einleitung

Zur Untersuchung von Polymeren, molekularen Glasformern, aber auch von Ionen- und Protonenleitern und größeren Molekülkristallen hat sich die Field-Cycling-NMR in den letzten Jahrzehnten zu einer der Standardanwendungen entwickelt. Diese erlaubt durch die Messung magnetfeldabhängiger Relaxationszeiten Rückschlüsse auf Struktur und Dynamik der Systeme auf verschiedenen Zeitskalen[14, 32].

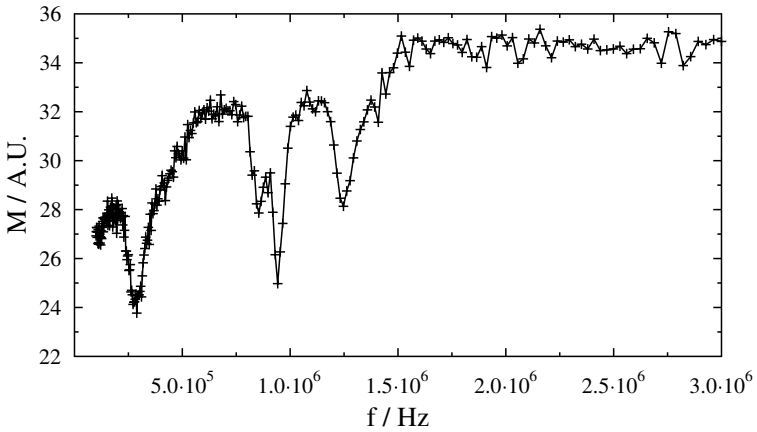

Abbildung 1: Polarisationstransfermessung an $Im_3Bi_2Br_9$ bei 293 K mit einer Polarisationstransferzeit von 1 ms: Die Magnetisierung der Probe wird nach einem Field-Cycling-Zyklus gemessen. Die obere „Einhüllende“ der Kurve kann durch normale Relaxation erklärt werden. Die Einbrüche („Dips“) sind die interssanten Effekte. Auf der Abszisse ist das Evolutionsmagnetfeld in Form der Larmorfrequenz der Protonen aufgetragen.

Ein interessanter Effekt kann bei Messungen an einem Spin-1/2-System auftreten, das an Spins $S \geq 1$ gekoppelt ist. In diesem Fall sieht man bei bestimmten Magnetfeldstärken erhöhte Relaxationsraten und eine im Vergleich niedrigere Magnetisierung. Abbildung 1 zeigt beispielhaft eine Messung, wie sie im Rahmen dieser Arbeit entstanden ist. Man sieht recht deutlich die allgemeine Abnahme der Magnetisierung hin zu kleinen Magnetfeldern. Dies ist gut durch normale Relaxation zu erklären. Die Einbrüche bei bestimmten Magnetfeldern stellen die „überraschenden Strukturen“[1] dar, die näher betrachtet werden sollen.

Die Beobachtung solcher „quadrupolar dips“ in einer Vielzahl von Systemen (u.a. [10, 12, 13]), die durch den Einfluss des Quadrupolkerns auf die Energieaufspaltung entsteht, ist bereits seit langem bekannt. Hinter dem Auftreten dieser Dipps können allerdings verschiedene Mechanismen stehen: Polarisationstransfer und erhöhte Relaxation. Die physikalischen Voraussetzungen und der theoretische Hintergrund dieser Mechanismen unterscheiden sich stark, weshalb eine entsprechend sorgfältige Auswertung und Interpretation der Daten nötig ist. Eine Beschreibung und Behandlung

[1] Dieser Begriff wurde am 26. Januar 2012 in einer Besprechung von Dr. Hartmut Benner geprägt.

dieser beiden Phänomene wurde bereits in Kooperation mit D. Kruk in [49] publiziert. Beim Polarisationstransfer wird Energie (Polarisation) von einem Spinsystem auf ein anderes transferiert. Dies kann geschehen, weil zum Einen die entsprechenden Energieübergänge gleich sind und zum Anderen kaum Bewegung im System vorhanden ist, so dass dieser Prozeß ungestört verlaufen kann. Bei Relaxation ist hingegen genügend Bewegung im System, so daß diese einen Energietransport vom Kernspinsystem in das Gitter vermitteln kann. Die entsprechend erhöhten Relaxationsraten sind auch hier auf die Energiestruktur zurückzuführen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an zwei Systemen Field-Cycling-Messungen durchgeführt. An diesen wird zunächst gezeigt, wie Polarisationstransfer und Relaxation trotz unterschiedlicher Voraussetzungen zu ähnlichen Messergebnissen führen können. Die Messdaten sollen konsistent modelliert werden. Hierfür werden dann verschiedene Vorgehensweisen für deren Auswertung vorgestellt.

Um Polarisationstransfer und Relaxation für Mehrteilchensysteme simulieren/berechnen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein entsprechendes Softwarepaket entwickelt. GAMMA/PyGAMMA [57] wäre normalerweise die erste Wahl für die Berechnung gewesen oder hätte als Grundlage hierfür dienen können. GAMMA wies im Bereich Relaxation erhebliche Defizite auf, so daß dieser Teil ohnehin neu implemetiert werden musste. Ein weiteres Ziel war die Schaffung einer Softwarebibliothek, die die physikalischen Strukturen gut nachvollziehbar abbildet und leicht lesbar ist. Deshalb wurde die Software komplett in Python [59] neu entwickelt.

Das erste System ist der Ionenleiter $K_3H(SO_4)_2$ (KHS). Man interessiert sich für die Bewegungsvorgänge in Protonenleitern, weil diese für Brennstoffzellen interessant sind. Dieser wurde im Rahmen einer Kooperation mit Herrn Ostrowski aus Posnań in Polen untersucht. Hier wurde durch entsprechende Auswertungen der Relaxationsdaten zuerst festgestellt, daß in diesem System kaum Bewegung vorhanden ist, weshalb dann eine Modellierung mit Polarisationstransfer vollzogen wurde.

Beim zweiten System handelt es sich um Molekülkristalle mit Imidazolium-Kationen, die in einer Kooperation mit Herrn Masierak und Herrn Uniszkiewicz aus Bydgoszcz vermessen wurden. Für diese lag zuerst die Vermutung nahe, daß es sich hier auch um Polarisationstransfer handelt. Eine entsprechende Modellierung führte zu Widersprüchen, weshalb die Anfangsannahme falsifiziert wurde. Eine Auswertung mit entsprechenden Relaxationsmodellen führte zu einer guten Übereinstimmung mit den Messdaten.

In Abschnitt 2 werden die wichtigsten Grundlagen dargestellt, die in dieser Arbeit benötigt werden. Hier werden auch die beiden Phänomene vorgestellt. Abschnitt 3 beschreibt die entwickelte Softwarebibliothek. Weiterhin werden in diesem Kapitel einige theoretische Effekte erläutert, die mit Hilfe der Software gefunden wurden. Für einen Effekt sollen einige Testmessungen gezeigt werden. Das erste System wird in Abschnitt 4 vorgestellt. Es handelt sich um den Protonenleiter $K_3H(SO_4)_2$. An diesem werden Polarisationstransfereffekte beschrieben. Schließlich wird in Abschnitt 5 an Imidazolium-Molekülkristallen Relaxationseffekte gezeigt.

2 Grundlagen

Eine allgemeine Einführung in die Kernspinresonanz (NMR) und einige der hier dargestellten Themen findet sich in [44, 22, 19]. Hier sollen nur kurz ein paar ausgewählte Teilaspekte näher dargestellt werden.

2.1 Experimentelle Durchführung und Auswertung

Die Kohlrausch-Funktion [1, 6] ist eine modifizierte Exponentialfunktion, die „gestreckt“ ist. Der Streckungsparameter β hat keine direkte physikalische Aussagekraft. Vielmehr dient diese Funktion der Parametriesierung von Messdaten, die möglicherweise nicht monoexponentiell sind (sondern zum Beispiel biexponentiell).

$$f(t) = Ae^{-\left((t/T)^{\beta}\right)} + B \tag{2.1}$$

In der NMR wird sie häufig für die Analyse von longitudinaler Relaxation verwendet (zum Beispiel [45]). Ein $\beta \neq 1$ kann verschiedene Ursachen haben, die dann im Einzelfall geklärt werden sollten. Je nach Fall kann dann eine Analyse mit einem anderen Modell (etwa biexponentiell) folgen. In dieser Arbeit dient diese Funktion allein der Parametrisierung der Messdaten. Die entsprechenden Simulationsdaten werden typischerweise auf die gleiche Weise parametrisiert, um diese dann vergleichen zu können.

Field-Cycling (oder FC) ist eine Methode in der NMR, um Experimente (insbesondere die Messung von longitudinaler Relaxation) bei verschiedenen Magnetfeldern durchführen zu können. Durch elektronische oder mechanische Maßnahmen kann das äußere Magnetfeld verändert und auf diese Weise verschiedene Experimente durchgeführt werden [22, Kap. 15.1]. Die typische Experimentführung, wie sie auch für die in dieser Arbeit dargestellten Messungen verwendet wurde, ist wie folgt (siehe Abbildung 2): Das System wird in das Präparationsfeld B_{prep} geschaltet. Die Probe verbleibt lange genug in diesem Feld um in guter Näherung den Gleichgewichtszustand für dieses Feld anzunehmen. Dann wird in das Evolutionsfeld B_{evo} geschaltet. Dies stellt typischerweise einen Parameter des Experiments dar. Dort verbleibt die Probe für die Zeit t_{evo} (auch ein Parameter des Experiments). Danach wird die z-Magnetisierung des zu beobachtenden Kerns gemessen.

Für die Auswertung stellt B_{evo} den Hauptparameter dar. Zusammen mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ des gemessenen Kerns (^{1}H) ergibt sich eine Larmorfrequenz. Diese dient fast immer als Abszisse. Da das Experiment für verschiedene t_{evo} durchgeführt wird, kann man die entsprechenden Kurven mit Gleichung (2.1) anpassen und erhält so ein T_1 (und entsprechendes β). Wenn die Messung nur für ein bestimmtes t_{evo} durchgeführt wird, so wird diese Messung als Magnetisierungs-, Quer- oder Polarisationstransfermessung bezeichnet. Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, daß bei gleicher Messzeit wesentlich mehr Evolutionsmagnetfeldwerte

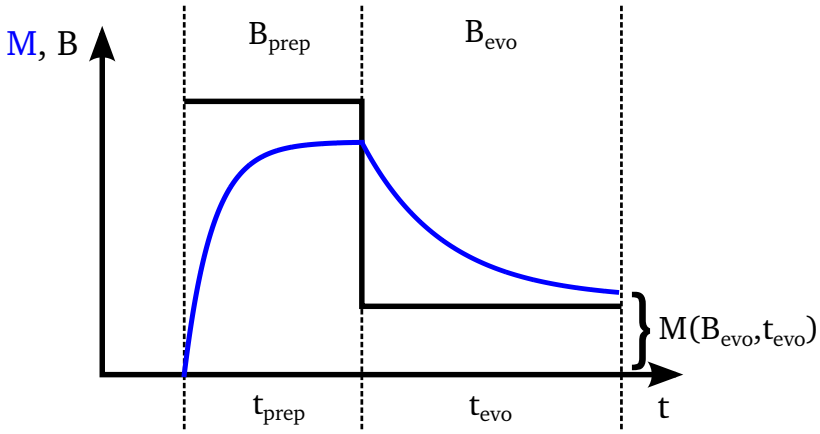

Abbildung 2: Schematische Skizze des typischen Verlauf eines FC-Experiments. Das externe Magnetfeld wird für die Zeit t_{prep} auf das Feld B_{prep} geschaltet. Dabei nimmt die Probe die entsprechende Gleichgewichtsmagnetisierung an. Danach wird für die Zeit t_{evo} in das Evolutionsfeld B_{evo} geschaltet und schließlich die z-Magnetisierung gemessen.

vermessen werden können. Eine erhöhte Relaxationsrate (kürzeres T_1) führt zu einer Erniedrigung der Magnetisierung. Peaks werden zu Dipps. Aber auch Polarisationstransfer kann zu einer Veränderung der Magnetisierung führen.

Typischerweise wird bei Relaxationsmessungen in der NMR entweder die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 oder die entsprechende Relaxationsrate $1/T_1$ dargestellt. Für Field-Cycling-Daten bietet sich $1/T_1$ an, da die Darstellung über der Frequenz f bzw ω die zugrundeliegende Spektraldichte widerspiegelt. $1/T_1$ kann häufig als eine Summe von Spektraldichten dargestellt werden (vergleiche etwa Gleichung (2.28)).

Meier u. a. [54] schlagen eine alternative Darstellung für FC-NMR-Daten vor. Die Spektraldichte kann mit dem Imaginärteil der Suszeptibilität über das Fluktuations-Dissipations-Theorem entsprechend

$$\chi''(\omega) = \omega J(\omega) \tag{2.2}$$

verbunden werden. Man kann also eine „NMR-Suszeptibilität“ definieren:

$$\chi''_{\text{NMR}}(\omega) = \omega/T_1 \propto \sum_i \omega J_i(\omega) \tag{2.3}$$

Diese Art der Darstellung erlaubt einen leichteren Vergleich der Messdaten mit denen aus der dielektrischen Spektroskopie [54]. Für typische (lorentzförmige) Spektraldichten entstehen in dieser Darstellung Peaks, deren Maximum etwa bei der inversen Korrelationszeit der Spektraldichte liegt. Einzelne Prozesse und deren Korrelationszeiten sind so teilweise besser darstellbar.

In dieser Arbeit wird zu einem großen Teil die Darstellung $1/T_1$ über f gewählt. An einigen ausgewählten Stellen wird zusätzlich die Darstellung von f/T_1 über f gezeigt, da diese Variante manches anschaulicher macht.

2.2 Quantenmechanik

Wie in der NMR meist üblich, wird die Quantenmechanik im Großteil dieser Arbeit semi-klassisch betrachtet. Das heißt, daß der Spinraum quantisiert ist, der Ortsraum aber nicht. Diese Art der Darstellung funktioniert deshalb gut, weil die Unschärfe der Ortskoordinaten der betrachteten Kerne in Relation zu den Abständen sehr klein ist.

In dieser Arbeit werden die Hamiltonians, wie in der NMR üblich, in Kreisfrequenzen angegeben. Um also „normale“ Operatoren zu erhalten, müssen diese mit $\hbar$ multipliziert werden. Im Folgenden werden kurz die für den weiteren Text notwendigen Wechselwirkungen in SI-Einheiten angegeben. Weitere Wechselwirkungen sind für die betrachteten Systeme zumeist nicht relevant oder werden an den entsprechenden Stellen dann kurz eingeführt.

Die Hauptwechselwirkung in der NMR ist die Zeeman-Aufspaltung. Mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ des jeweiligen Kerns ergibt sich [19, S. 44]

$$\hat{H}_{\mathrm{Z}} = -\gamma \vec{I} \vec{B}_0. \tag{2.4}$$

Hierbei ist $\vec{I} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$ und $\vec{B}_0$ der Vektor des magnetischen Feldes.

Bei der elektrischen Quadrupolwechselwirkung reagiert das elektrische Quadrupolmoment Q des Kerns mit dem an seinem Ort vorhandenen elektrischen Feldgradiententensor V. Im Hauptachsensystem von V mit $V_{xx} \leq V_{yy} \leq V_{zz}$ läßt sich der Hamiltonian wie folgt schreiben [19, S. 48f]:

$$\hat{H}_{\mathrm{Q}} = \omega_{\mathrm{Q}} \left\{ \hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) + \frac{\eta}{3} \left(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2 \right) \right\} \text{ mit} \tag{2.5}$$

$$\omega_{\mathrm{Q}} = \frac{3e^2 qQ}{4I(2I-1)\hbar}, \quad eq = V_{zz} \tag{2.6}$$

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}. \tag{2.7}$$

Im weiteren Text sind die angebenen ω_{Q} in Sinne dieser Defintion zu verstehen.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung verknüpft zwei Spins I und S. Die beiden magnetischen Momente wechselwirken miteinander. Sie wird häufig in Polarkoordinaten angegeben, da der Verbindungsvektor der beiden Spins eine zentrale Rolle spielt. Hierbei gibt θ den Winkel zur positiven z-Achse, φ den Winkel in der xy-Ebene zur positiven x-Achse und r_{IS} den Abstand an [19, S. 47]:

$$\hat{H}_{\mathrm{DD}} = \sum_{q=-2}^{2} F^{(q)} \hat{A}^{(q)} \tag{2.8}$$

$$\omega_{\mathrm{DD}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \hbar \frac{1}{|r_{IS}|^3} \tag{2.9}$$

$F^{(q)}$ sind hierbei Funktionen, die nur vom Ort abhängen und keinen Operatorcharakter besitzen. $\hat{A}^{(q)}$ enthält nur die Spin-Operatoren.

$$\hat{A}^{(-2)} = -3/4\hat{I}_-\hat{S}_- \qquad F^{(-2)} = \omega_{\mathrm{DD}}\sin^2(\theta)\exp(2i\varphi) \tag{2.10a}$$
$$\hat{A}^{(-1)} = -3/2(\hat{I}_z\hat{S}_- + \hat{I}_-\hat{S}_z) \qquad F^{(-1)} = \omega_{\mathrm{DD}}\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(i\varphi) \tag{2.10b}$$
$$\hat{A}^{(0)} = \hat{I}_z\hat{S}_z - 1/4(\hat{I}_+\hat{S}_- + \hat{I}_-\hat{S}_+) \qquad F^{(0)} = \omega_{\mathrm{DD}}(1 - 3\cos^2(\theta)) \tag{2.10c}$$
$$\hat{A}^{(1)} = -3/2(\hat{I}_z\hat{S}_+ + \hat{I}_+\hat{S}_z) \qquad F^{(1)} = \omega_{\mathrm{DD}}\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(-i\varphi) \tag{2.10d}$$
$$\hat{A}^{(2)} = -3/4\hat{I}_+\hat{S}_+ \qquad F^{(2)} = \omega_{\mathrm{DD}}\sin^2(\theta)\exp(-2i\varphi) \tag{2.10e}$$

Eine der wichtigsten Eigenschaften dieser Darstellung ist, daß $\mathrm{Tr}(\hat{A}^{(q_1)}\hat{A}^{(q_2)})$ für $q_1 \neq q_2$ verschwindet. Das bedeutet, daß jedes Matrixelement von $\hat{H}_{\mathrm{DD}}$ durch genau einen Summanden und dementsprechend ein (q) gegeben ist. Weiterhin hat diese Art der Darstellung den Vorzug, daß nur $F^{(q)}$ (indirekt) von der Zeit abhängt. Dies hat insbesondere Vorteile, wenn man die Autokorrelationsfunktion einzelner Matrixelemente bestimmen möchte, wie es in der Redfield-Relaxation der Fall ist, da die Spin-Eigenschaften und die zeitliche Entwicklung getrennt betrachtet und berechnet werden können.

Sowohl für die Relaxation als auch für den Polarisationstransfer ist es wichtig, alle Teile des Dipol-Dipol-Hamiltonians in den Rechnugen zu betrachten.

2.3 Polarisationstransfer

Mit Polarisationstransfer bezeichnet man den Prozeß, daß Magnetisierung (Polarisation) von einem Kern auf einen anderen Kern übertragen wird. Man kann sich dies als eine Art Flip-Flop-Prozeß vorstellen, bei dem beide Kerne ihren Zustand tauschen ($|\mathrm{Up}, \mathrm{Down}\rangle$ wird zu $|\mathrm{Down}, \mathrm{Up}\rangle$). Im Sonderfall, daß die beiden Kerne zur gleichen Sorte gehören, wird dies auch Spindiffusion genannt. Dieser Effekt kann rein im Spin-System betrachtet werden. Damit die vermittelnde Wechselwirkung (typischerweise Dipol-Dipol) wirksam die Polarisation übertragen kann, darf sie sich nicht herausmitteln, d. h. es darf keine oder kaum örtliche Bewegung geben im System und der Hamiltonian muß konstant sein. Zur Modellierung setzt man typischerweise die Liouville-von-Neumann-Gleichung an, die die Zeitentwicklung des Dichteoperators angibt. Diese ist leicht zu lösen, da der Gesamthamiltonian zeitlich konstant ist.

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t)\,\hat{\rho}(0)\,\hat{U}^{-1}(t) \tag{2.11}$$
$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t} \tag{2.12}$$

Im Gegensatz zur Relaxation müssen hier zwingend die Nebendiagonalelement der Dichtematrix beachtet werden: Wenn man den Dichteoperator etwa in der Eigenbasis des gesamten Hamiltonians betrachtet und dann nur die Zeitentwicklung der Hauptdiagonale beachten würde, würde nichts passieren, da diese Element sich in dieser Darstellung nicht verändern.

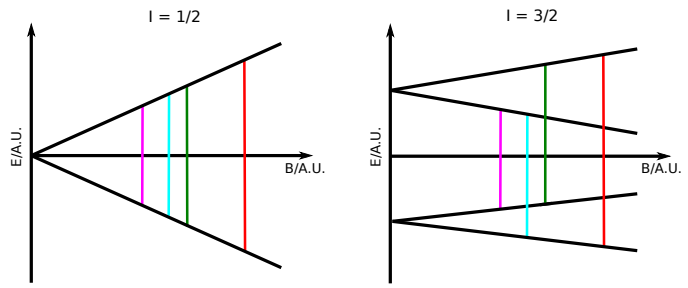

Abbildung 3: Anschauliche Darstellung von Polisationstransfer: Schematisch dargestellt sind die getrennten Energieniveauschema für einen Kern mit Spin $1/2$ und $3/2$. Für die eingezeichneten Magnetfelder sind die Energieübergänge in den beiden Systemen gleich und es kann ein Flip-Flop-Prozeß stattfinden, der energieerhaltend ist.

Der Zeitentwicklungsoperator ist unitär. Wenn man $\hat{H}$ durch $-\hat{H}$ ersetzen könnte, so würde die Zeit rückwärts laufen. In diesem Sinne kann das System als reversibel bezeichnet werden.

Eine anschauliche Darstellung des Vorgangs, der zur Entstehung der Dips führt, findet sich in Abbildung 3. Die schematische Darstellung zeigt die Energieniveauschema für zwei Kernspins: Der erste Kernspin mit $I_1 = 1/2$ und einem größerem γ_1 und dem zweiten mit $I_2 = 3/2$ und einem kleinerem γ_2. Bei den markierten Magnetfeldern sind die Übergangsenergien in den beiden Spinsystemen gleich und so kann ein Flip-Flop-Prozeß stattfinden, der energieerhaltend ist. Bei den anderen Magnetfeldern ist dieser Prozeß nur extrem ineffezient möglich.

Eine korrektere Darstellung findet sich in Abbildung 4. Hier sind die Eigenwerte des Gesamthamiltonians über dem Magnetfeld dargestellt. Diese Art der Darstellung zeigt insbesondere die sogenannten „avoided crossings“ oder „anti crossings“ an den Stellen, an denen der Polarisationstransfer möglich ist.

2.4 Relaxation

Relaxation läßt sich auf verschiedene Arten modellieren [19, Kap. 2.3]. Diese Modelle unterscheiden sich in ihren Anwendungsbereichen und ihrer Komplexität.

1. Bei der phänomenologischen Beschreibung wird die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung als monoexponentielle Relaxation mit einer einzigen Zeitkonstante (T_1 für longitudinale Relaxation, T_2 für transversale Relaxation) beschrieben.

2. Bei der ersten quantenmechanischen Beschreibung wird nur der Spinraum quantisiert, aber nicht das Gitter. Deshalb wird dies auch häufig als „halbklassisch“ bezeichnet. Weiterhin wird hier die Zeitentwicklung der Populationen betrachtet. Mit Populationen ist die Hauptdiagonle des Dichteoperators gemeint.

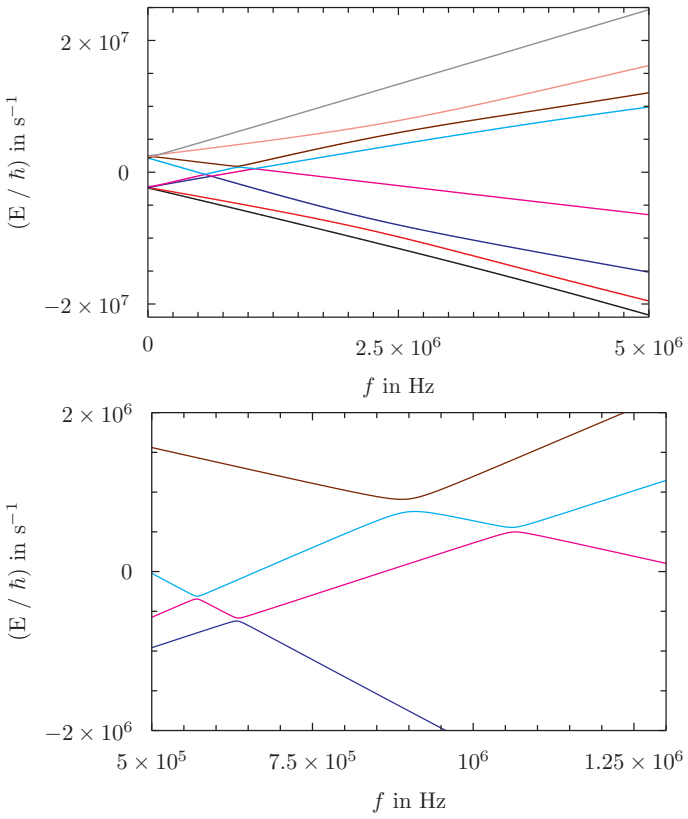

Abbildung 4: Energieniveauschema eines kompletten Spinsystems für ^{1}H und ^{39}K. Dargestellt sind die Eigenwerte des kompletten Hamiltonians (inklusive Dipol-Dipol-Wechselwirkung). Im unteren Teil ist ein Ausschnitt zu sehen. Hier sind die „avoided crossings“ besonders gut zu erkennen.

3. Diese Betrachtungsweise ähnelt der vorangegangenen sehr. Anstelle die Zeitentwicklung der Populationen zu betrachten, wird die Zeitentwicklung des gesamten Dichteoperators betrachtet.

4. Eine vollquantenmechanische Beschreibung. Hier wird nicht nur der Spinraum, sondern auch das Gitter quantisiert.

Mit Gitter ist in diesem Zusammenhang ein abstraktes Objekt gemeint, an das die Spins koppeln. Für Festkörper entspricht dies zum Teil wirklich dem Kristallgitter und den in ihm vorhandenen Freiheitsgraden. Die Beschreibung 4 ist die vollständigste, in der alle Effekte abgebildet werden können. Dies hat den Vorteil, daß der Energieübertrag vom Spinsystem auf das Gitter korrekt modelliert werden kann. Da hierfür das Gitter wirklich modelliert werden muß, ist sie auch die komplexeste Beschreibung, die fast immer vermieden wird. Modellierung 3 stellt eine Variante dar, mit der man transversale Relaxation (T_2) gut modellieren kann. Die Beschreibung 2 geht direkt aus 3 hervor und reicht in den meisten Fällen aus, um longitudinale Relaxation (T_1)

zu modellieren.

Da für die vorliegenden Problemstellungen T_1 interessant ist, bietet sich Modell 2 an. Dieses hat auch den Vorteil gegenüber Modell 3, daß es selbst für komplexere Spinsysteme noch (numerisch) implementierbar ist.

2.4.1 Redfield-Relaxation

Für die NMR ist die Redfield-Relaxation die typische Theorie, um die meisten Phänomene zu beschreiben. Diese soll in ihren Grundzügen und insbesondere in den Teilen, wie sie später genutzt wird, hier dargestellt werden.

Für die Anwendbarkeit dieser Theorie wird häufig die sogenannte Redfield-Bedingung $\omega_{\mathrm{WW}}\tau_{\mathrm{c}} \ll 1$ angegeben [55]. Hierbei ist ω_{WW} die typische Stärke der relaxationswirksamen Wechselwirkung (zum Beispiel Dipol-Dipol oder Quadrupol) und τ_{c} die typische Zeitskala der Fluktuation dieser Wechselwirkung. Diese Bedingung hat eine recht anschaulichen Hintergrund: τ_{c} gibt die Zeitskala an, auf der das Gitter bei einer Störung wieder in das thermodynamische Gleichgewicht zurückkehren wird. $1/\omega_{\mathrm{WW}}$ gibt die Zeitskala an, auf der sich die Zustände der Spins auf nicht triviale Weise verändern. $\tau_{\mathrm{c}} \ll 1/\omega_{\mathrm{WW}}$ bedeutet, daß das Gitter jegliche Störungen, die durch das Spinsystem verursacht würden, schnell genug ausgleichen kann. Es handelt sich also um ein thermodynamisches Bad, das nicht von der Bewegung des Spinsystems beeinflusst wird. [4, S. 283ff]

Bei Relaxation wird Energie zwischen dem Spinsystem und dem Gitter transferiert, um ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen zu erreichen. Bei diesen Prozeß kann sich die Boltzmann-Verteilung verändern: Zum Beispiel im Field-Cycling-Experiment versucht das Spinsystem die Gleichgewichtsmagnetisierung für verschiedene Magnetfelder anzunehmen. Aber auch eine Temperaturänderung würde eine Änderung der Verteilung bewirken. Die Eigenwerte eines Boltzmann-verteilten Dichteoperators sind auch Boltzmann-verteilt (die Eigenvektoren sind ja gerade die von $\hat{H}_0(B,T)$). Da ein beliebiger Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}$ immer unitär ist, und unitäre Operatoren die Eigenwerte erhalten, kann dieser nicht von einem Boltzmann-verteilten zu einem anderen Dichteoperator führen.

Man könnte diese Zeitentwicklung entsprechend als „irreversibel“ bezeichnen. Insbesondere ist keine Zeitumkehr möglich.

Um dieses System korrekt modellieren zu können, muß man das Gitter auch quantisieren und einen entsprechend größeren Hilbertraum benutzen ([4] und [40, Chapter II]):

$$\mathcal{H}^{(IL)} = \mathcal{H}^{(I)} \otimes \mathcal{H}^{(L)} \tag{2.13}$$

Hierbei stellt $\mathcal{H}^{(I)}$ den Hilbertraum des Spinsystems und $\mathcal{H}^{(L)}$ den (abstrakten) Hilbertraum des Gitters dar. Auf dem gesamten Hilbertraum ist die Dynamik nun wieder „reversibel“, kann also mit normalen unitären Zeitentwicklungsoperatoren beschrieben werden. Die Energie kann nun zwischen dem Spinsystem und dem Gitter transferiert

werden. Ähnlich wie die Energie beim Polarisationstransfer zwischen zwei verschiedenen Spinsystemen transferiert wird.

In diesem Hilbertraum kann man nun Störungsrechnung anwenden, um die Zeitentwicklung des Dichteoperators zu bestimmen. Als zeitunabhängigen Hamiltonian $\hat{H}_0^{(I)}$ betrachtet man typischerweise die Zeeman-Wechselwirkung des äußeren Magnetfeldes. Je nach System/Modell können weitere Wechselwirkungen hinzukommen, wie etwa quadrupolare Wechselwirkungen. Als zeitabhängigen (dynamischen) Hamiltonian $\hat{H}_1^{(I)}(t)$ verwendet man die Wechselwirkung, die von der Bewegung beeinflusst wird und relaxationswirksam ist. Typischerweise die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und/oder die Quadrupol-Wechselwirkung. Es können weitere (abstrakte) Anteile des Gitters und der Wechselwirkung zwischen Gitter und Spinraum hinzukommen.

Da die Quantisierung des Gitters recht komplex ist, stellt sich die Frage, ob diese nicht unter bestimmten Annahmen vermeidbar ist. Die oben genannte Redfield-Bedingung stellt genau diese Annahme dar: Man setzt voraus, daß das Gitter groß genug ist und sein Zustand sich mit der Zeit kaum ändert. Es kann also als thermodynamisches Bad betrachtet werden. In diesem Fall kann man über die Zustände des Gitters mitteln.

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}^{(I)}(t) = \mathrm{Tr}_L\, \hat{\rho}^{(IL)}(t) \tag{2.14}$$

Mit Hilfe dieser Mittelung vereinfacht sich auch die Störungsrechnung deutlich und man muß nur noch $\hat{H}_0 = \hat{H}_0^{(I)}$ und $\hat{H}_1 = \hat{H}_1^{(I)}$ betrachten. Die Eigenwerte von $\hat{H}_0$ werden ω_n genannt.

Da für die longitudinale Relaxation nur die z-Magnetisierung

$$M_z(t) = \mathrm{Tr}(\hat{I}_z \cdot \hat{\rho}(t)) \tag{2.15}$$

relevant ist, und $\hat{I}_z$ diagonal ist, reicht es aus, die Populationen (Hauptdiagonale des Dichteoperators) zu betrachten:

$$P_n = \rho_{nn} \tag{2.16}$$

Wenn man die entsprechenden Umformungen aus der Störungsrechnung und der Mittelung durchführt, erhält man [19, Gl. 2.3.3ff]:

$$\frac{d}{dt} P_m(t) = \sum_n R_{mn}(P_n(t) - P_n(\infty)) \tag{2.17}$$

$$R_{mn} = R_{nm} = \begin{cases} J_{mn}(\omega_{mn}) & \text{für } m \neq n, \\ -\sum\limits_{o, o \neq m} R_{mo} & \text{für } m = n \end{cases} \tag{2.18}$$

$$J_{mn}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{mn}(\tau)\, e^{-i\omega\tau} d\tau \tag{2.19}$$

$$G_{mn}(t, \tau) = \overline{H_1(t)_{mn} H_1^*(t-\tau)_{mn}} \tag{2.20}$$

$\hat{R}$ wird häufig als Relaxationsoperator bezeichnet. Die Mittelung bei der Definition von G_{mn} bezeichnet ein Ensemblemittel im Sinne der Stoachastik. Für einen statischen Prozeß, also einen, dessen Struktur sich nicht mit der Zeit ändert, kann die Abhängigkeit von t herausgenommen werden.

2.4.2 Relaxation durch Dipol-Dipol- und Quadrupol-Wechselwirkung

Wenn man für $\hat{H}_1$ in Gleichung (2.20) eine tensorielle Wechselwirkung nach Gleichung (2.8) (wie Dipol-Dipol oder Quadrupol) ansetzt, dann läßt sich die Struktur etwas vereinfachen, da $\hat{A}$ nicht von der Zeit abhängig ist und sich ausklammern läßt:

$$J_{mn}(\omega) = \sum_{q=-2}^{2} J^{(q)}(\omega) A_{mn}^{(q)} A_{mn}^{(q)*} \tag{2.21}$$

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(q)}(\tau)\, e^{-i\omega\tau} d\tau \tag{2.22}$$

$$G^{(q)}(\tau) = \overline{F^{(q)}(t) F^{(q)*}(t-\tau)} \tag{2.23}$$

Für eine isotrope Bewegung unter Pulvemittelung haben die $J^{(q)}$ die gleiche Form und es macht Sinn nur noch von einem einzigen $J(\omega)$ zu reden. Die einzelnen $J^{(q)}$ haben dann entsprechende Vorfaktoren, die sich wie folgt berechnen lassen. Wenn man für F die Gleichungen aus Gleichung (2.10) ($3\cos^2\theta - 1$, $\sin\theta\cos\theta$ und $\sin^2\theta$) ansetzt und dann die Pulvermittelung durchführt, erhält man:

$$K(f) := \frac{\int_0^\pi f^2(\theta) \sin\theta \,\mathrm{d}\theta}{\int_0^\pi \sin\theta \,\mathrm{d}\theta} \tag{2.24}$$

$$K(\xi(3\cos^2\theta - 1)) = \frac{12}{15}\xi^2 \tag{2.25}$$

$$K(\xi \sin\theta\cos\theta) = \frac{2}{15}\xi^2 \tag{2.26}$$

$$K(\xi \sin^2\theta) = \frac{8}{15}\xi^2 \tag{2.27}$$

Dies sind die typischen Faktoren 6 : 1 : 4, die man häufig sieht (wie etwa in [22, Gl. 12.37]). Wenn ω_{DD} (Gleichung (2.9)) zeitunabhängig ist (konstanter Abstand), läßt es sich auch als ω_{DD}^2 herausziehen. Für zwei Spin $1/2$ ergibt sich dann die Form [22, Gl. 12.48]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{5} I(I+1)\, \omega_{\mathrm{DD}}^2 \left(1 \cdot J(\omega) + 4 \cdot J(2\omega)\right) \tag{2.28}$$

Für die Quadrupol-Relaxation kann man ein zeitunabhängiges ω_{Q} herausziehen und erhält ein ω_{Q}^2 als Vorfaktor der Relaxationsrate. Der Assymetrieparameter η, selbst wenn er auch zeitunabhängig ist, läßt sich im allgemeinen Fall nicht so einfach

aus den zeitabhängigen Funktionen herausziehen [56, Gl. (12)]. Für den Fall isotroper Reorientierung ergibt sich ein Vorfaktor von $1 + \frac{1}{3}\eta^2$ für die Spektraldichte [56, Gl. (14)]. Selbst für $\eta = 0{,}6$ ergibt dies eine Änderung von J oder der Relaxationsrate von gerade 12 %. Da andere Faktoren (etwa die Quadrupolkopplungskonstente selbst) größeren Einfluß oder Unsicherheiten haben, könnte man η vernachlässigen. In dieser Arbeit werden die Spektraldichten für die Quadrupolrelaxation mit dem eben genannten Vorfaktor für isotrope Reorientierung versehen.

2.4.3 Korrelationsfunktionen und Spektraldichten

G aus den Gleichungen (2.20) und (2.23) ist eine Autokorrelationsfunktion für F. Eine anschauliche Vorstellung zu diesen Funktionen ist, daß sie angeben, wie wahrscheinlich es nach einer Zeit τ ist, das System noch in dem Zustand vorzufinden, den es am Anfang hatte. Insbesondere bedeutet das, daß diese Funktion für die typische Zeitskala der betrachteten/relevanten Bewegung deutlich abfällt. Je nach Modellierung gibt es eine Korrelationszeit τ_c, die diese typische Zeitskala angibt. Einige typische Korrelationsfunktionen sind für τ_c auf $1/e$ abgefallen.

Wenn man mehrere Bewegungsprozesse auf deutlich getrennten Zeitskalen betrachtet, etwa eine schnelle Kleinwinkelbewegung und eine langsame Reorientierung des gesamten Moleküls, so kann man die entsprechenden Spektraldichten unter bestimmten Bedingungen (mit entsprechenden Vorfaktoren) addieren, auch wenn das nicht direkt intuitiv ist. Im Allgemeinen Fall muß man die Korrelationsfunktionen der beiden Bewegungen multiplizieren (Wahrscheinlichkeiten für unabhängige Prozesse müssen multipliziert werden) [38, S. 239 bei Gl. (2)]. Das bedeutet, daß man die Spektraldichten falten müßte. Wichtig ist, daß die Korrelationsfunktion der „schnellen“ Bewegung (also mit dem kürzeren τ_c) nicht auf 0 abfällt, sondern auf ein Plateau. Dieses Plateau ergibt in der Spektraldichte eine Delta-Funktion bei 0.

$$\begin{aligned} J_A \otimes J_B &= ((1-k_A)J'_A(\omega) + k_A\delta(\omega)) \otimes J_B \\ &= (1-k_A)J'_A(\omega) \otimes J_B + k_A J_B \\ &\approx k'_A J'_A + k_A J_B \end{aligned} \tag{2.29}$$

Die dritte Zeile setzt wieder die deutlich getrennten Zeitskalen voraus. Denn auf der Frequenzskala von J_A ist J_B fast eine Delta-Funktion, so daß das Falten mit J_B nur einen veränderten Vorfaktor hervorbringt.

In der NMR werden verschiedene Spektraldichte häufig genutzt: Debye (Lorentz), Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami und die Fröhlich Energybox [16]. Die Debye-Spektraldichte wird sehr häufig genutzt und ist folgendermaßen definiert [16, Gl. 26]:

$$J_{\text{Debye}}(\omega) = 2\,\frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \tag{2.30}$$

hierbei gibt τ_c die Korrelationszeit an.

Havriliak-Negami kann als Verallgemeinerung betrachtet werden [16, Gl. 47]:

$$J_{\mathrm{HN}}(\omega) = 2\,\frac{\sin\left(\epsilon \arctan \frac{a \sin b}{1+a\cos b}\right)}{\omega(1+2a\cos(b)+a^2)^{\epsilon/2}} \tag{2.31a}$$

$$a = (\omega\tau_c)^{\delta} \tag{2.31b}$$

$$b = \frac{\pi}{2}\delta, \tag{2.31c}$$

mit $0 < \delta \leq 1$ und $0 < \epsilon \leq \delta^{-1}$. δ wird hierbei typischerweise als ein Grad der Korreliertheit der Bewegung betrachtet: $\delta = 1$ bedeutet keine Korrelation, 0 bedeutet „perfekte Korrelation“. $\delta\epsilon$ gibt den Grad der Verteilung der Energiebarieren an: 1 bedeutet, daß alle Barieren gleich hoch sind, 0 bedeutet eine extrem starke Verteilung. Für den Sonderfall $\delta = \epsilon = 1$ gilt $J_{\mathrm{HN}}(\omega) = J_{\mathrm{Debye}}(\omega)$.

3 Theoretische Effekte und Implementierung

Im ersten Unterkapitel werden die Implementierung und insbesondere die gewählten Lösungsstrategien beschrieben. Im zweiten Unterkapitel werden die Oszillationen, die bei Polarisationstransfer zu erwarten wären, mögliche Substanzen und erste Probemessungen vorgestellt. Im dritten Teil wird dann ein interessanter Relaxationseffekt dargestellt, der bei den Simulationen aufgetreten ist.

3.1 Implementierung und Lösungsstrategien

Dieser Abschnitt teilt sich in drei Unterpunkte: In Abschnitt 3.1.1 werden die allgemeinen Lösungstrategien aufgezeigt. In Abschnitt 3.1.2 wird die genutzte Darstellung und die genutzten Koordinatensystemtransformationen beschrieben. Schließlich wird in Abschnitt 3.1.3 die spezifischen Designentscheidungen bei der gewählten Implementierung dargestellt.

3.1.1 Gewählte Vorgehensweise und Taktik

Die gekoppelte, lineare Differentialgleichung (2.17) läßt sich leicht lösen:

$$P' = P - P_\infty \tag{3.1}$$

$$P'(t) = e^{R(t-t_0)} P'(t_0) \tag{3.2}$$

$P(t_0)$ ist die Anfangspopulation des Systems. P_∞ ist der Gleichgewichtszustand für das System. Für ein typisches Field-Cycling-Experiment ist $P(t_0)$ die Gleichgewichtsverteilung für das Präparations-Magnetfeld B_{prep} und P_∞ die Gleichgewichtsverteilung für das Evolutions-Magnetfeld B_{evo}. Diese lassen sich als Boltzmann-Verteilung ansetzen.

$e^{R(t-t_0)}$ läßt sich leicht durch Diagonalisieren von R berechnen. Für eine entsprechende Eigenbasis α mit den Eigenwerten R_α ergibt sich

$$P'_\alpha = e^{R_\alpha (t-t_0)} P'_\alpha(t_0). \tag{3.3}$$

Aus den so bestimmten Populationen und einem Messoperator (der auch in das Basissystem von $\hat{H}_0$ transformiert wurde) lassen sich dann auch Magnetisierungen für entsprechende Zeiten berechnen.

Ein Problem dieser Vorgehensweise besteht darin, daß nur die Populationen — also die Hauptdiagonale der Dichtematrix — betrachtet wird und nicht die volle Dichtematrix. Da der Messoperator je nach Beschaffenheit von $\hat{H}_0$ in dessen Eigenbasis auch nicht diagonal ist, könnten die Nebendiagonalelemente auch zum Messergebnis beitragen. Für typische, einfache Fälle sind alle betrachteten Operatoren diagonal und die Problematik der Nebendiagonalen kann vernachlässigt werden. Dieser Fall ist ein $\hat{H}_0$, der nur den Zeeman-Term enthält, und der Messoperator $\hat{I}_z$ ist.

Am Ende der Zeitentwicklung verschwinden die Nebendiagonalelemente, da die Dichtematrix direkt als Diagonalmatrix in der Eigenbasis von $\hat{H}_0$ darstellbar ist. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Nebendiagonalelemente in der Zeitentwicklung nie deutlich größer werden als sie es zu Anfang waren. Dies läßt sich mathematisch nicht beweisen, liegt aber aus physikalischen Gründen nahe, da es sich um Relaxation handelt und das System den Gleichgewichtszustand anstrebt. Man kann also den Fehler in der Magnetisierungsmessung am Anfang bestimmen, in dem man einmal die volle Dichtematrix und einmal nur die Diagonale zur Messung nutzt. Diesen Fehler setzt man nun in Relation zur kompletten Magnetisierungsänderung im Zeitverlauf. Dieser relative Fehler in der Magnetisierungsberechnung war in den meisten Fällen deutlich kleiner als 1 %. Falls er größer war, wird dies an der entsprechenden Stelle angemerkt.

Um sinnvolle Zeiten festzulegen, an denen die Magnetisierung auf diese Weise bestimmt werden soll, ist es gut, eine Schätzung für T_1 zu kennen. Die größte mögliche Relaxationsrate (kleinstes T_1), die entstehen kann, ist das kleinste (negative) R_α: $R_{\max} = -\min(R_\alpha)$. Für eine erste, grobe Analyse werden wenige Punkte (weniger als 10) auf einer logarithmischen Skala äquidistant gewählt, anfangend bei $10^{-1}/R_{\max}$ und endend bei $10^5/R_{\max}$. Dieser große Bereich ist nötig, damit auch die langsameren Komponenten berücksichtigt werden.

Um die Rechnungen besser mit den Ergebnissen aus den Messungen vergleichen zu können, möchte man zumeist ein einzelnes T_1 erhalten, das optional einen Kohlrausch-Streckungsparameter enthalten kann. Um diese Parameter gut bestimmen zu können, wird an Hand der groben Rechnung zuerst die Zeit $\tilde{T}$ bestimmt, bei der die Magnetisierung etwa auf $1/e$ abgefallen ist. Dann werden im Bereich von $10^{-2,5}\tilde{T}$ bis $10^{2,5}\tilde{T}$ deutlich mehr Punkte (mehr als 10) berechnet. An die so erhaltene Magnetisierungskurve läßt sich leicht eine Kohlrausch-Funktion anpassen und man erhält die gewünschten Werte.

Dieses Vorgehen liefert insbesondere für Standardfälle, wie etwa Gleichung (2.28), sehr korrekte Werte, die typischerweise einen relativen Fehler deutlich kleiner 10^{-5} in T_1 aufweisen.

3.1.2 Darstellung, Koordinatensystem und Hamiltonians

Für die Darstellung der Operatoren wird die in der NMR übliche Zeeman-Basis und die zugehörige Matrizendarstellung der entsprechenden Einteilchenoperatoren genutzt. Für ein Mehrteilchensystem lassen sich aus den bekannten Spinquantenzahlen die entsprechenden Produkträume und Produktoperatoren mit Hilfe des Tensorprodukts aus den Einteilchenoperatoren erzeugen. Es liegen also für jedes Teilchen j ein Satz $\vec{I}_j = (\hat{I}_{jx}, \hat{I}_{jy}, \hat{I}_{jz})$ vor. Aus diesen können dann auch die Leiteroperatoren erzeugt werden, falls sie benötigt werden.

Um ein vollständiges System zu beschreiben, werden die kartesischen Koordinaten im Laborsystem, der Spin, γ und (falls vorhanden) die Quadrupolkopplungsparame-

ter des entsprechenden Kerns angegeben. Aus diesen Informationen und den zuvor bestimmten Mehrteilchenoperatoren kann die Software dann die entsprechenden Hamiltonians bestimmen.

In der NMR gibt es das Konzept des sogenannten reduzierten Dichteoperators:

$$\hat{\rho}_{\text{red}} = \hat{\rho} - \frac{\hat{1}}{\operatorname{Tr} \hat{1}} \tag{3.4}$$

Diese Art der Darstellung hat insbesondere numerische Vorteile: Dichteoperatoren haben oft (insbesonere für hohe Temperaturen) nur kleine Abweichungen von der Gleichverteilung. Es ist dementsprechend besser, nur diese kleinen Abweichungen zu verarbeiten. Man muß nun natürlich für jede Operation nachweisen, wie sich diese bei Verwendung des reduzierten Dichteoperators verändert. Die meisten Operationen verändern sich nicht. Die wichtigste Ausnahme ist die Bestimmung eines Erwartungswertes ($\operatorname{Tr}(\hat{O}_{\text{mess}} \cdot \hat{\rho})$) für Messoperatoren, deren Spur nicht verschwindet.

Um exp auf Operatoren anzuwenden (etwa für die Bestimmung des Zeitentwicklungsoperators oder eines Boltzmann-verteilten Dichteoperators) werden die Eigenvektoren und Eigenwerte des Operators bestimmt. Nun kann exp direkt auf die Eigenwerte angewendet werden. Schließlich wird der finale Operator mit Hilfe der Eigenvektoren rekonstruiert. Für die Bestimmung eines reduzierten, Boltzmann-verteilten Dichteoperators kann man statt exp auch $\operatorname{expm1}(x) = \exp(x) - 1$ nutzen. Diese Funktion ist für kleine x optimiert und liefert entsprechend genauere Ergebnisse. Die so erhaltenen Eigenwerte müssen dann passend skaliert werden. Mit den Eigenwerten E_i des entsprechenden Hamiltonians ergeben sich die Eigenwerte ρ_i' des reduzierten Dichteoperators (wie sich durch Einsetzen leicht zeigen läßt):

$$N = \operatorname{Tr} \hat{1} \tag{3.5a}$$

$$r_i = \operatorname{expm1}(-E_i/k_B T) \tag{3.5b}$$

$$\rho_i' = \frac{N r_i - \sum_j r_j}{N(N + \sum_j r_j)} \tag{3.5c}$$

Für die Bestimmung der einzelnen Hamiltonians sind verschiedene Informationen nötig. Für die Dipol-Dipol- und Quadrupolwechselwirkung sind dies Abstands- und/oder Winkelinformationen. Diese können aus den zuvor festgelegten kartesischen Koordinaten der Kerne bestimmt werden. Für die Koordinatensystemtransformation läßt sich ausnutzen, daß sich $\vec{I}_j$ (wie oben definiert) wie ein normaler dreidimensionaler Vektor mit Hilfe einer normalen Drehmatrix transformieren läßt [44]. Die so erhaltenen neuen Operatoren kann man dann zur Konstruktion der entsprechenden Hamiltonians nutzen. Man kann also für die Wechselwirkungen selbst einfache Darstellung wählen, in der die Hauptachse in z-Richtung liegt — also zum Beispiel Gleichung (2.5) für den Quadrupolanteil. Die Operatoren in dieser Darstellung sind die für die jeweilge Hauptachse passend gedrehten Operatoren. Bei dieser Vorgehensweise wird das Koordinatensystem gedreht. Entsprechend muß man die Drehungen

rückwärts ausführen. Wenn man weiterhin eine allgemeine Drehung des ganzen Systems (etwa für Pulvermittelung) benötigt, so muß diese Drehung auch noch auf die Basisoperatoren angewendet werden.

Diese Art der Implementierung hat den Vorteil, daß die Winkelabhängigkeit nur selten ausgewertet werden muß. Die Winkel zwischen den einzelnen Kernen verändern sich nicht und die entsprechenden Basisoperatoren für die Verbindungsachsen können einmal am Anfang des Programmlaufs generiert werden.

3.1.3 Software

Grundsätzlich wäre GAMMA/PyGAMMA [57] eine sinnvolle Wahl für die Entwicklung der Software gewesen, da hier viele Basisfunktionen schon zur Verfügung gestellt werden. Als diese Arbeit und die Softwarebibliothek entstand, war die Python-Anbindung für GAMMA gerade am entstehen und nicht nutzbar, während Python die bevorzugte Programmiersprache in der Arbeitsgruppe war. Weiterhin sind die Relaxationsmodule von GAMMA nicht sehr ausgereift bzw. haben fragwürdige Implementierungen, weshalb dieser Teil eh neu implementiert werden mußte.

Python [59] ist eine Programmiersprache, die speziell dafür entwickelt wurde, daß sie gut lesbar ist. Deshalb habe ich eine Bibliothek in reinem Python für Spindynamik entwickelt, in der die Strukturen für die entsprechenden Berechnungen und die Mathematik gut erkennbar ist.

Für die Basismathematik, wie Operationen auf Matrizen/Vektoren, Optimierungen und die allgemeine Verarbeitung von Werten, wurde numpy/scipy [60] genutzt. Die zugrundeliegenden Bibliotheken für zum Beispiel Matrixdiagonalisierung / Eigenwertbestimmung sind langjährig getestet und sehr stabil.

Ein wichtiger Bestandteil bei der Entwicklung der Bibliothek waren unit tests bzw. eine testsuite. Hierbei handelt es sich um Funktionen, die für bekannte Werte eine bestimmte Berechnung starten und überprüfen, ob für diese Werte exakt das Ergebnis geliefert wird, was man erwartet. Der große Vorteil einer solchen automatisierten Testmethode gegenüber einer manuellen Methode liegt darin, daß man nach jeder Änderung der Software testen kann, ob alle erwarteten Ergebnisse immernoch korrekt erzeugt werden. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn man einzelne Teile der Software optimieren möchte, damit sie performanter sind.

Für die Pulvermittelung wurde der REPULSION-Algorithmus [21] eingesetzt. Bei einer equidistanten Diskretisierung des (θ, φ)-Raums besteht der Nachteil darin, daß für $\theta \approx 0$ und $\theta \approx \pi$ der Wichtungsfaktor $\sin(\theta)$ sehr klein wird und viel Rechenzeit für Werte investiert wird, die kaum zum Ergebnis beitragen. Deshalb ist es besser, die (θ, φ)-Werte gleichmäßig auf der Kugeloberfläche so zu verteilen, daß die Wichtungsfaktoren etwa gleich sind. Genau dies tut REPULSION.

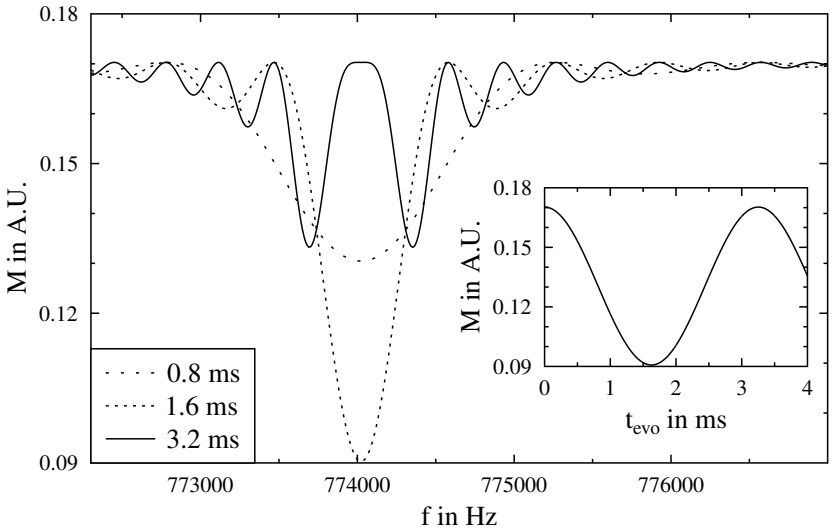

Abbildung 5: Polarisationstransferrechnung für ein einzelnes Paar aus ^{1}H und ^{39}K mit einem Abstand von 3 Å. Die Quadrupolparameter sind: $\omega_Q = 2{,}2 \cdot 10^6\,\mathrm{s}^{-1}$ und $\eta = 0{,}6$. Messung der Magnetisierung von ^{1}H. Die eingesetzte Graphik zeigt die Magnetisierung über der Evolutionszeit für ein äußeres Magnetfeld von 774 kHz. Die Oszillationen sind mit einer Wiederkehrzeit von etwa 3,2 ms gut zu erkennen. Die Hauptgraphik zeigt Schnitte für ausgewählte Evolutionszeiten. Sie wurden als das $^1/_4$-, $^1/_2$- und 1-fache der Wiederkehrzeit gewählt. Auf der Abszisse ist das Magnetfeld aufgetragen.

3.2 Oszillationen bei Polarisationstransfer

3.2.1 Phänomen

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben wurde, ist der Zeitentwicklungsoperator unitär. Dies kann als eine Drehung aufgefasst werden. Wenn man also lange genug dreht, könnte man in den Ausgangszustand zurückkehren. Der poincarésche Wiederkehrsatz ist hier zu beachten: Der Hilbertraum hat ein abgeschlossenes Volumen und der Hamiltonian ist nicht explizit von der Zeit abhängig. Dementsprechend sollte das System nach einer endlichen Zeit wieder beliebig nahe an den Anfangszustand zurückkehren und es sollte Oszillationen geben, da dies unendlich oft passiert.

Oszillationen für Polarisationstransfer wurden für Experimente mit ^{13}C und ^{1}H unter Hartmann-Hahn-Bedingung schon gezeigt [8]: Hierbei wurde durch entsprechende Experimentführung die Magnetisierung des ^{13}C vernichtet. Danach konnte die Magnetisierung vom direkt an den Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff zum Kohlenstoff transferiert werden. Und wanderte dann auch wieder zurück auf das Proton.

Für die Experimentführung im FC sollte dieses Phänomen auch auftreten. Da Poincaré keine Aussage über die Größe der Wiederkehrzeit macht, ist es sinnvoll, eine Proberechnung mit realistischen Werten durchzuführen, um diese Zeit für reale Systeme abschätzen zu können. Abbildung 5 zeigt eine beispielhafte Rechnung. Die Wiederkehrzeit beträgt in diesem Fall etwa 3,2 ms, was gut messbar sein sollte.

Dieses Phänomen wurde bis heute im FC nicht beobachtet. Es gibt mehrere Gründe, warum dieses Phänomen so schwer zu beobachten ist.

Viele Messungen werden am Pulver durchgeführt. Die einzelnen Kristallite sind gegenüber dem äußeren Magnetfeld verschieden ausgerichtet. Dies führt zu verschiedenen Quadrupolwechselwirkungen. Für ein gegebenes Magnetfeld ist die Oszillationsperiodendauer deshalb für jeden Kristalliten eine andere und es kommt zu einer destruktiven Überlagerung, so daß die einzelnen Oszillationen nicht messbar sind. Dies kann durch die Messung an einem Einkristall, in dem nur eine kleine Menge an Einbaulagen vorhanden sind, verhindert werden. Die einzelnen Einbaulagen werden im typischen Fall getrennte Polarisationstransfereffekte zeigen.

Ein weiterer Grund ist typischerweise die Menge der beteiligten Quanten. Wenn zu viele Kerne am relevant wirksamen Hamiltonian bzw. dem respektive gewählten Hilbertraum beteiligt sind, so ist die resultierende poincarésche Wiederkehrzeit so riesig, daß sie nicht mehr messbar ist [2]. Genau dies liegt aber in fast allen Kristallsystemen vor, da die einzelnen Kerne paarweise gebunden sind und man eigentlich einen sehr großen Hilbertraum betrachten muß.

Schließlich sind instrumentelle Stabilitäten auch von Interesse: Eine zu große räumliche Feldinhomogenität im Bereich der Probe würde — wie beim Pulver — zu verschiedenen Periodendauern und entsprechender destruktiver Überlagerung führen. Zeitliche Feldinstabilitäten würden zwar im Einzelexperiment erst einmal nicht stören, da sie nur die effektive Periodendauer verändern würden. Aber dies würde bei einer Wiederholung zur Signalakkumulation wirksam werden und auch zu einer destruktiven Überlagerung führen. Weiterhin würde es die Messung der Oszillationen auch erschweren, da es wie ein Jitter pro Experiment wirken würde.

Jeder dieser Effekte alleine würde die Beobachtung des Phänomens verhindern oder zumindestens erschweren. Um das Phänomen beobachten zu können, müssen alle diese Effekte beachtet werden.

3.2.2 Mögliche Substanzen und erste Messungen

Um die von der Theorie vorhergesagten Oszillationen beim Polarisationstransfer beobachten zu können, sind also einige Bedingungen wichtig: Vorallem wird ein Paar aus einem Proton (oder Flour) und einem Quadrupolkern benötigt, das sonst keine weiteren relevanten Wechselwirkungen mit anderen Kernen hat. Die Paare müssen also räumlich getrennt sein. Weiterhin muß die Substanz als Einkristall verfügbar sein. Und schließlich sollte das T_1 nicht zu kurz sein, um den Effekt nicht zu verdecken, andererseits sollte es aus experimenteller Sicht auch nicht extrem groß sein.

Grundsätzlich macht es Sinn, potentielle Probenmaterialien erst als Pulver zu vermessen: Pulver sind in der Regel leichter zu beschaffen. Da die Dips im Pulver viel breiter sind, ist deren Positionsbestimmung mit weniger Zeitaufwand verbunden. Aus diesen Gründen fanden die ersten Testmessungen am Pulver statt und die entsprechenden Simulationsrechnungen wurden mit Pulvermittelung durchgeführt.

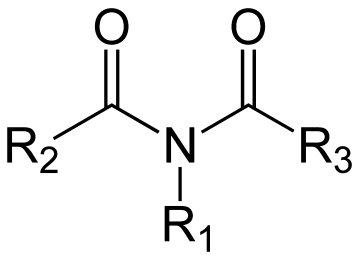

Abbildung 6: Funktionelle Gruppe in Imiden

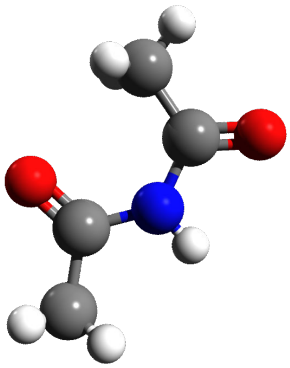

Abbildung 7: Struktur von Diacetamid. Abstand N−H: 0,882 Å, intermolekularer Abstand H···H: 2,663 Å, intramolekularer Abstand H···H: 2,263 Å.

Es wurden verschiedene Probenmaterialien in Betracht gezogen. Planungen, diese Proben zu vermessen, sind — bis auf allererste Testmessungen — aus verschiedenen Gründen nicht weiter verfolgt worden:

Imide Diese Substanzen besitzen die in Abbildung 6 gezeigte funktionelle Gruppe. Angedacht worden sind Messungen an Phthalimid, Diacetamid sowie Maleimid und Succinimid, bei denen der Rest R_1 durch ein Proton ersetzt ist. Das Proton und der Stickstoff bilden also das Paar. Der Abstand zu den anderen relevanten Kernen (etwa in R_2, R_3 oder intermolekular) sollte in typischen System groß genug sein, sodaß die entsprechende Wechselwirkung vernachlässigt werden kann.

An Phthalimid und Diacetamid sind auch erste Testmessungen durchgeführt worden. Phtalimid besitzt bei einem Magnetfeld von 2 T eine T_1-Zeit von mehreren tausend Sekunden und ist damit aus experimenteller Sicht nicht praktikabel.

Den größten Fortschritt an dieser Substanzklasse konnte bei Diacetamid erreicht werden. Die Kristallstruktur ist bekannt [9] und erfüllt die gewünschten Eigenschaften sehr gut (siehe Abbildung 7). Das T_1 von $(20{,}0 \pm 0{,}7)$ s bei 2,5 MHz

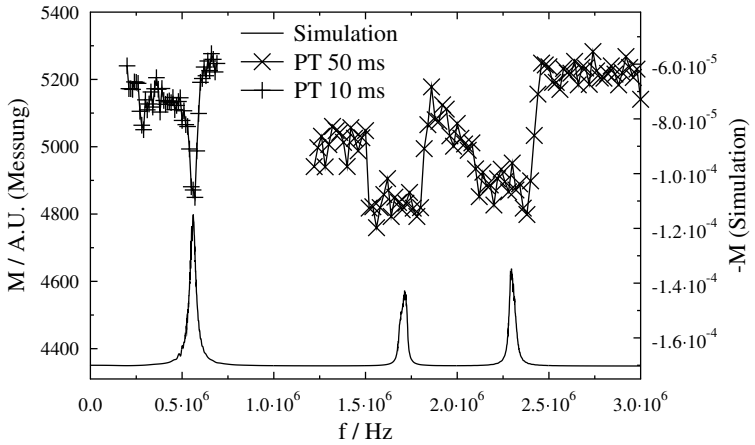

Abbildung 8: Messungen (Pulver) und Simulationen (Pulvermittelung) zu Diacetamid. Die Messungen sind typische Magnetisierungsmessungen mit der angegebenen Zeit als t_{evo}. Die Simulationen wurden ähnlich wie in Abschnitt 5.5 durchgeführt. Die entsprechenden Parameter für N lauten: $\omega_Q = 12{,}5 \cdot 10^6\,\text{s}^{-1}$, $\eta = 0{,}42$.

erlaubte die Durchführung von Magnetisierungsmessungen. Abbildung 8 zeigt diese Messung und eine entsprechende Simulation. Da die gemessenen Dips viel breiter als die aus der Simulation sind, liegt — wie in Abschnitt 5.5 — die Vermutung nahe, daß es in dieser Substanz Bewegung geben könnte. Aus diesen Gründen scheint die Substanz für die Messung von Polarisationstransfereffekten ungeeignet.

Die anderen genannten Probenmaterialien Maleimid und Succinimid sind aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften als mögliche Proben ausgeschlossen worden, da mit der vorhandenen Ausstattung ein adäquater Umgang nicht gewährleistet werden konnte.

Kristallwasser Eine andere Alternative stellen Substanzen mit Kristall- oder Hydratwasser dar. In einigen dieser Substanzen sind die Wassermoleküle räumlich gut getrennt und wenn keine weitere relevante Wechselwirkung mit den anderen Kernen im Kristallgiter vorliegt, stellen die beiden Wasserstoffe ein gutes Paar dar. Durch Ersetzen eines der beiden Wasserstoffe mit ^{2}H erhält man das gewünschte Paar aus einem Proton und einem Quadrupolkern. Die bei einer halbdeuterierten Probe zusätzlich auftretenden Wassermoleküle mit zwei ^{1}H bzw. zwei ^{2}H stören hierbei nicht.

Bei Gips ($CaSO_4 \cdot H_2O$) wurden diese isolierten Wassermoleküle bereits 1948 von Pake zum Nachweis des nach ihm benannten Spektrums genutzt[3]. Die Messung von Polarisationstransfer war an Gipseinkristallen mit halbdeuterier-

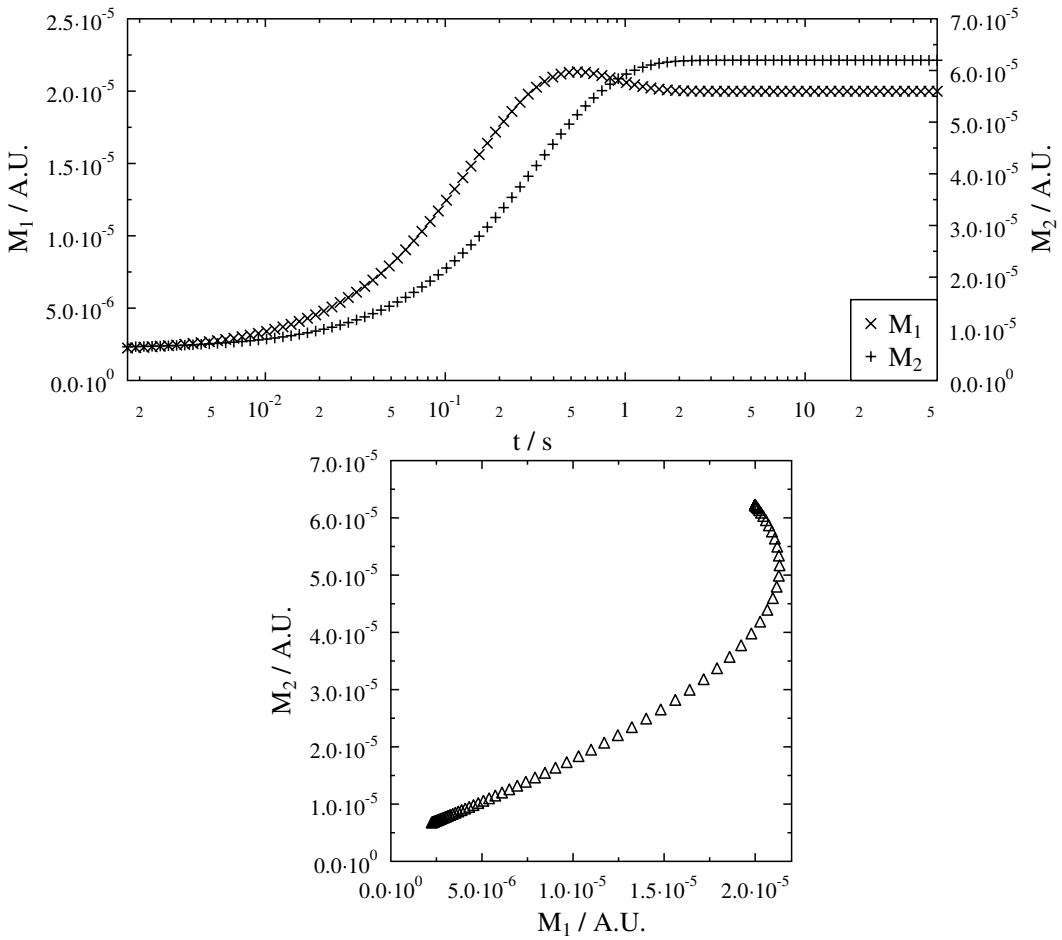

Abbildung 9: Magnetisierungsverlauf für ein System aus zwei Kernen mit Spin 1/2 und $\gamma_2 = 3{,}1 \cdot \gamma_1$. Oben: Darstellung der Magnetisierung der beiden Kerne über der Zeit. Unten: Darstellung der beiden Magnetisierungen gegeneinenander für die gleichen Zeiten wie oben.

tem Hydratwasser angedacht. Da die Zucht eines solchen Einkristalls jedoch mit sehr hohem experimentellen Aufwand verbunden ist, war dies im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Eine erfolgverversprechende Variante sind $NaCl \cdot 2\,H_2O$-Einkristalle, da bereits vor über 40 Jahren NMR-Messungen daran durchgeführt worden sind [5] und auch deren Kristallstruktur bekannt ist [7]. Allerdings sind auch hier aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit keine weitergehenden Schritte unternommen worden.

3.3 Interessante Relaxationseffekte

Während einiger Testrechnungen mit Zwei-Spin-Systemen sind recht interessante Magnetisierungskurven entstanden. Abbildung 9 zeigt eine entsprechende Rechnung

für die folgende Konstallation:

- Spin 1 = $1/2; \gamma_1 = \gamma_{\text{Proton}}$
- Spin 2 = $1/2; \gamma_2 = 3{,}1 \cdot \gamma_1$ (Das Verhältnis zwischen Spin 1 und Spin 2 ist nahe am Verhältnis für ^{13}C zu ^{1}H.)
- Abstand Spin 1 – Spin 2: 2 Å
- Form der Spektraldichte ist Debye-förmig mit $\tau_c = 0{,}2 \cdot 10^{-9}$ s
- Temperatur: 300 K
- Präparationsmagnetfeld, für das Anfangsbesetzungszahlen berechnet werden: 1,174 T
- Evolutionsmagnetfeld, für das die Spektraldichten berechnet und in der Störungsrechnung benutzt werden: 11,74 T

Diese Parameter beschreiben zwar kein realistisches Modell, können aber ohne qualitative Änderungen am Ergebnis an reale Bedingungen angepasst werden.

Die Magnetisierung von Spin 1 zeigt ein deutliches Überschwingen und einen biexponentiellen Aufbau. Kimmich [22, Gl. 12.29ff] wies bereits darauf hin, daß der Magnetisierungsaufbau heteronuklearer Systeme eine Biexponentialität haben sollte. Somit ist dieses Resultat der Rechnung nicht alzu überraschend, allerdings wurde dieser Effekt in realen Messungen noch nicht beobachtet.

Betrachtet man zusätzlich die Magnetisierung von Spin 2, wird die Ursache dieses Verhaltens deutlicher: Das Gesamtspinsystem befindet sich noch immer in einem Nichtgleichgewichtszustand, wenn Spin 1 das Maximum erreicht. Dies wird auch deutlich, wenn man die Magnetisierung von Spin 2 gegen die von Spin aufträgt (Abbildung 9 unten). In dieser Darstellung sieht man einen biexponentiellen Verlauf, nur die Hauptachsen (sprich: Eigenvektoren) dieses Verlaufs liegen so, daß die Projektion der Trajektorie des Gesamtsystems auf die Beobachtungsgröße $\hat{I}_{1z}$ einen Überschwinger ergibt.

4 Protonenleiter $K_3H(SO_4)_2$

Im Rahmen einer Kooperation mit Herrn Ostrowski aus Posnań in Polen wurde der Protonenleiter $K_3H(SO_4)_2$ im FC untersucht. Dabei wurden sowohl Relaxationsmessungen als auch Polarisationstransfermessungen durchgeführt. Letztere wurden insbesondere an einem orientierten Einkristall durchgeführt. Diese Messungen sollen hier untersucht werden.

Die Relaxationsmessungen wurden bei den Temperaturen 300 K, 330 K, 360 K und 380 K ausgewertet. Die Messungen bei höheren Temperaturen konnten nicht konsistent ausgewertet werden und es wird davon ausgegangen, daß die Substanz sich langsam verändert hat, da diese Temperaturen schon in der Nähe des Phasenübergangs sind. Die Ergebnisse wurden in [47] präsentiert: Es gibt einen langsamen Prozeß. Dieser wurde als Dipol-Dipol-basierte Relaxation zwischen zwei H mit einer Debye-Spektraldichte ausgewertet (siehe auch Abschnitt 5.6.1) und ergab für 300 K eine Korrelationszeit von $(4{,}2 \pm 0{,}6)$ ms und eine Aktivierungsenergie von $(0{,}67 \pm 0{,}04)$ eV. Diese stimmt gut mit der Aktivierungsenergie aus den Messungen mit stimulierten Echos an $K_3D(SO_4)_2$ von 0,72 eV [29] überein. Dieser Wert stimmt auch sehr gut mit der Aktivierungsenergie von $(0{,}68 \pm 0{,}01)$ eV, die bei Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wurde [24], überein. Wenn man aus den Korrelationszeiten Leitfähigkeiten berechnet, so passen diese sehr gut zu denen von Chisholm und Haile [24].

4.1 Substanzklasse und Literatur

Der Stoff $K_3H(SO_4)_2$ (kurz KHS) gehört zur Gruppe der festen, anorganischen Säuren und zeichnet sich insbesondere durch ausgezeichnete protonische Leitfähigkeit[11, 30] für Temperaturen oberhalb von $T_c = 478$ K aus[33] (siehe auch Abbildung 10). Damit verbunden ist ein struktureller Phasenübergang von der Kristallsymmetriegruppe C2/c zu $R\bar{3}m$ [50, 53] und gleichzeitig ein Übergang von ferroelastisch zu parraelastisch[18, 39]. Diese Superprotonenleitfähigkeit ist prägend für die gesamte Stoffklasse $M_3H(XO_4)_2$ mit M = {Rb, K, Cs, NH_3}, sowie X = {S, Se, P}, weshalb diese Stoffklasse in den vergangen Jahren in den Fokus der Brennstoffzellenforschung gerückt ist [25, 26, 15].

Außerdem besitzt KHS einen Isotopeneffekt für Wasserstoff. Es tritt ein weiterer Phasenübergang für $T = 81$ K auf, wenn Wasserstoff durch Deuteronen ersetzt wird[20]. Dabei soll es sich um ein quantenmechanischen Effekt des Wasserstoffs handeln, worauf numerische Berechnungen[27, 46] und Streuexperimente[51] hinweisen.

Die Raumgruppe von KHS bei $T = 293$ K ist C2/c [18] (siehe auch Tabelle 1 und Abbildung 11). Beim Aufheizen der Probe vollzieht KHS einen strukturellen Phasenübergang, der abhängig von der Heizrate leicht variieren kann. Bei Heizraten von 5 K/ min tritt der Pasenübergang bei ca. T=463 K auf [24]. Hierbei wechselt die Raumgruppe von C2/c $\rightarrow$ $R\bar{3}m$ [50]. Die Parameter dieses triklinen Gitters finden sich auch in Tabelle 1.

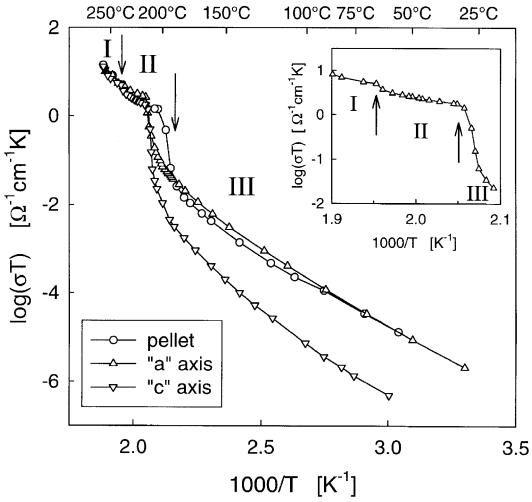

Abbildung 10: Leitfähigkeitsmessungen an $K_3H(SO_4)_2$ [24, Fig. 3a]

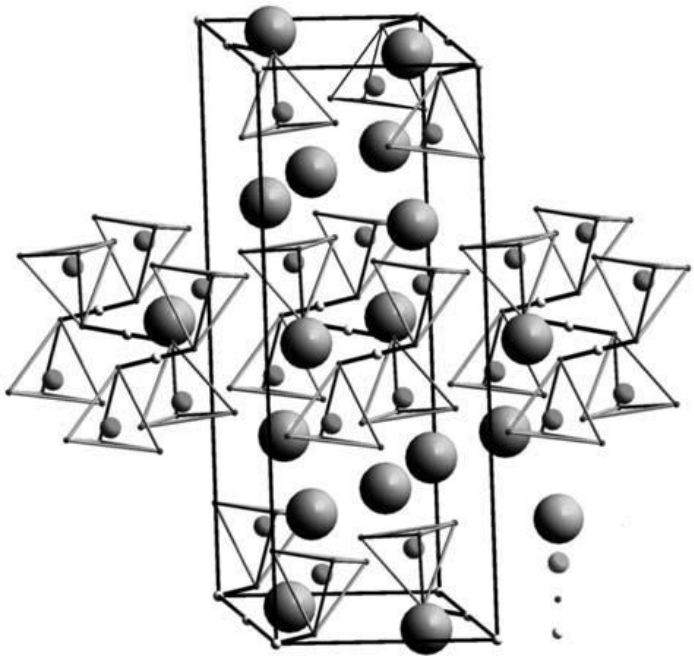

Abbildung 11: Monokline C2/2 Kristallstruktur von KHS bei Raumtemperatur[50].

Tabelle 1: Parameter der Einheitszelle von KHS [18, 53]

Raumgruppe	a in Å	b in Å	c in Å	β	T in K
C2/c	14,685	5,676	9,772	103,0°	293
R$\bar{3}$m	5,73	5,73	21,51	120,0°	

Tabelle 2: Quadrupolkopplungskonstanten von ^{87}Rb in $Rb_3H(SO_4)_2$ $\nu_Q = eQV_{zz}/2h$, mit $V_{zz} = eq$ [23].

Site	Rb(1)	Rb(2')	Rb(2")
ν_Q in MHz	4,8	3,8	3,8
η	0	0,45	0,45

Für $Rb_3H(SO_4)_2$, das bei Raumtemperatur die gleiche Struktur und sehr ähnliche Parameter der Einheitszelle besitzt, wurden sowohl die Quadrupolkopplungskonstanten als auch die Orientierung der Hauptachsen des EFG gut bestimmt [23] (siehe Tabelle 2).

4.2 Polarisationstransfer am Einkristall

Da die Auswertung der Relaxationsmessungen klar zeigt, daß bei Raumtemperatur sehr wenig Dynamik in diesem System vorliegt, kann man davon ausgehen, daß die Dipps auf Polarisationstransfer und nicht Relaxation zurückzuführen sind.

Es wurden Polarisationstransfermessungen an einem KHS-Einkristall[2] durchgeführt. Der Kristall wurde dabei so orientiert, daß die z-Achse des Laborsystems (also die Richtung des B_0-Feldes) senkrecht auf den kristallographischen Achsen a und b war. Es waren weitere Messungen mit anderen Orientierungen geplant. Bei dieser ersten Messung fanden sich im Bereich von 535 kHz bis 630 kHz acht Dipps und im Bereich 1155 kHz bis 1310 kHz vier weitere (siehe Abbildungen 12 und 13). Um diese Dipps besser untersuchen zu können, wurden sie mit Gausskurven parametrisiert. Die entsprechenden Kurven finden sich auch in den Abbildungen.

Da der obere Frequenzbereich etwa die doppelten Frequenzen des unteren Bereiches enthält, lag die Vermutung nahe, daß es sich um einen Doppelquanteneffekt handeln könnte. Es gibt drei Modelle, um die Messungen zu erklären:

1. Neben den normalen Übergängen gibt es noch weitere Übergänge. Zwei K machen gleichzeitig einen Übergang, während ein H auch einen Übergang vollführt. Da die Energie erhalten werden muß, müssen die Energieniveaus des H einen doppelt so großen Abstand haben. Der Doppelquantenübergang findet also etwa beim doppelten Magnetfeld statt. Die Übergänge im niedrigen Frequenzbereich wären die normalen Übergänge, die von zwei verschiedenen Einbaulagen stammen und somit die acht Dipps erklären. Die im höheren Frequenzbereich sind entsprechend die Summe der entsprechenden Übergänge. Dies ergibt zwar mehr als vier Dipps, aber da die Dipps sehr nahe beieinander sind, sind diese nicht mehr als einzelne auflösbar und so entstehen die vier Dipps.

[2] Der Einkristall wurde im Fachbereich Chemie mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie orientiert.

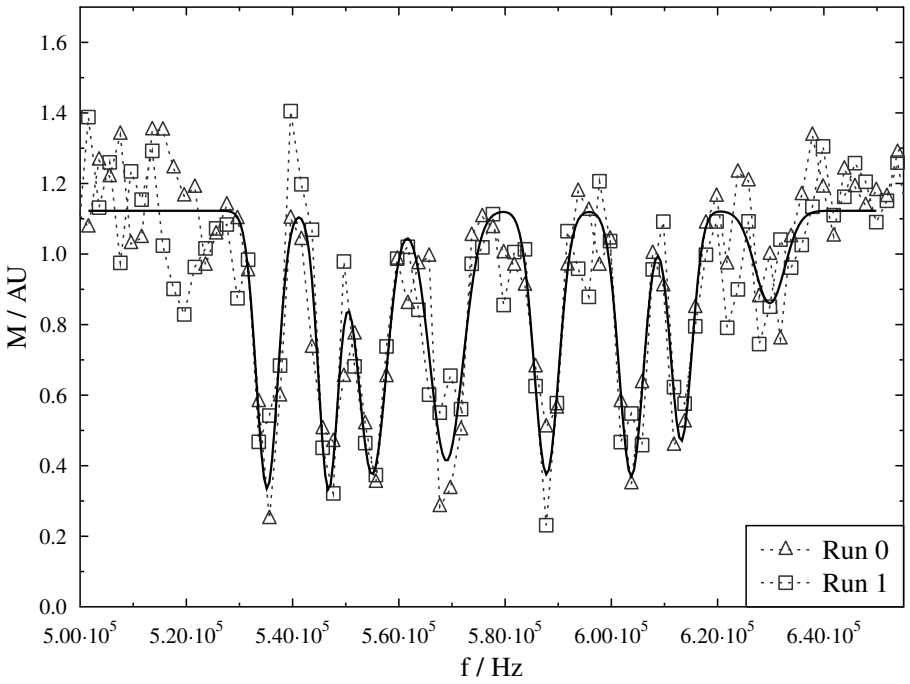

Abbildung 12: Polarisationstransfermessung an $K_3H(SO_4)_2$ bei 300 K und einer Polarisationstransferzeit von 70 ms. Um die Reproduzierbarkeit zu bestimmen, wurden mehrere Messungen durchgeführt. Die Messungen wurden der Übersichtlichkeit halber mit Linien verbunden. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung mit acht Gausskurven dar. Diese haben etwa eine Breite von 3 kHz. Zentrum in kHz: $535{,}2 \pm 0{,}3$, $546{,}7 \pm 0{,}3$, $555{,}0 \pm 0{,}3$, $569{,}0 \pm 0{,}4$, $587{,}8 \pm 0{,}3$, $603{,}8 \pm 0{,}3$, $613{,}1 \pm 0{,}3$ und $629{,}8 \pm 0{,}9$.

2. Alternativ betrachtet man zwei H und ein K. In diesem Fall müssen die Übergänge in den Protonen zusammen die entsprechende Energie liefern. Es reicht also etwa das halbe Magnetfeld aus. Entsprechen wären die Dipps bei niedrigen Frequenzen die Doppelquantenübergänge.

   Auch hier ist die Vermutung, daß die Dipps im hohen Frequenzbereich so nahe beinander sind, daß sie nur als vier Stück auflösbar sind und erst im niedrigen Frequenzbereich auflösbar wären.

3. Es gibt drei Einbaulagen mit verschiedenen Quadrupol-Wechselwirkungen, die alle getrennt für die jeweiligen Dipps verantwortlich sind.

Für das erste Modell wurden verschiedenste Simulationsrechnungen durchgeführt. Diese haben gezeigt, daß dieser Effekt grundsätzlich vorhanden ist. Er benötigt aber aus ungeklärten Gründen zwei H und zwei K. Die Simulationen haben auch gezeigt, daß dieser Effekt sehr ineffektiv ist und nur sichtbar wäre, wenn die Abstände zwischen den Kernen deutlich kleiner als im vorliegenden System wären. Diese Erklärung scheint also im vorliegenden Fall nicht zuzutreffen. Das zweite Modell (welches nicht

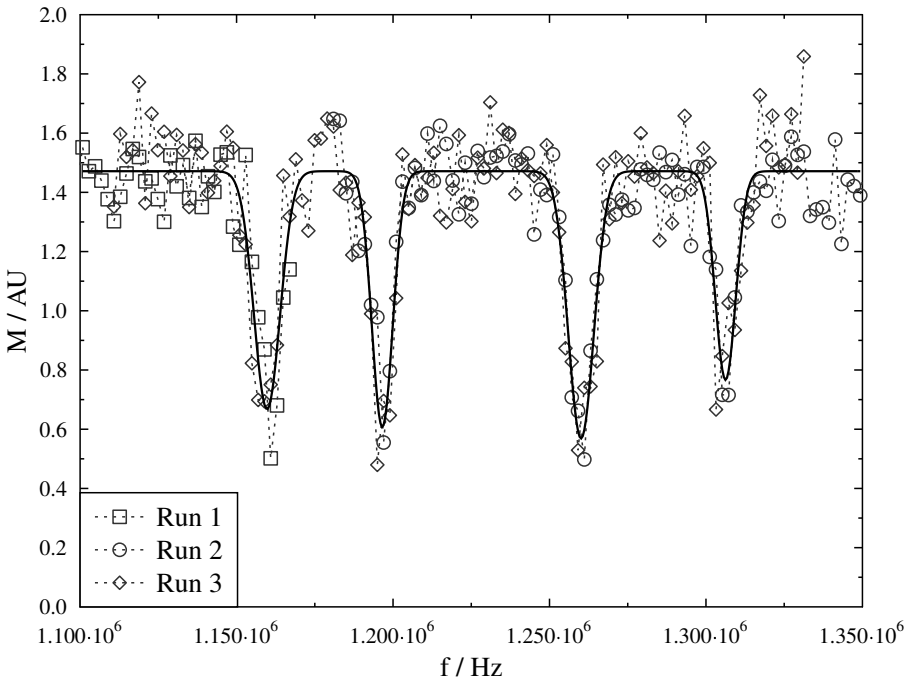

Abbildung 13: Polarisationstransfermessung an $K_3H(SO_4)_2$ bei 300 K und einer Polarisationstransferzeit von 70 ms. Um die Reproduzierbarkeit zu bestimmen, wurden mehrere Messungen durchgeführt. Die Messungen wurden der Übersichtlichkeit halber mit Linien verbunden. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung mit vier Gausskurven dar. Diese haben etwa eine Breite von 4 kHz. Zentrum in kHz: 1159,7 ± 0,3, 1196,6 ± 0,3, 1260,1 ± 0,3 und 1306,3 ± 0,3.

so intensiv untersucht wurde) ergab ein sehr ähnliches Bild. Es ist davon auszugehen, daß dieses Modell auch nicht zutrifft.

Die etwa gleichen Breiten der Dipps von etwa 2 kHz bis 3 kHz sind das erste, was für das dritte Modell spricht. Denn bei Doppelquanteneffekten wären die Breiten deutlich unterschiedlich, da der Effekt nur in einem sehr kleinen Energiefenster auftritt. Die drei postulierten Einbaulagen lassen sich folgermaßen erklären: Es gibt zwei kristallographisch unterschiedliche Einbaulagen (K(1) und K(2)), diese können stark unterschiedliche ω_Q und η besitzen. Pro Einheitszelle existieren vier K(1) und acht K(2). Diese werden jeweils durch entsprechende Symmetrietransformationen ineinander überführt. Der EFG der entsprechenden Einbaulagen sollte auch durch diese Symmetrieoperationen transformiert werden. Dies kann dazu führen, daß für die NMR mehr effektive Einbaulagen relevant sind, da hier die verschiedenen Raumwinkel alle relevant sind. Titze u. a. [23] bezeichnen diese bei $Rb_3H(SO_4)_2$ als Rb(2') und Rb(2"). Es liegt also die Vermutung nahe, daß die vier Dipps im hohen Frequenzbereich von K(1) und die acht Dipps im tiefen Frequenzbereich von K(2') und K(2") erzeugt werden. Daß K(1) das größere ω_Q besitzt ist konsistent mit den Daten von $Rb_3H(SO_4)_2$ (siehe Tabelle 2).

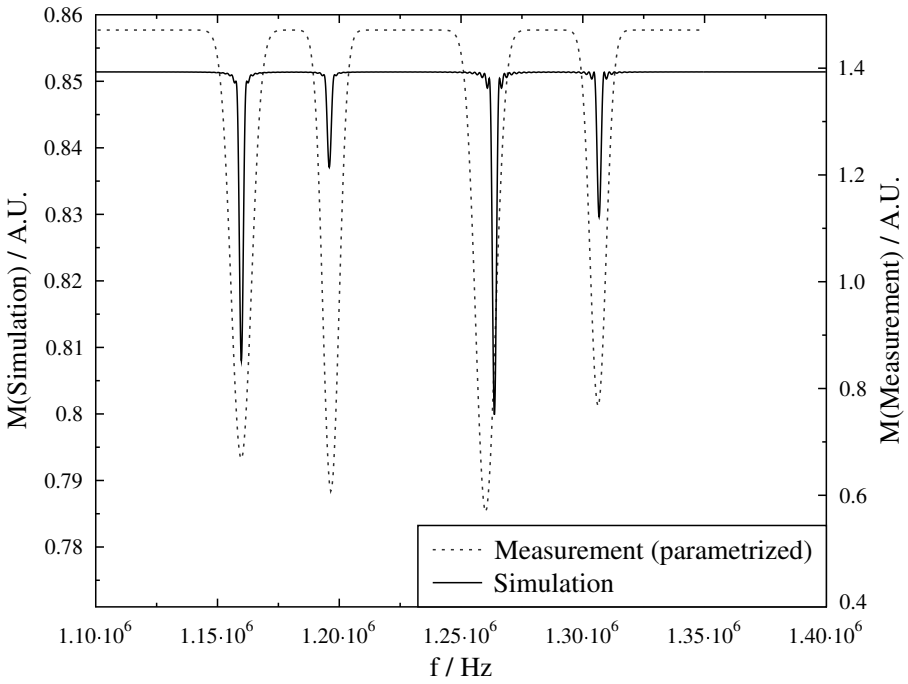

Abbildung 14: Simulationsrechnung für $K_3H(SO_4)_2$. Für K(1) wurden folgende Parameter angenommen: $\omega_Q = 3{,}84 \cdot 10^6\,\mathrm{s}^{-1}$, $\eta = 0{,}11$ und ein Winkel der Hauptachse des EFG zur z-Achse von 77°. Die Simulation wurde für 0,5 ms gerechnet.

Aus den Quadrupolkopplungskonstanten für $Rb_3H(SO_4)_2$ lassen sich mit Hilfe der elektrischen Quadrupolmomente von ^{87}Rb und ^{39}K die Quadrupolkopplungskonstanten für $K_3H(SO_4)_2$ abschätzen. Mit

$$Q(^{87}\mathrm{Rb}) = (0{,}136 \pm 0{,}002)\,\mathrm{b},\ Q(^{39}\mathrm{K}) = (0{,}0585 \pm 0{,}0006)\,\mathrm{b}\ [36]\ \text{und} \tag{4.1}$$

$$\omega_Q = \frac{3e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar} = \left.\frac{3\,2\pi}{2I(2I-1)}\right|_{I=3/2} \cdot \underbrace{\frac{e^2qQ}{2h}}_{\nu_Q} = \pi\nu_Q \tag{4.2}$$

ergeben sich

$$\omega_{Q,\mathrm{est.}}(K(1)) = 6{,}5 \cdot 10^6\,\mathrm{s}^{-1} \quad \omega_{Q,\mathrm{est.}}(K(2)) = 5{,}1 \cdot 10^6\,\mathrm{s}^{-1}. \tag{4.3}$$

Mit diesen Daten kann man eine Simulationsrechnung durchführen. Diese ergibt dann aber Dipps im Bereich 1,3 MHz bis 2,5 MHz, was nicht zu den vorhandenen Messungen passt. Deshalb ist davon auszugehen, daß in $K_3H(SO_4)_2$ andere EFG vorliegen.

Aus der Messung bei einer einzigen Orientierung lassen sich die genauen Quadrupolkopplungskonstanten (insbesondere die Winkel der Achsen des EFG) nicht bestimmen. Beispielhaft wurde für die vier Dipps bei größeren Frequenzen ein Parametersatz für K(1) gesucht, der die Messungen repräsentieren kann. Die entsprechende Rechnung ist in Abbildung 14 dargestellt. Hierbei wurden zwei Protonen, ein K(1) mit den

angegeben Parametern und zwei K(2) angesetzt. Die Orientierung war wie im Experiment. Für die Abweichung der Position des dritten Dipps konnte im Rahmen dieser Arbeit keine Erklärung gefunden werden. Die deutlich unterschiedlichen Tiefen der Rechnung und der Messung erklären sich aus verschiedenen Aspekten: Die Rechnung wurde mit 0,5 ms durchgeführt, da bei größeren Zeiten die Feinstruktur die Übersichtlichkeit stark verringert hätte. Weiterhin treten bei der Messung (70 ms) vermutlich schon Relaxationseffekte auf. Die unterschiedliche Breite der Rechnung und der Messung ist sehr wahrscheinlich auf die instrumentelle Unschärfe zurückzuführen (zum Beispiel die räumliche Inhomogenität des Magnetfeldes).

5 Imidazolium-Molekülkristalle

In diesem Kapitel werden die Messungen an verschiedenen Molekülkristallen mit Imidazolium-Kationen vorgestellt[3]. Für die Analyse wurden verschiedene Modelle in Betracht gezogen: Für die in den Messungen auftretenden Peaks werden sowohl Polarisationstransfer als auch Relaxation untersucht. Polarisationstransfer scheint nach dieser Analyse eher unwahrscheinlich, weshalb der größte Teil dieses Kapitels die Relaxationsanalyse behandelt. Da an $Im_5Bi_2Cl_{11}$ die umfangreichsten Messungen durchgeführt wurden und für diese Probe auch viele weitere Literatur vorhanden ist, konzentriert sich dieses Kapitel an den meisten Stellen auf diese Probe.

Tabelle 3 listet alle vorhandenen Proben auf, an denen Messungen durchgeführt wurden. Im bezeichnet Imidazolium, welches eine Ringstruktur besitzt, die in Abbildung 15 dargestellt ist. Das Pr in Probe 4 bezeichnet Pyrazolium, das ein dem Imidazolium ähnlicher Ring ist. Die Stickstoffe sind bei Pyrazolium direkt nebeneinander statt durch ein C getrennt. Bei $Im_5(^{15}N)Bi_2Br_{11}$ (Probe 5) wurde der Stickstoff durch ^{15}N ersetzt. Dieses Isotop hat den Kernspin $1/2$. Die deuterierte Variante von $Im_5Bi_2Cl_{11}$ (Probe 6) unterscheidet sich von der Standardvariante dadurch, daß die Protonen (^1H) an den Stickstoffatomen durch Deuteronen (^2H) ersetzt wurden (Positionen H(1) und H(3), siehe Abbildung 15).

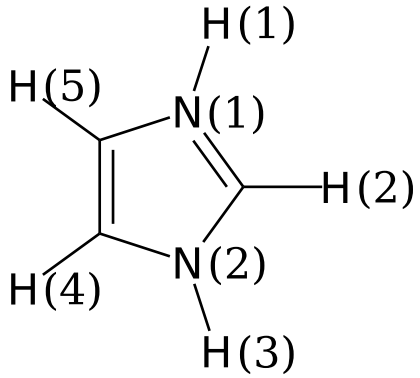

Abbildung 15: Die Strukturformel des Imidazolium-Moleküls. Die für die vorliegende Problemstellung relevanten Atome sind entsprechend benannt.

Tabelle 4 listet alle durchgeführten T_1-Messungen auf. Alle Proben wurden bei 313 K vermessen. $Im_5Bi_2Cl_{11}$ wurde bei fast allen Temperaturen untersucht und Abbildung 16 zeigt einen Überblick über diese Messdaten. In Abschnitt 5.2 werden die Messungen an der Probe mit ^{15}N betrachtet. Die Messungen an der deuterierten Probe ($Im_5Bi_2Cl_{11}$) werden in Abschnitt 5.4 näher beschrieben.

[3]Die Messungen wurden von Herrn Dr. W. Masierak und Herrn M. Sc. C. Uniszkiewicz (Department of physics and materials research, Intitute of informatics and Mechatronics, University of Economy in Bydgoszcz) im Rahmen einer Kooperation an der TU Darmstadt durchgeführt.

Tabelle 3: Übersicht der Proben, an denen Messungen durchgeführt wurden.

Nr.	Substanz
1	$Im_3Sb_2Br_9$
2	$Im_3Bi_2Br_9$
3	$Im_5Bi_2Cl_{11}$
4	$Pr_3Sb_2Br_9$
5	$Im_5(^{15}N)Bi_2Br_{11}$
6	$Im_5Bi_2Cl_{11}$ (deut.)

In Tabelle 5 sind alle Magnetisierungsmessungen aufgelistet. Für 293 K wurden fast alle Proben vermessen. Auch hier wurde $Im_5Bi_2Cl_{11}$ bei fast allen Temperaturen vermessen. Diese Messungen werden insbesondere in Abschnitt 5.5 betrachtet.

$Im_5Bi_2Cl_{11}$ hat bei etwa 360 K einen diskontinuierlichen Phasenübergang (siehe auch Abbildung 17). Da für Phase I nur eine einzelne Messung bei 380 K existiert, wird diese nicht weiter untersucht. Der Phasenübergang bei 166 K ist kontinuierlich, weshalb die Messungen in der Nähe dieser Grenze auch betrachtet werden.

5.1 Die Substanzklasse und Literatur

Die hier untersuchten Substanzen gehören zur Gruppe $R_aM_bX_{3b+a}$, wobei R für ein organisches Kation, M für Sb, Bi und X für Cl, Br, I stehen. Als organisches Kation kommt hier Im (Imidazolium) und Pr (Pyrazolium) zum Einsatz. Es gibt weitere mögliche Kationen: diverse Alkylammonia[17], Pyridinium[28] und Guanidinium[37].

An $Im_5Bi_2Cl_{11}$ wurde in verschiedensten Bereichen geforscht. Beispielweise haben Przeslawski u. a. [42] bei DSC-Messungen beim Aufheizen und Abkühlen Risse in der Probe gefunden. Die Phasenübergänge sind in Abbildung 17 dargestellt. Diese Substanz ist ferroelektrisch, da sie bei 166 K einen order-disorder-Phasenübergang besitzt [35].

Die Struktur von $Im_5Bi_2Cl_{11}$ wird in [35] beschrieben (siehe Tabelle 6 und Abbildung 19). Insbesondere interessant sind die Imidazolium-Ringe: Es gibt vier kristallographisch unterschiedliche Positionen (A-D). Die Position A kommt dabei doppelt vor und ergibt so die 5 Im Anteile. Die Position A ist dabei „dynamisch geordnet“, während die anderen drei Positionen „ungeordnet“ sind (siehe Abbildung 19).

Für den Imidazolium-Ring gibt es drei mögliche Reorientierungen [43]:

1. Achse in Imidazolebene, parallel zur N-N-Achse
2. Achse in Imidazolebene, senkrecht zur N-N-Achse
3. Achse senkrecht zur Imidazolebene

Tabelle 4: Übersicht über die durchgeführten T_1-Messungen: Für Felder mit x sind Messdaten vorhanden.

T / K	$Im_3Bi_2Br_9$	$Im_3Sb_2Br_9$	$Pr_3Sb_2Br_9$	$Im_5Bi_2Cl_{11}$	$Im_5Bi_2Cl_{11}$ (deut)	$Im_5Bi_2Br_{11}$ ^{15}N
77						x
117				x		
144				x		
160				x		
173				x		
189				x		
218				x		
244				x		
272				x		
293	x	x	x	x		
303						x
313	x	x	x	x	x	x
350	x	x	x	x	x	
380	x	x	x	x		

Tabelle 5: Übersicht über die durchgeführten Magnetisierungsmessungen: Es sind die Evolutionszeiten in Millisekunden angegeben, für die Messdaten vorhanden sind. Die Messungen in Klammern enthalten zu viel Rauschen, so daß die Dips nicht erkennbar sind.

T / K	$Im_3Bi_2Br_9$	$Im_3Sb_2Br_9$	$Pr_3Sb_2Br_9$	$Im_5Bi_2Cl_{11}$	$Im_5Bi_2Cl_{11}$ (deut)
117				10	
144				7, 10	
160				6, 10	
173				(3), 5	
189				(2), 4, 8	
218				2, 5, 7	
244				5, 7, 9	
272				3, 5, 7, 9	
293	1, 4	0.4, 0.7, 1, 2.58	10, 50	10, 100	
313			10, 50	10, 16, 125, 200	5, 10
350			15, 50	14, 300	25, 670
380			50	15, 800	

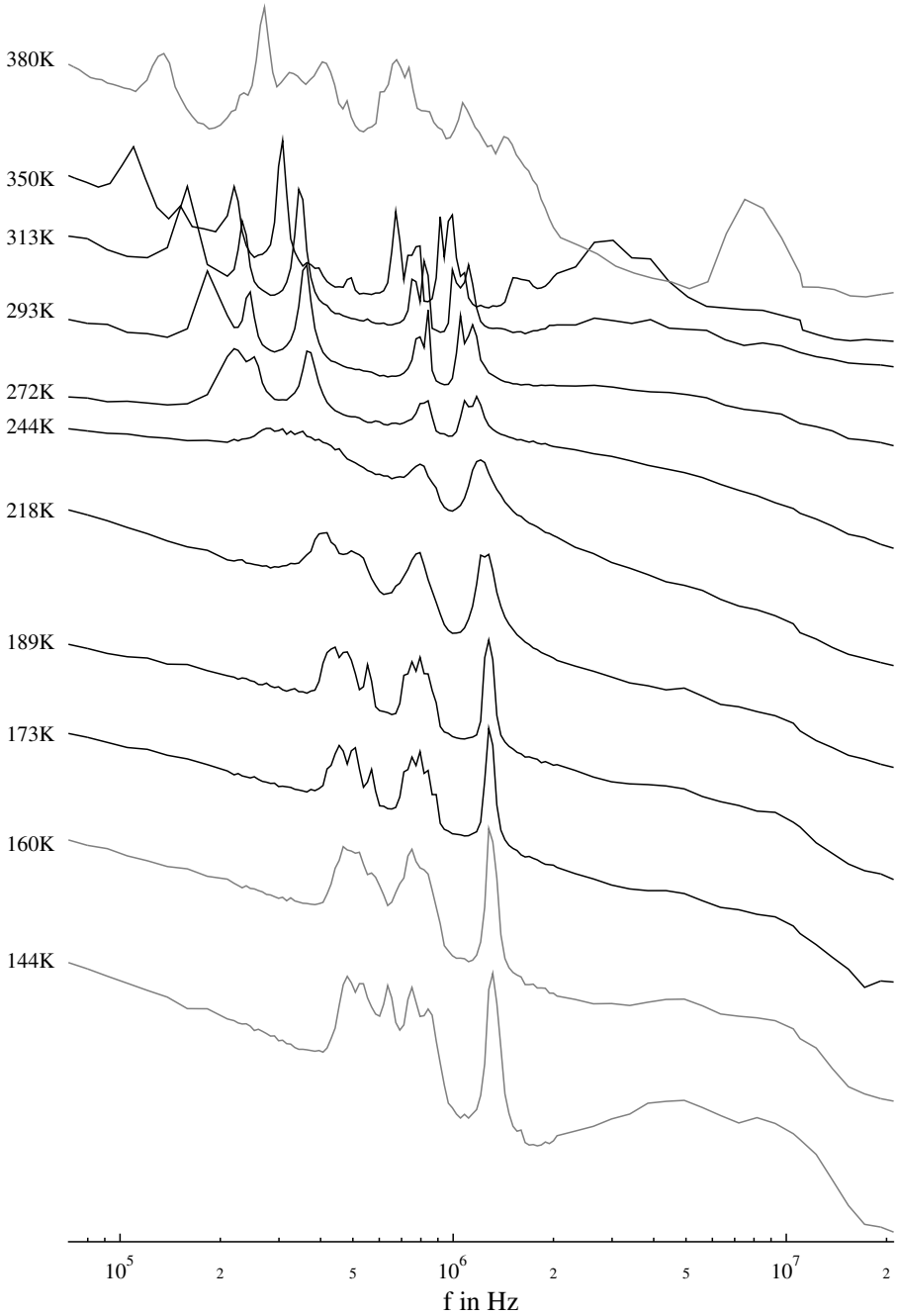

Abbildung 16: Ergebnisse der Messungen von $1/T_1$ für $Im_5Bi_2Cl_{11}$. Gezeigt sind alle wichtigen Temperaturen. Phase I und III sind in grau und Phase II in schwarz dargestellt (siehe auch Abbildung 17).

$$\text{Phase III } (P2_1) \xrightleftharpoons{166\,\text{K, conti.}} \text{Phase II } (P2_1/n) \xrightleftharpoons[360\,\text{K}]{366\,\text{K, disconti.}} \text{Phase I } (P\bar{4}n2)$$

Abbildung 17: Phasenübergänge in $Im_5Bi_2Cl_{11}$ [35]

Tabelle 6: Ausmaße der Einheitszelle von $Im_5Bi_2Cl_{11}$[35]. *: Atompositionen sind bekannt

Phase	Raumgruppe	a in Å	b in Å	c in Å	β	T in K
I	$P\bar{4}n2$	14,28	14,28	9,19	90°	362
II	$P2_1/n$	13,62	14,68	9,05	96,85°	293
II*	$P2_1/n$	13,53	14,61	8,98	98,59°	180
III	$P2_1$	13,62	14,53	8,90	99,16°	130

Bewegung 1 und 2 setzen unterhalb von 166 K ein. Die Reorientierung um die fünfzählige Achse (Bewegung 3) hat eine Aktivierungsenergie von 12,3 kJ mol^{-1} (0,127 eV)

Zdanowska-Fraczek u. a. [52] haben unter anderem Leitfähigkeit gemessen (siehe Abbildung 20) und bezeichnen das System als „superionic“. Sie kommen zu dem Schluß, daß es einen kooperativen Prozeß gibt, der die Ionenleitfähigkeit der Protonen beeinflußt: Die Protonen diffundieren entlang der H−N···Cl Struktur und die Reorientierungen der Imidazolium-Ringe würden dabei helfen. Im Temperaturbereich von 239 K bis 293 K passiert dieser Übergang, bei dem die Ringe von einem geordneten in einen ungeordneten Zustand übergehen.

Zu $Im_3Sb_2Br_9$ gibt es nur Untersuchungen von Piecha u. a. [41]. Die Parameter der Einheitszelle sind in Tabelle 7 dargestellt. Und in Abbildung 18 sind die entsprechenden Phasenübergänge beschrieben.

$$P2_1/c \xrightleftharpoons{237\,\text{K, disconti.}} P2_1/n \xrightleftharpoons[351\,\text{K}]{373\,\text{K, conti.}} \text{Phase 3}$$

Abbildung 18: Phasenübergänge in $Im_3Sb_2Br_9$ [41].

Tabelle 7: Ausmaße der Einheitszelle von $Im_3Sb_2Br_9$[41]. *: Atompositionen sind bekannt [58].

Phase	Raumgruppe	a in Å	b in Å	c in Å	β	T in K
I*	$P2_1/c$	20,79	8,77	15,84	111,43°	100
II*	$P2_1/n$	10,56	8,89	15,42	106,98°	273
III						

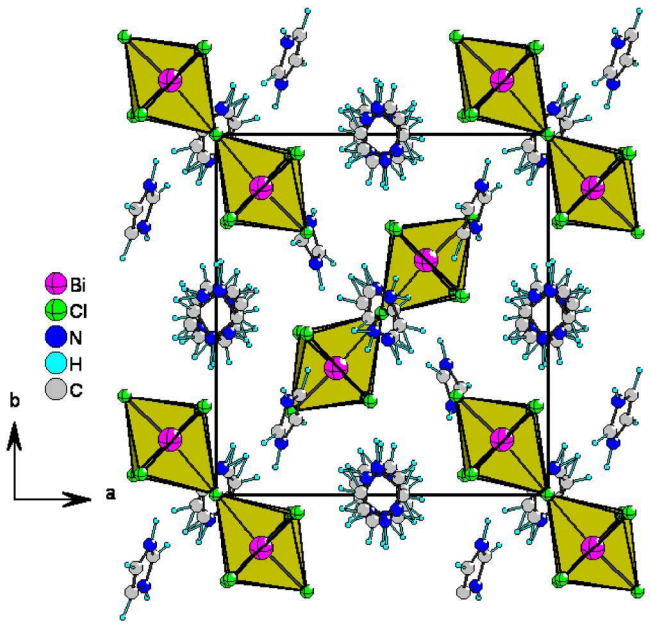

Abbildung 19: Einheitszelle von $Im_5Bi_2Cl_{11}$ in Richtung der *c*-Achse [35, FIG 2]. Die Imidazolium-Ringe, die scheinbar zehn Wasserstoffatome besitzen, sind die dynamisch ungeordneten. Die mit fünf Wasserstoffatmen sind die in Position A.

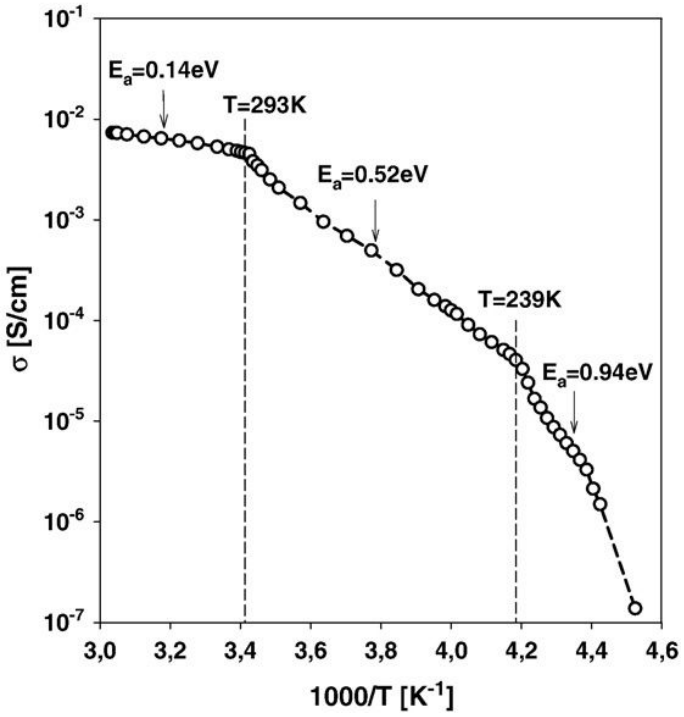

Abbildung 20: DC-Leitfähigkeit von $Im_5Bi_2Cl_{11}$, gemessen per AC-Impedanzmessungen [52, Fig. 1]

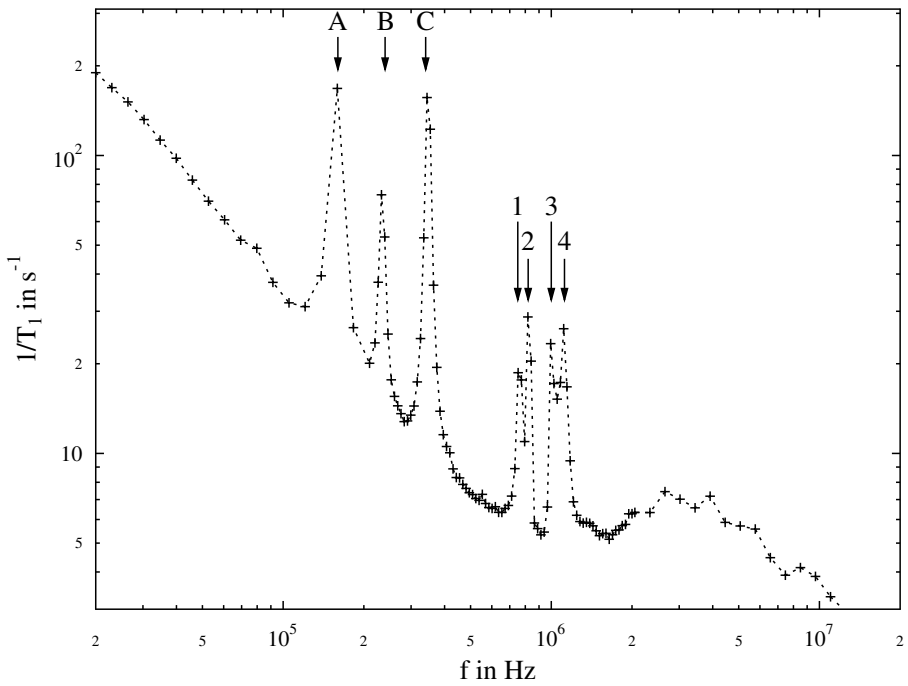

Abbildung 21: Darstellung der Bezeichnung der Peaks für $Im_5Bi_2Cl_{11}$. Dargestellt ist beispielhaft die Messung bei 313 K.

5.2 Identifikation der Peaks

Um die Peaks in den Relaxationsmessungen im weiteren Text gut beschreiben zu können, wurden diese mit 1, 2, 3, 4, A, B und C benannt. Die entsprechende Struktur ist in Abbildung 21 dargestellt.

Diese Peaks stammen von der Interaktion zwischen Protonen und Stickstoffen. Dies läßt sich anhand von zwei Messungen gut nachvollziehen:

1. Bei einem Vergleich mit einer Probe, bei der ^{14}N durch ^{15}N ersetzt wurde, sieht man sehr deutlich, daß diese Peaks nicht mehr vorhanden sind (Abbildung 22). Im Gegensatz zu ^{14}N (Spin 1) hat ^{15}N den Spin $1/2$.

2. Anstelle die Stickstoffe durch ein anderes Isotop zu ersetzen, kann dies natürlich auch mit den Protonen geschehen. Die entsprechenden Auswertungen für diese Messungen finden sich in Abschnitt 5.4.

Die weiteren Peaks in den verschiedenen Proben rühren sehr wahrscheinlich von der Interaktion mit den anderen Quadrupolkernen im System her. Eine genaue Analyse fand im Rahmen dieser Arbeit nicht statt.

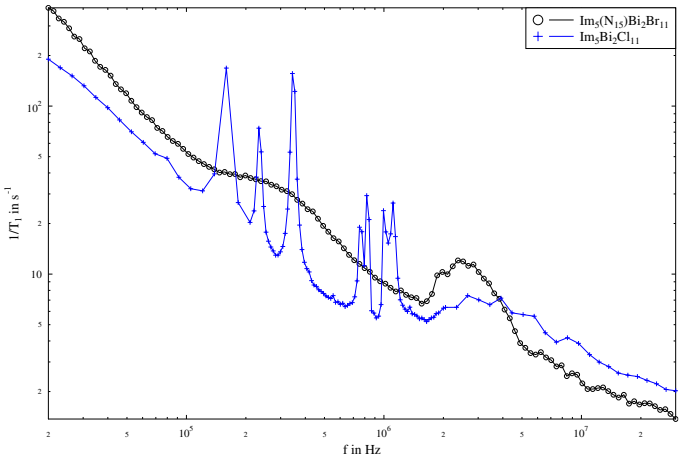

Abbildung 22: Vergleich von Probe 5 ($Im_5(^{15}N)Bi_2Br_{11}$) mit $Im_5Bi_2Cl_{11}$. Es ist gut zu erkennen, daß die Standardpeaks (1-4, A-C) in der Probe mit ^{15}N fast nicht mehr auftreten. Dies ist ein sehr deutliches Indiz für den Zusammenhang dieser Peaks mit dem Stickstoff.

5.3 Analyse der Anfangsamplitude

Für die T_1-Messungen wird die Magnetisierung nach verschiedenen Evolutionszeiten bestimmt. Aus technischen Gründen sind nur Zeiten größer als etwa 3 ms möglich. Man kann nun versuchen, aus den so erhaltenen Werten die Magnetisierung zum Zeitpunkt 0 zu extrapolieren. Die so erhaltene Anfangsamplitude sollte nur die Magnetisierung direkt nach dem Wechsel in das Evolutionsfeld darstellen und im kompletten Magnetfeldbereich konstant sein, da sie der Gleichgewichtsmagnetisierung im Polarisationsfeld entspricht. Eine Abweichung hiervon wäre also interessant.

Nachdem die Magnetisierungskurve mit Gleichung (2.1) angepasst wurde, ergibt sich die Anfangsamplitude als $A + B$. Wie man examplarisch in Abbildung 23 (0 ms) für $Im_5Bi_2Cl_{11}$ bei 293 K sieht, ist dieser Wert in den Dips deutlich niedriger als außerhalb. Weiterhin ist er aber auch außerhalb der Dips nicht konstant.

Diese Erniedrigung in den Dips könnte durch einen zweistufigen Prozeß verursacht werden: Bei sehr kurzen Evolutionszeiten, also nicht beobachtbar, könnte etwa durch Polarisationstransfer Magnetisierung von den Protonen zu den Stickstoffen transferiert werden und so fehlen. Die langsamere Relaxation würde dann die verbliebene Magnetisierung betreffen. Die zurückextrapolierte Anfangsamplitude wäre dann um die fehlende Magnetisierung erniedrigt (siehe Abbildung 24a).

Die Abweichungen von der konstanten Anfangsamplitude auch außerhalb der Dips deuten auf eine systematische Fehlerquelle hin. Eine solche Fehlerquelle ist die Wahl des Zeitnullpunktes. Wird dieser falsch gewählt, führen alleine verschiedene Relaxationsraten zu verschiedenen scheinbaren Anfangsamplituden (siehe Abbildung 24b). Da beim Schalten vom Polarisationsfeld in das Evolutionsfeld Zeit vergeht und es auch eine Zeit dauert, bis das Magnetfeld sich stabilisiert hat, ist es nicht ganz eindeutig, an welche Stelle man den Zeitnullpunkt legen sollte: Man könnte ihn direkt hinter

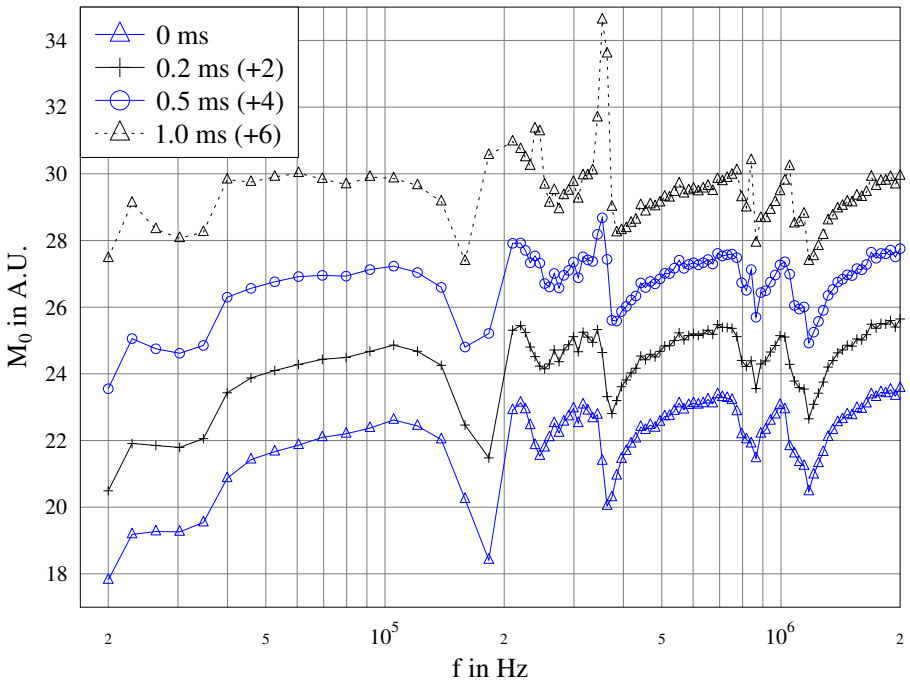

Abbildung 23: Zurückextrapolierte Magnetisierung zum Zeitpunkt 0 für $Im_5Bi_2Cl_{11}$ bei 293 K. 0 ms stellt die Daten mit dem nominellen Zeitnullpunkt dar. Die jeweils angegebene Zeit ist die Verschiebung Δt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Daten zum einen mit Linien verbunden und zum Anderen um den angegebenen Wert in y-Richtung verschoben.

die schnelle Schaltphase legen, da hier das Zielmagnetfeld schon bis auf wenige Prozent erreicht ist und die Relaxation für dieses Magnetfeld bereits beginnt. Alternativ legt man ihn auf die Zeit nach der Stabilisierung, da erst hier wirklich das exakte Magnetfeld erreicht wurde. Es handelt sich hier um wenige Millisekunden, weshalb diese Betrachtungen für die meisten Messungen nicht sehr relevant sind. Insbesondere betreffen sie die Relaxationsraten, an denen man meist bei FC-Messungen interessiert ist, fast gar nicht.

Diesen systematischen Fehler kann man teilweise in der Auswertung korrigieren, indem man den Zeitnullpunkt entsprechend verschiebt. Da nicht klar ist, wie der korrekte Zeitnullpunkt zu wählen ist, bleibt nur die Option, verschiedene Zeitverschiebungen zu testen und die resultierenden Daten zu interpretieren. Anstatt die Daten mit Gleichung (2.1) anzupassen, wird eine modifizierte Version verwendet, die eine entsprechende Zeitverschiebung um Δt erlaubt:

$$f(t) = Ae^{-\left(\frac{t+\Delta t}{T_1}\right)^{\beta}} + B \tag{5.1}$$

Abbildung 23 zeigt entsprechende Auswertungen für verschiedene Zeitverschiebungen. Die jeweils angegebene Zeit ist die Verschiebung Δt. Es ist gut zu erkennen, daß

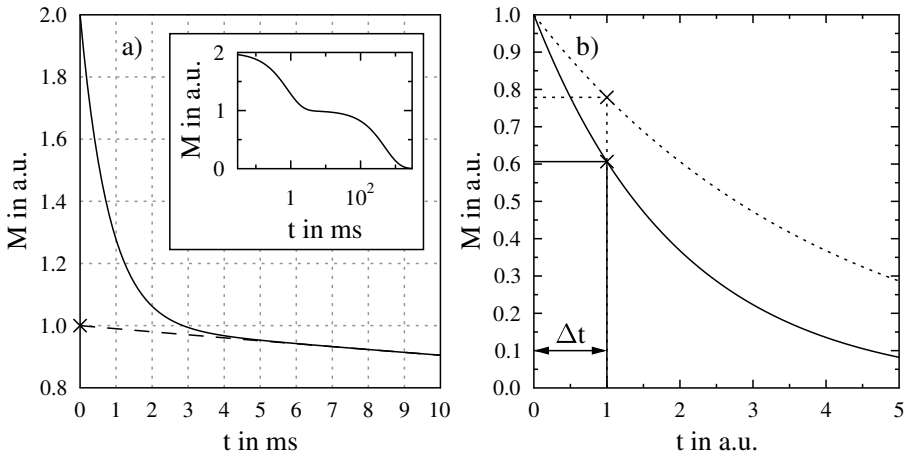

Abbildung 24: Schematische Darstellung der beiden Erklärungsansätze für die erniedrigten Anfangsamplituden: a) Es gibt einen zweistufigen Prozeß. Auf nicht beobachtbaren Zeitskalen findet ein schneller Prozeß statt. Weiterhin gibt es die langsamere Relaxation. Wenn man diese zum Zeitpunkt 0 extrapoliert (gestrichelte Linie), erhält man eine erniedrigte Anfangsamplitude. b) Bei gleicher realer Anfangsamplitude führen zwei verschiedene Relaxationsraten zu verschiedenen scheinbaren Anfangsamplituden, wenn der Zeitnullpunkt schlecht gewählt wird. Für ein positives Δt führt eine erhöhte Relaxationsrate (wie etwa in den Dips) zu einer erniedrigten scheinbaren Anfangsamplitude.

die Anfangsamplitude außerhalb der Dips für größere Zeitverschiebungen eher konstant wird. Dies spricht dafür, daß diese Art der Korrektur grundsätzlich richtig ist. In den Dips ist die Situation allerdings anders: Manche Dips werden kleiner, manche schmäler, und manche verschwinden. Wenn die Zeitverschiebung zu groß wird, werden einige der Dips zu Peaks. Dies ist sehr unrealistisch, da die Anfangsmagnetisierung durch den postulierten, schnellen Prozeß nicht größer werden kann. Die dargestellte größte Zeitverschiebung ist die, bei der dieser Effekt gerade noch knapp tolerierbar ist. Allerdings ist hier die Amplitude außerhalb der Dips noch nicht vollständig korrigiert. Daß diese Maßnahme die systematischen Fehler nicht vollständig korrigiert und sogar neue Artefakte hervorbringt, spricht dafür, daß es weitere, unbekannte systematische Fehlerquellen geben könnte.

Auswertungen für andere Proben oder Temperaturen ähneln dieser Auswertung deutlich.

Die Korrekturen haben gezeigt, daß die systematischen Fehler in etwa in der gleichen Größenordnung wie die Tiefe der Erniedrigungen liegt. Die Korrekturmaßnahme ist nicht vollständig dafür geeignet die hier vorliegenden systematischen Fehler zu entfernen. Ich denke nicht, daß eine signifikante Aussage darüber möglich ist, ob die sichtbaren Effekte in der Anfangsamplitude bei den Dips auf einen zweiten, schnellen Prozeß zurückzuführen sind, oder ob es Artefakte der verschiedenen Relaxationsraten sind.

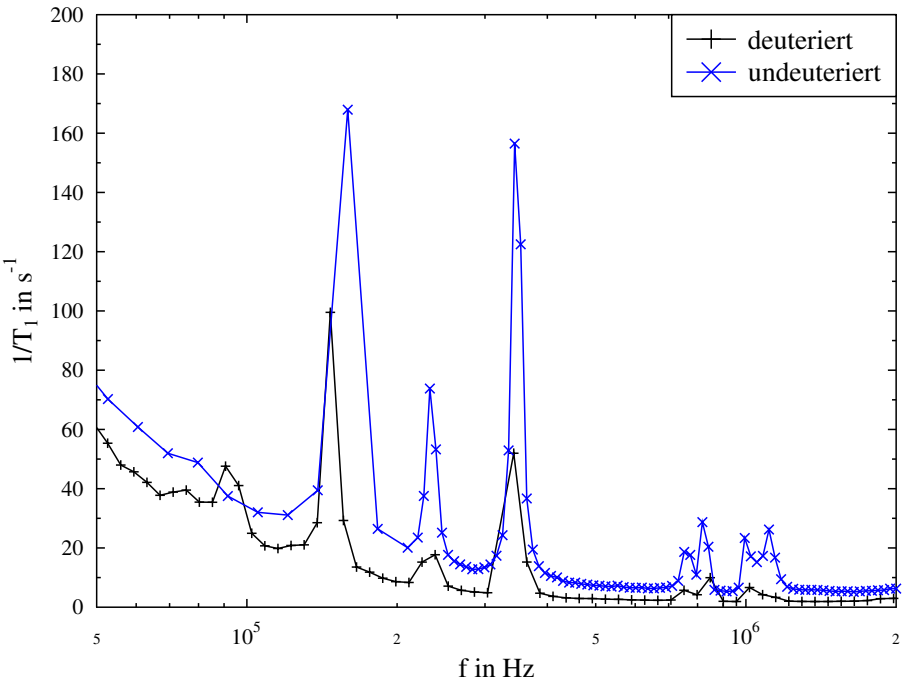

Abbildung 25: Vergleich der T_1-Messungen an $Im_5Bi_2Cl_{11}$ bei 313 K: Dargestellt sind Messungen an der undeuterierten und der deuterierten Probe.

5.4 Deuteriertes $Im_5Bi_2Cl_{11}$

Für die deuterierte Variante von $Im_5Bi_2Cl_{11}$ existieren T_1-Messungen bei 313 K und 350 K. Beim Vergleich mit Messungen an der undeuterierten Probe läßt sich folgendes feststellen (siehe Abbildung 25):

- Das Niveau der Relaxationsrate liegt insgesamt tiefer, da etwa $^2/_5$ der Protonen durch Deuteronen ersetzt wurden. Dadurch kann ein Anteil der Relaxation nicht mehr zwischen Protonen und Protonen stattfinden, sondern muß zwischen Protonen und Deuteronen stattfinden. Dieser Relaxationsratenteil ist um den Faktor $(\gamma_D/\gamma_H)^2$ kleiner.

- Die Peaks sind etwa um den Faktor zwei bis vier kleiner. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, daß diese Peaks in Zusammenhang mit dem Stickstoff stehen.

  Die Peaks entstehen in der undeuterierten Probe, weil Protonen mit den Stickstoffkernen relaxieren. Da sich bei der deuterierten Probe an den Stickstoffen direkt keine Protonen mehr befinden, können diesen Relaxationskanal nur noch die weiter entfernten Protonen nutzen. Dies ist aufgrund des größeren Abstandes weniger effektiv.

- Der Peak bei kleineren Magnetfeldern (etwa 90 kHz) entsteht vermutlich aufgrund von Relaxation von Protonen mit Deuteronen, die einer Quadrupolwech-

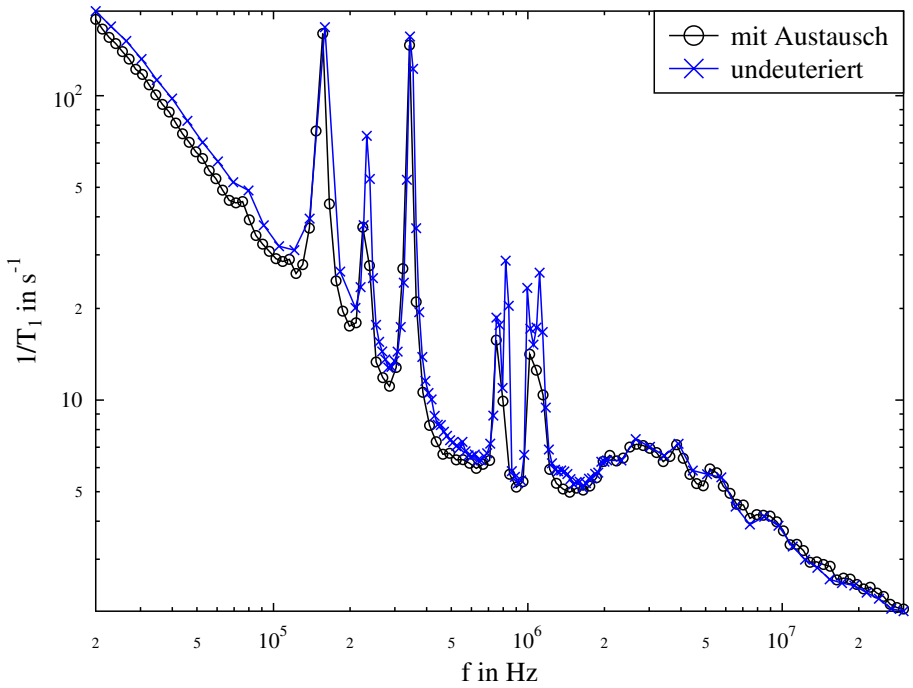

Abbildung 26: Vergleich der T_1-Messungen an $Im_5Bi_2Cl_{11}$: Dargestellt ist zum einen die undeuterierte Probe und zum Anderen die deutertierte Probe nach dem nominellen Austausch der Deuteronen durch Protonen. Die Peaks (2), (4) und (B) unterscheiden sich, was dafür spricht, daß noch einige Deuteronen in der Probe verblieben sind.

selwirkung unterliegen. Aus den Messungen könnte man die Quadrupol-Kopplungskonstanten der Deuteronen bestimmen. Es wäre zu prüfen, ob diese mit den Kopplungskonstanten aus einer direkten Deuteronen-Messung übereinstimmen.

Die deuterierte Probe wurde über mehrere Monate normaler Luft ausgesetzt, wobei das Deuterium mit normalen Wasserstoff austauschen konnte. Sieben Monate nach den ersten Messungen wurde eine weitere Messung durchgeführt. Diese Messung ähnelt der normalen (protonierten) Probe sehr stark (siehe Abbildung 26). Es gibt einige deutliche Unterschiede: Die Peaks (2), (4) und (B) haben nicht die volle Höhe der entsprechenden Peaks bei der normalen (protonierten) Probe erreicht. Dies ließe sich dadurch erklären, daß eine Einbaulage der Imidazolium-Ringe noch immer teilweise deuteriert ist. Da in $Im_5Bi_2Cl_{11}$ vier verschiedene Einbaulagen für die Ringe existieren (A-D) und A als „dynamisch orientiert“ beschrieben wird ([35], siehe auch Abbildung 19 auf Seite 36), liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei genau um diese Einbaulage handelt.

5.5 Analyse mit Polarisationstransfer

Da in Kristallen bei Raumtemperatur typischerweise recht wenig Bewegung vorliegt, liegt die Vermutung nahe, daß die Peaks/Dips auf Polarisationstransfer zurückzuführen sind. Am Beispiel von $Im_3Bi_2Br_9$ soll dies in diesem Kapitel untersucht werden.

Da diese Analyse für einen kompletten Imidazolium-Ring recht rechenzeitintensiv ist, wurde zu Anfang untersucht, in wie weit das Vernachlässigen einiger Kernspins das Ergebnis verändert. Im vorliegenden Fall wurden die folgenden Modelle näher betrachtet, da sie sich aufgrund der Struktur des Moleküls anbieten (siehe Abbildung 15 auf Seite 31):

- Modell *full*: Damit ist der gesamte Ring gemeint.
- Modell *wo-N2* („ohne N(2)“): Hier wurde nur der zweite Stickstoff vernachlässigt.
- Modell *wo-H4H5* („ohne H(4) und H(5)“): Hier wurden die beiden Wasserstoffe vernachlässigt, die nicht an einen Stickstoff gebunden sind. Der eine Wasserstoff zwischen den beiden Stickstoff-Wasserstoffen ist noch vorhanden.
- Modell *N1H1H2H5* („die Atome N(1), H(1), H(2) und H(5)“): Dies stellt einen Stickstoff und die drei nächsten Wasserstoffe dar.

Die Anzahl der Protonen bestimmt direkt die Magnetisierung am Ende der Rechnung. Deshalb müssen die Ergebnisse der Varianten mit nur drei statt fünf ^1H mit $5/3$ skaliert werden, um vergleichbar zu sein. Abbildung 27 zeigt eine Auswahl der Ergebnisse für entsprechende Testrechnungen. Hierbei wurde die Geometrie des kleinsten Ringes aus der Kristallographie von $Im_3Bi_2Br_9$ benutzt. Es wurde nur eine Ausrichtung des Ringes in dieser Rechnung berücksichtig (also ähnlich einem Einkristall). Weiterhin wurden typische Parameter für die Quadrupolwechselwirkung gewählt, die den Werten, wie sie für $Im_3Bi_2Br_9$ verwerndet wurden, entsprechen.

In allen Varianten, bei denen der zweite Stickstoff fehlt, sind die Dips deutlich schmaler als für *full*. Das Modell *wo-H4H5* gibt die Form und Eigenschaften des vollen Rings sehr gut wider. Deshalb wurde für die folgenden Rechnungen dieses Modell herangezogen.

Abbildung 28 zeigt die Messdaten zusammen mit einer entsprechenden Rechnung. Die Messdaten sind für Transferzeiten von 1 ms und 4 ms bei 293 K. Die Rechnung ist für einen Imidazolium-Ring. Es wurde der kleinste Ring aus der Kristallographie von $Im_3Bi_2Br_9$ herangezogen. Die Berechnung beinhaltet die Pulvermittelung und wurde für eine Transferzeit von 1 ms durchgeführt. Die berechneten Magnetisierungen wurden mit einem Faktor multipliziert, um sie mit den Messdaten vergleichen zu können. Das heißt insbesondere, daß die Tiefe der Dips vergleichbar sein sollte.

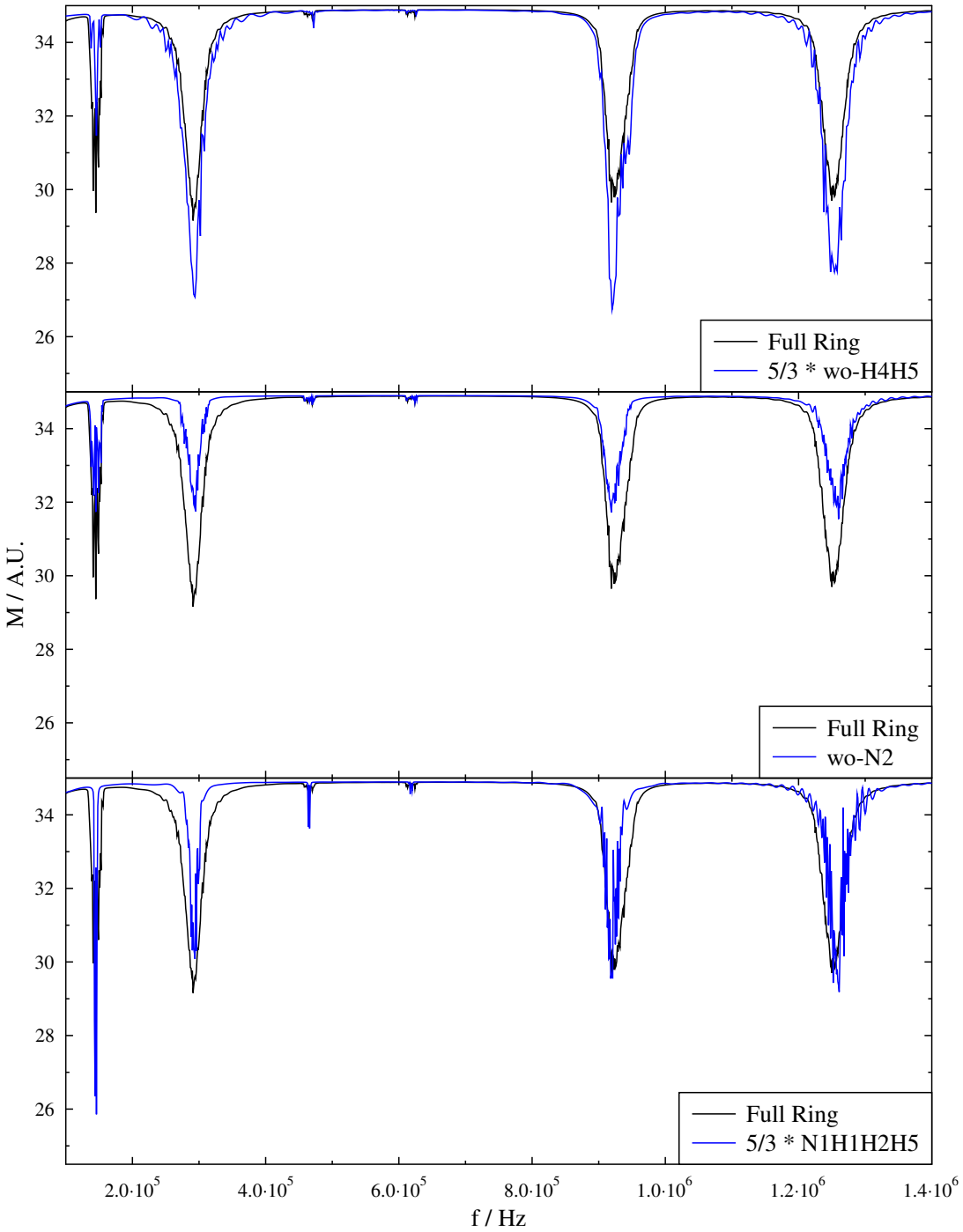

Abbildung 27: Beispielhafte Testrechnungen für den kleinsten Imidazolium-Ring von $Im_3Bi_2Br_9$ für verschiedene Modelle. Dargestellt sind Rechnungen für eine einzige Ausrichtung des Ringes. Gut zu erkennen ist, daß die Breite der Dips gegenüber der vollen Rechnung deutlich kleiner wird, sobald einer der beiden Stickstoffe in der Rechnung vernachlässigt wird. Das Modell *wo-H4H5* ist sehr ähnlich zum vollen Ring.

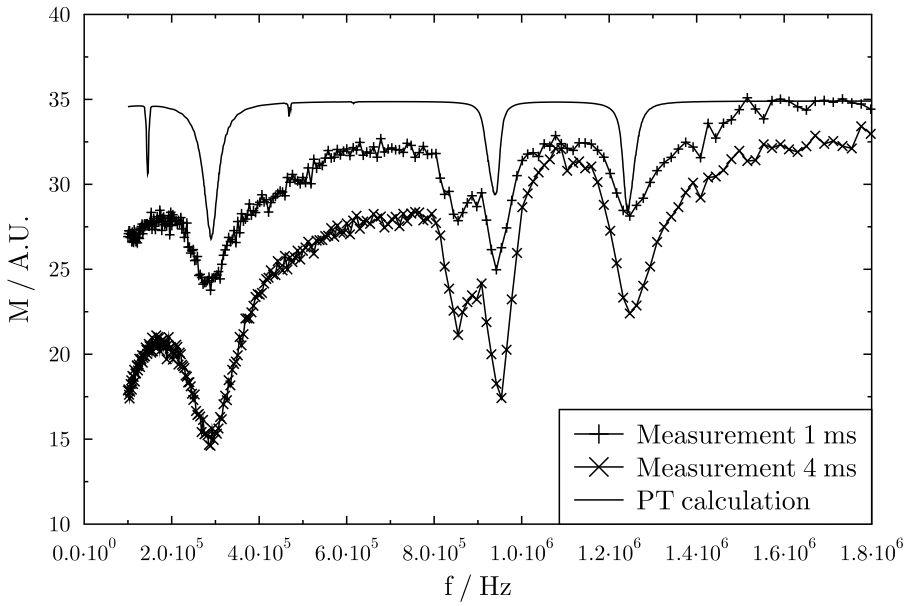

Abbildung 28: Magnetisierungsmessungen an $Im_3Bi_2Br_9$ bei 293 K. Die Evolutionszeiten betragen 1 ms und 4 ms. Die Messdaten sind der Anschaulichkeit halber mit Linien verbunden. Weiterhin ist eine Polarisationstransferrechnung dargestellt. Sie wurde für den kleinsten Ring von $Im_3Bi_2Br_9$ in der Konfiguration *wo-H4H5*, einer Transferzeit von 1 ms und Pulvermittelung durchgeführt.

Beim Vergleich der Messdaten mit den theoretischen, berechneten Werten läßt sich folgendes feststellen: In der dargestellten Rechnung wurde nur eine Einbaulage des Imidazolium-Rings beachtet. Eine weitere Einbaulage mit anderen Quadrupolparametern würde den weiteren Dip gut modellieren. Dies wurde hier aber vor allem aus Anschaulichkeitsgründen nicht dargestellt. Die Tiefe der Dips passt sehr gut. Dies wäre ein Zeichen dafür, daß die Modellierung der Effekte als Polarisationstransfer legitim ist.

Bei der Breite der Dips treten dennoch erhebliche Abweichungen auf. Die Dips in den Rechnungen sind zu schmal und können aus den folgenden Gründen auch nicht deutlich breiter werden:

- Die Pulvermittelung, die typischerweise die Breite der Dips deutlich erhöht, ist bereits in der Rechnung enthalten und macht für den vorliegenden Fall nur einen kleinen Unterschied.
- Eine zweite Einbaulage könnte den linken und rechten Dip zwar etwas verbreitern, würde aber den anderen mittleren Dip modellieren und somit wären die beiden mittleren Dips immernoch zu schmal.
- Viele Parameter des Modells sind durch andere, unabhängige Messungen vorgegeben. Insbesondere die Geometrie des Imidazolium-Rings ist aus der Kristallo-

graphie bekannt. Für die Rechnungen wurde die Geometrie des kleinsten Ringes von $Im_3Bi_2Br_9$ genutzt. Die Abstände der Kerne beeinflussen die Breite der Dips am stärksten. Kleine Abstände ergeben eine größere Wechselwirkung und damit einen breiteren Dip. Aus diesem Grunde wurde der kleinste Ring gewählt.

Die Parameter, die in Grenzen frei wählbar sind, betreffen die Quadrupolwechselwirkung und bestimmen die Position der Dips.

Diese Unstimmigkeiten lassen sich nicht im Rahmen der Modellierung durch Polarisationstransfer erklären. Weiterhin finden sich in der Literatur Hinweise auf Bewegung in diesen Kristallsystemen bei relevanten Temperaturen[43]. Dies deutet darauf hin, daß die Dips/Peaks als Relaxationseffekte modelliert werden sollten.

5.6 Modellierung durch Redfield–Relaxation

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, scheint eine Analyse als Relaxationseffekt geeigneter. Um die komplexe Struktur zu reproduzieren, ist eine zweistufige Spektraldichte notwendig. Der schnelle Prozeß ist recht gut direkt beobachtbar und wird in Abschnitt 5.6.1 untersucht und parametrisiert. Die so erhaltenen Parameter werden dann in einer vollständigen Analyse mit zwei Prozessen als Basisparameter genutzt. In Abschnitt 5.6.2 wird die grundsätzliche Struktur einer zweistufigen Spektraldichte sowie die Optimierung der Rechenzeit beschrieben.

5.6.1 Analyse mit Havriliak-Negami

Wenn man die T_1-Messdaten ohne die Peaks betrachtet, stellen sie recht typische Relaxationsprofile dar (siehe Abbildungen 29 und 30). Diese um die Peaks bereinigten Daten (als hätte man bei den entsprechenden Magnetfeldern keine Messungen durchgeführt) bezeichne ich im Weiteren als Einhüllende. Für die Analyse wurde folgende Gleichung genutzt:

$$\frac{1}{T_1} = A \cdot (J(\omega) + 4J(2\omega)) + R_{\text{para}} \tag{5.2}$$

Hier stellt A eine Vorfaktor dar, der für die Dipol-Dipol-Koppelung zwar berechnet werden könnte, aber auch sehr gut angepasst werden kann. R_{para} stellt eine Art paramagnetischen Untergrund dar, der vermutlich auf kleine Verunreinigungen zurückgeht [31]. $J(\omega)$ ist die entsprechende Spektraldichte für die Bewegung im System. Diese wird später diskutiert.

Für die so gewählte Funktion wurden für die einzelnen Temperaturen entsprechende Anpassungen durchgeführt. Die Fehlerbalken der $1/T_1$-Werte wurden hierbei berücksichtigt. Bei den Messungen, bei denen der paramagnetische Untergrund nicht nötig war, ist er auf Null gesetzt worden. Weiterhin war es in einzelnen Fällen nötig, diesen Wert für die Anpassungen festzusetzen. In diesem Fall ist der Fehlerbalken

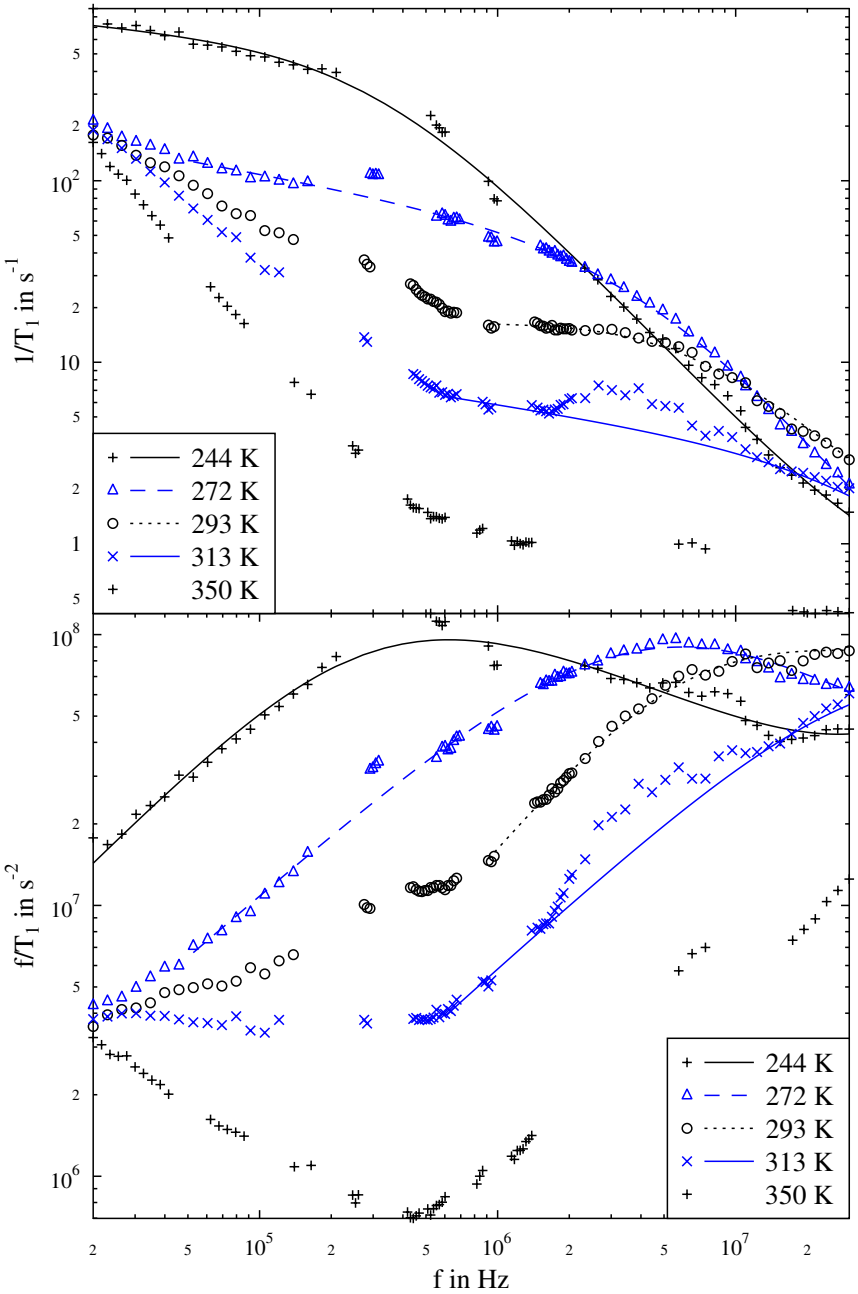

Abbildung 29: Einhüllende der Relaxationsmessungen für $Im_5Bi_2Cl_{11}$: dargestellt sind die Relaxationsrate ($1/T_1$) und die NMR-Suszeptibilität (f/T_1) für den Hochtemperaturbereich ($T \geq 244\,\mathrm{K}$). Die Linien stellen die entsprechenden Anpassungen dar. Für 350 K war eine Anpassung nicht sinnvoll möglich, da nicht genügend signifikante Messwerte vorhanden waren.

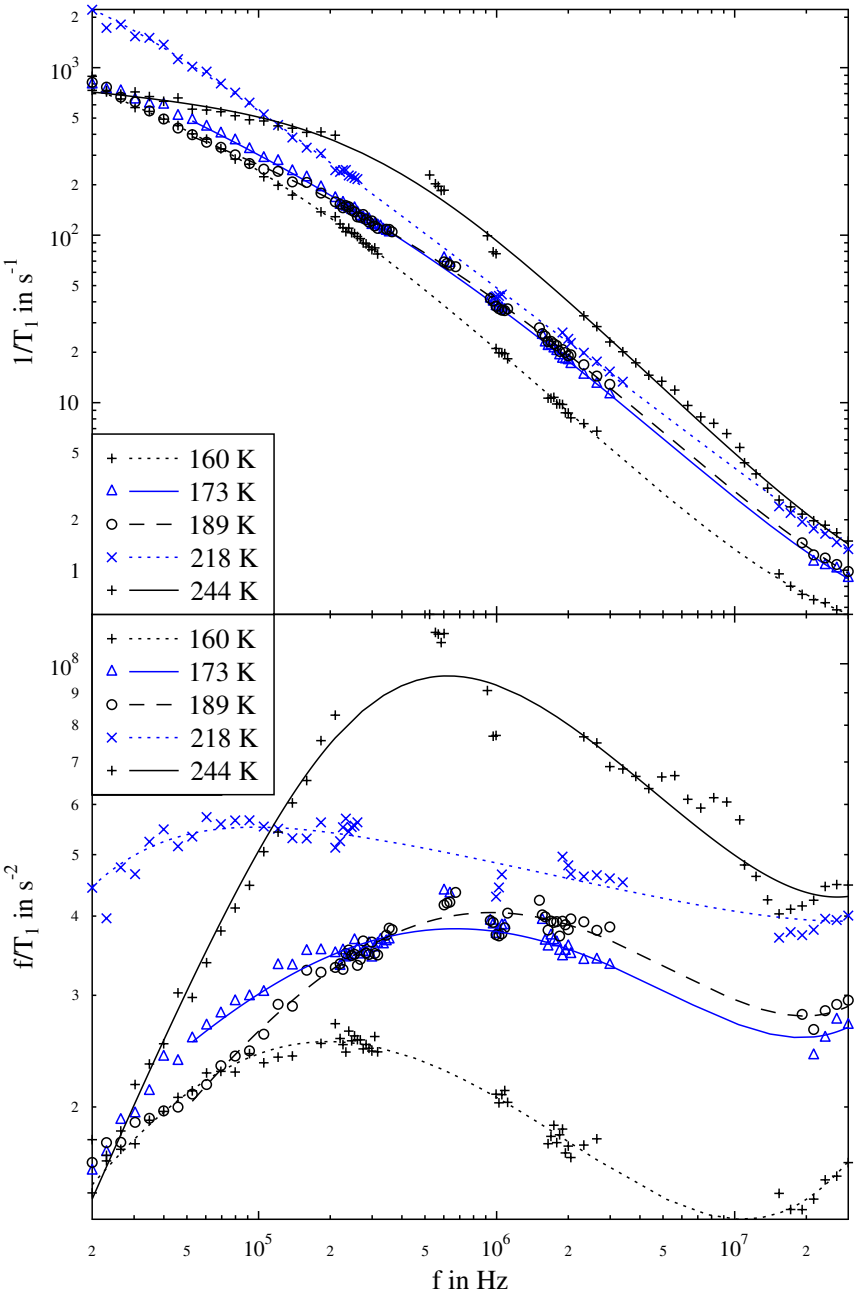

Abbildung 30: Einhüllende der Relaxationsmessungen für $Im_5Bi_2Cl_{11}$: dargestellt sind die Relaxationsrate ($1/T_1$) und die NMR-Suszeptibilität (f/T_1) für den Tieftemperaturbereich ($T \leq 244\,\mathrm{K}$). Die Linien stellen die entsprechenden Anpassungen dar.

$\Delta R_{\text{para}} = 0$. Grundsätzlich könnte man diesen paramagnetischen Untergrund bei höheren Magnetfeldern in einem Kryomagneten verifizieren und so für die Anpassungen genau bestimmen. Ich denke nicht, daß dies eine signifikante Änderung der Auswertung zur Folge hätte. Für Temperaturen oberhalb von 290 K ist für $f \ll 1\,\text{MHz}$ ein weiterer, langsamerer Prozeß erkennbar, der in das Beobachtungsfenster wandert. Diese Daten wurden aus der Anpassung ausgenommen, da das Ziel hier die Anpassung des Hauptprozesses ist.

Eine Auswertung mit der Debye-Spektraldichte (Lorentz) war aus verschiedenen Gründen nicht zweckdienlich, da es hier ja um eine gute Parametrisierung der Daten ging. Die Messungen bei 244 K und 272 K sind hierbei am repräsentativsten (siehe Abbildung 29):

1. Die Debye-Spektraldichte hat für $\omega \ll 1/\tau_c$ einen konstanten Wert von $2\tau_c$. Bei fast allen Temperaturen ist genau diese Konstante nicht vorhanden. Es ist ein kleiner Anstieg hin zu kleineren Frequenzen zu beobachten (besonders auffällig bei 272 K). Also benötigt die linke Seite der Spektraldichte eine Steigung mit entsprechendem Wert.

2. Auf der rechten Seite ($\omega \gg 1/\tau_c$) hat die Debye-Spektraldichte in einer doppel-logarithmischen Darstellung von $1/T_1$ über f eine Steigung von -2. Diese Steigung ist in den vorhandenen Messungen zwar nahe an -2, hat aber eine deutliche Abweichung hiervon.

3. Man könnte argumentieren, daß zwei Debye-Spektraldichten mit verschiedenen Korrelationszeiten die vorhandene Struktur erklären könnten. Betrachtet man die Messung bei 244 K in der Suszeptibilitätsdarstellung, so ist nur ein Hauptpeak samt eines paramagnetischen Untergrundes erkennbar. Es sind keine zwei unterschiedlichen Prozesse sichtbar.

Die Havriliak-Negami-Spektraldichte (siehe Gleichung (2.31), im weiteren HN) stellt exakt die gewünschten Eigenschaften zur Verfügung: Die Steigungen auf beiden Seiten sind genau in dem Rahmen wählbar, wie es für die vorhandenen Messungen benötigt wird. Weiterhin hat HN als Sonderfall die typische lorentzförmige Debye-Spektraldichte, so daß HN als Verallgemeinerung betrachtet werden kann.

Für die Form der Spektraldichte könnte es verschiede physikalische Begründungen geben. Zum Beispiel gibt es Dimensionalitätseffekte [34, Fig 9.4]. Weiterhin schlagen Zdanowska-Fraczek u. a. [52] einen kooperativen Prozeß für $Im_5Bi_2Cl_{11}$ vor. Kooperativität wird häufig im Zusammenhang mit HN erwähnt [16].

Die entsprechenden Anpassungen sind in den Abbildungen 29 und 30 dargestellt. Die zugehörigen Parameter finden sich in Abbildung 31. Der paramagnetische Untergrund ist über den kompletten Temperaturbereich im Rahmen der Fehlerbalken fast konstant, was wirklich für eine entsprechende Verunreinigung spricht.

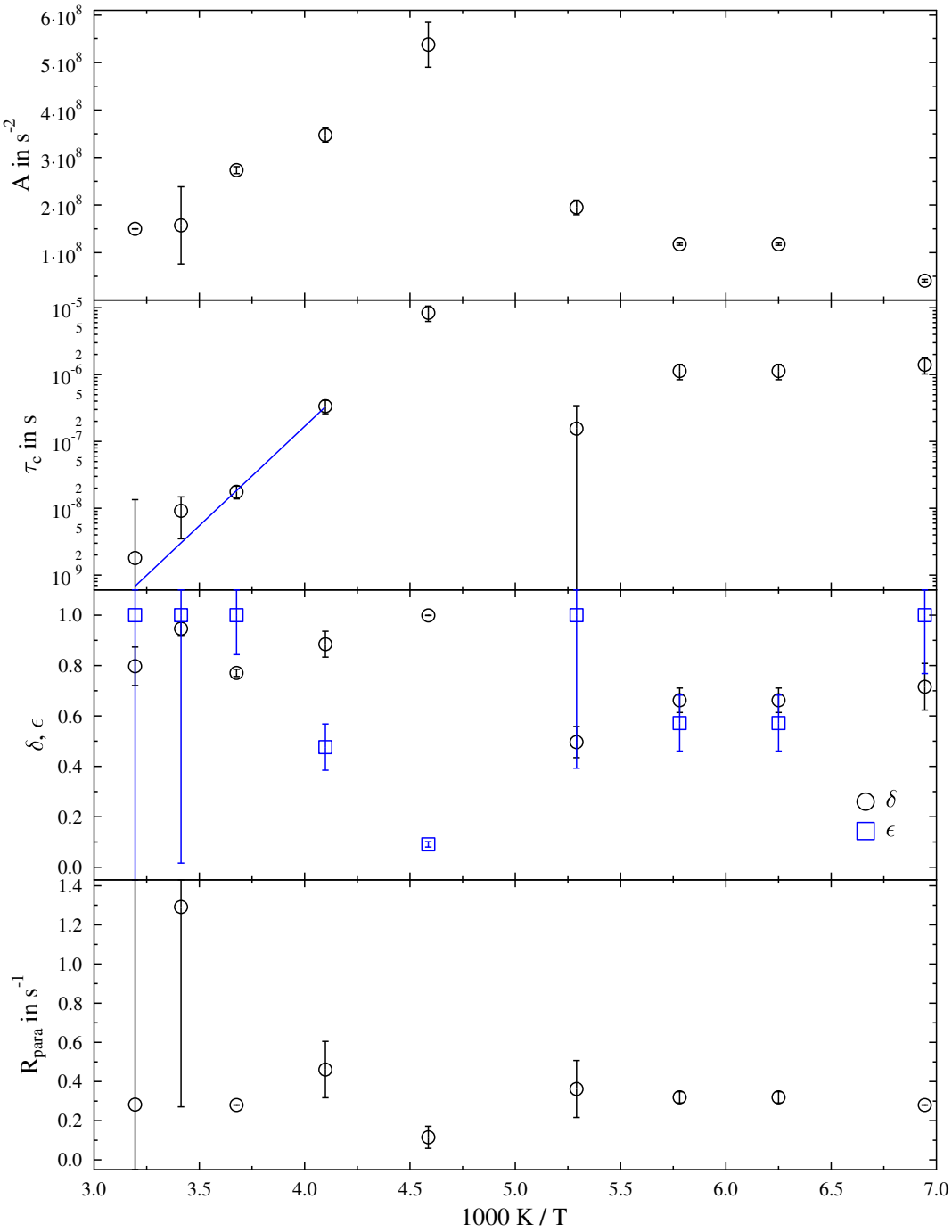

Abbildung 31: Parameter der HN-Anpassung für $Im_5Bi_2Cl_{11}$. Die Parameter entsprechen denen aus den Gleichungen (5.2) und (2.31). Die Linie im τ_c-Parameter stellt die Anpassung mit Arrhenius dar. Der Wert bei 218 K wurde, obwohl er gut zu passen scheint, nicht hierfür herangezogen, da seine Amplitude A deutlich abweicht und er am Übergangsbereich zum Tieftemperaturverhalten zu sein scheint.

Aus den so gewonnenen Korrelationszeiten lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Für den Temperaturbereich 244 K bis 313 K lassen sich diese mit einem Arrhenius auswerten und man erhält eine Aktivierungsenergie von $(0{,}59 \pm 0{,}05)$ eV. Die Messungen von Zdanowska-Fraczek u. a. [52] (siehe Abbildung 20 auf Seite 36) zeigen für den ähnlichen Temperaturbereich (239 K bis 293 K) einen Prozeß mit der Aktivierungsenergie 0,52 eV. Da die beiden Aktivierungsenergien gut übereinstimmen, liegt also die Vermutung nahe, daß es sich um den gleichen Prozeß handeln könnte. Zdanowska-Fraczek u. a. [52] behaupten, daß dieser Prozeß einer fünfzähligen Reorientierung des Imidazolium-Rings entspricht.

Für Temperaturen unterhalb von 244 K ist eine geeignete Auswertung im Rahmen dieser Modellierung nicht möglich. Die Korrelationszeiten sind fast konstant und der Amplitudenvorfaktor ändert sich langsam mit der Temperatur. Diese Entwicklung ist besonders gut in der Suszeptibilitätsdarstellung zu erkennen.

5.6.2 Vergleich verschiedener Varianten

Die Relaxationsraten lassen sich auf diese Weise für ein entsprechendes Molekül berechnen. Wenn man nun ein ganzes Imidozoliummolekül für die Berechnung heranzieht, so sind die Berechnungen sehr zeitintensiv: Für die sieben Kerne (fünf Protonen, zwei Stickstoffe) hat der Hilbertraum eine Dimension von $2^5 3^2 = 298$ und es müssen $7 \cdot 6/2 = 21$ verschiedene Relaxationsanteile für die Dipol-Dipol-Relaxation berechnet werden. Es kommen noch zwei Quadrupolrelaxationsanteile der beiden Stickstoffe hinzu. Um die Rechenzeit zu verkürzen stellt sich die Frage, wie stark das Ergebnis verändert wird, wenn man Teile der Rechnung vernachlässigt. Man könnte ausgewählte Relaxationskanäle vernachlässigen. Dies würde zwar diesen Teil der Rechnung vereinfachen, aber die Dimension des Hilbertraums würde sich nicht ändern. Deshalb wurde das Vernachlässigen eines oder mehrerer Kerne in der Rechnung untersucht. Neben den Modellen, die schon in Abschnitt 5.5 vorgestellt wurden, kommen hier noch folgende weitere Modelle zum Einsatz (siehe auch Abbildung 15 auf Seite 31):

- Modell *N1H1H2* („die Atome N(1), H(1) und H(2)“): Dies stellt einen Stickstoff und die zwei nächsten Wasserstoffe dar.
- Modell *N1H1* („die Atome N(1) und H(1)“): Hier wurde nur ein Stickstoff und ein Wasserstoff betrachtet.
- Modell *H1H2* („die Atome H(1) und H(2)“): Hier wurden nur zwei Wasserstoffe betrachtet.

Die letzten beiden Varianten wurden nur ausgewählt, da man hier recht deutlich die Effekte der einzelnen Komponenten erkennen kann (siehe weiter unten).

Abbildung 32 zeigt eine beispielhafte Rechnung für die verschiedenen Varianten. Als Spektraldichte wurde eine gewichtete Summe aus einem Lorentz mit $\tau_c =$

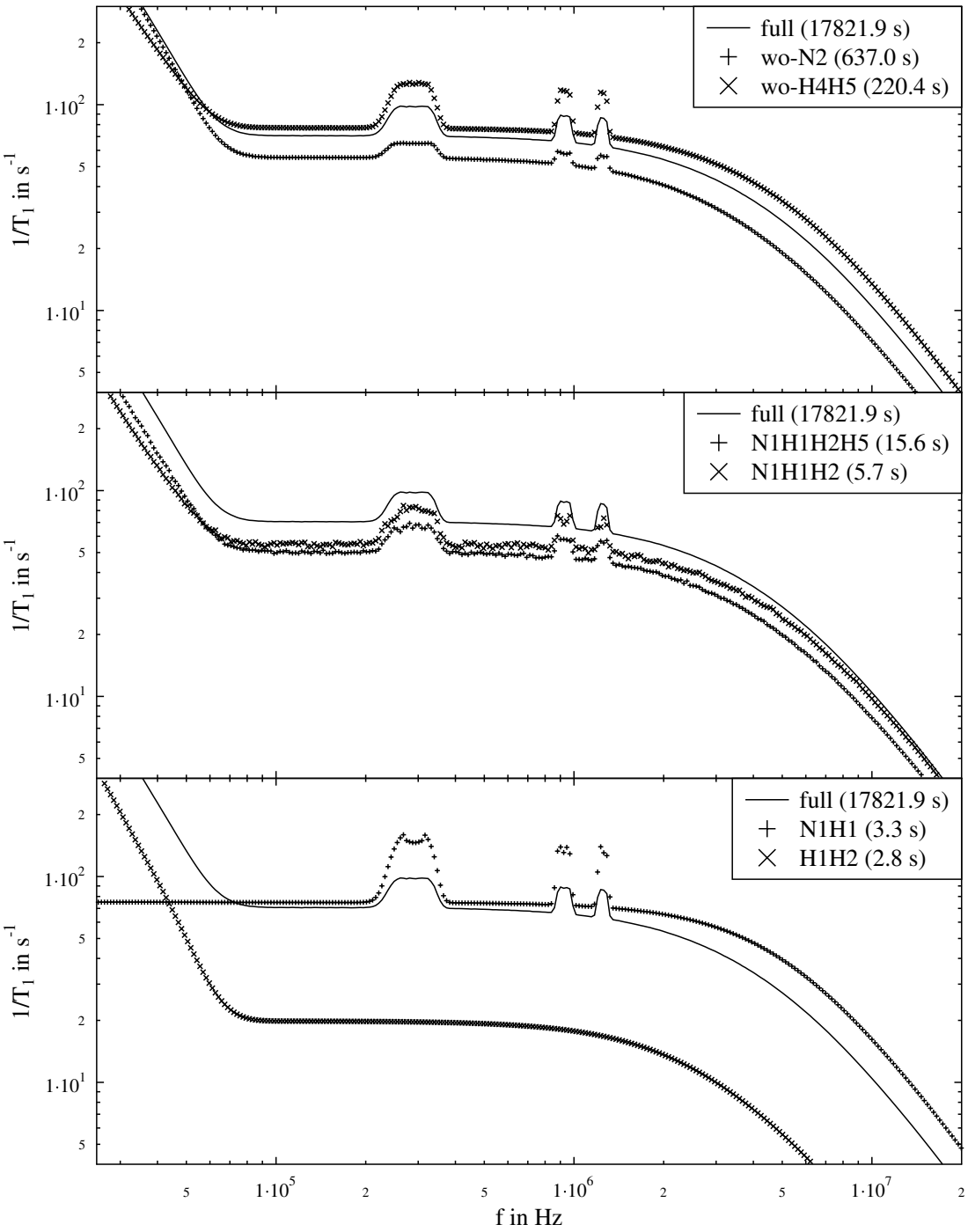

Abbildung 32: Für verschiedene Varianten des Imidazoliummoleküls wurden die Relaxationsraten berechnet. Die Varianten unterscheiden sich darin, welche Teile des Moleküls in der Rechnung berücksichtigt wurden. Es wurde eine beispielhafte Spektraldichte gewählt um die Varianten qualitativ unterscheiden zu können. In Klammern ist die Rechenzeit angegeben.

$0{,}3 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{s}$ und einer Gaussverteilung mit $\sigma = 2{,}8 \cdot 10^5\,\mathrm{s}^{-1}$ angenommen. Weiterhin sind die Rechenzeiten auf einem typischen Bürocomputer angegeben.

Die Modelle *N1H1* und *H1H2* weisen deutliche qualitative Abweichungen von *full* auf. Dies kann mit der Vorstellung der Summe aus Spektraldichten erklärt werden: Für *H1H2* ist $1/T_1 = k_{\mathrm{prop}}(J_1(\omega)+J_2(2\omega))$ und im Wesentlichen ist die spektrale Dichte J zu sehen. Bei *N1H1* sind nur Summanden, die in etwa die Form $J(\omega_{\mathrm{H1}} \pm \omega_{\mathrm{N1}} \pm \omega_{\mathrm{Q}})$ besitzen, vorhanden. Für sehr kleine Magnetfelder kann ω_{H1} und ω_{N1} vernachlässigt werden, J wird nur noch an der Stelle ω_{Q} ausgewertet. Deshalb ist für kleine Magnetfelder keine Erhöhung der Relaxationsrate zu finden.

Die Modelle *wo-N2* und *wo-H4H5* bilden die gewünschte Form (*full*) zwar insgesamt recht gut nach, doch für kleine Felder scheinen die Steigungen nicht ganz zu stimmen. Die benötigten Rechenzeiten sind aber dennoch recht groß.

Das Modell *N1H1H2* bildet die gewünschte Form grundsätzlich nach. Die Variante *N1H1H2H5* tut dies auch. Diese Variante bildet aber die Steigungen in den Randbereichen deutlich besser nach als *N1H1H2*.

Da das Modell *N1H1H2H5* von den Rechenzeiten noch akzeptabel ist und die Form sehr gut nachbildet, wurde diese Variante für die meisten Rechnungen ausgewählt. Falls eine andere Variante gewählt wurde, wird das entsprechend vermerkt.

5.7 Vollständige Modellierung

Mit den zuvor vorgestellten Methoden ist es nun möglich, eine vollständige Modellierung der Messungen zu untersuchen. Für die Modellierung der Peaks in den Relaxationsraten sind, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, zwei Prozesse auf getrennten Zeitskalen nötig.

Der schnelle Prozeß wurde bereits in Abschnitt 5.6.1 ausführlich diskutiert und die entsprechenden Parameter finden sich in Tabelle 8.

$$J_{\mathrm{fast}}(\omega) = J_{\mathrm{HN}}(\omega, \tau_c, \delta, \epsilon) \tag{5.3}$$

Als langsamer Prozeß käme etwa eine Reorientierung des gesamten Imidazolium-Rings in Betracht. Dies wird zum Beispiel von Zdanowska-Fraczek u. a. [52] vorgeschlagen. Dieser Prozeß wurde entsprechend der Angaben in Tabelle 9 parametrisiert:

$$J_{\mathrm{slow}}(\omega) = J_{\mathrm{HN}}(\omega, \tau_c, \delta = 1, \epsilon) \tag{5.4}$$

Der statische Hamiltonian $\hat{H}_0$ setzt sich aus der Zeeman- und der Quadrupolwechselwirkung zusammen. Die entsprechenden Kopplungskonstanten finden sich in Tabelle 10. Es stellte sich als zweckdienlicher heraus, für die verschiedenen Einbaulagen der Imidazolium-Ringe getrennte Rechnungen durchzuführen, da nur so die Anpassungen gut möglich waren.

Der zeitabhängige Hamiltonian $\hat{H}_1$ hat mehrere Anteile:

Tabelle 8: Für die Beschreibung des schnellen Prozesses wurde eine HN-Spektraldichte wie in Abschnitt 5.6.1 genutzt. τ_c, δ und ϵ sind die zugehörigen Parameter. A_{fast} ist der Vorfaktor für die Dipol-Dipol-Relaxation. A_{QR} ist der entsprechende Vorfaktor für die Quadrupolrelaxation.

T in K	τ_c in ns	δ	ϵ	A_{fast}	A_{QR}
272	29	0,89	0,76	0,15	0,004
293	9,2	1	0,79	0,14	0,004
313	1,8	1	0,79	0,14	0,004
350	0,25	1	1	0,14	0,004

Tabelle 9: Für die Beschreibung des langsamen Prozesses wurde eine HN-Spektraldichte genutzt. Die entsprechenden Parameter sind hier aufgeführt. δ war in allen Fällen 1. A_{slow} ist der entsprechende Vorfaktor.

T in K	τ_c in s	ϵ	A_{slow}
272	18	0,025	0,2
293	2	0,14	0,2
313	0,3	0,2	0,2
350	$0{,}84 \cdot 10^{-3}$	0,7	0,2

Zum einen enthält er je einen Dipol-Dipol-Term für jedes Paar von zwei Kernspins. Als Spektraldichte für diesen Anteil wurde sowohl der langsame als auch der schnelle Prozeß genutzt:

$$J_{\text{DD}}(\omega) = A_{\text{fast}} J_{\text{fast}}(\omega) + A_{\text{slow}} J_{\text{slow}}(\omega) \tag{5.5}$$

Die beiden Vorfaktoren A_{fast} und A_{slow} stellen die Vorfaktoren für die Faltung der beiden Prozesse nach Abschnitt 2.4.3 dar (siehe Tabellen 8 und 9).

Weiterhin enthält $\hat{H}_1$ einen Quadrupolanteil. Als Kopplungskonstanten wurden hier die gleichen wie in $\hat{H}_0$ genutzt. Als Spektraldichte wurde

$$J_{\text{QR}}(\omega) = A_{\text{QR}} J_{\text{fast}}(\omega) \tag{5.6}$$

Tabelle 10: Für die verschiedenen Einbaulagen der Imidazolium-Ringe wurden verschiedene Quadrupolkopplungkonstanten genutzt. Die entsprechenden Parameter sind hier aufgeführt. Zur Bezeichnung der Peaks siehe auch Abbildung 21.

	Peak 1 und 3		Peak 1 und 4		Peak 2 und 3		Peak 2 und 4	
T in K	ω_{Q} in $10^6\,\text{s}^{-1}$	η	ω_{Q} in $10^6\,\text{s}^{-1}$	η	ω_{Q} in $10^6\,\text{s}^{-1}$	η	ω_{Q} in $10^6\,\text{s}^{-1}$	η
272	5,85	0,42	6,13	0,54	6,00	0,32	6,26	0,46
293	5,76	0,42	6,06	0,53	5,96	0,25	6,26	0,42
313	5,50	0,37	5,92	0,51	5,75	0,21	6,06	0,40
350	5,00	0,37	5,30	0,48	5,36	0,07	5,50	0,25

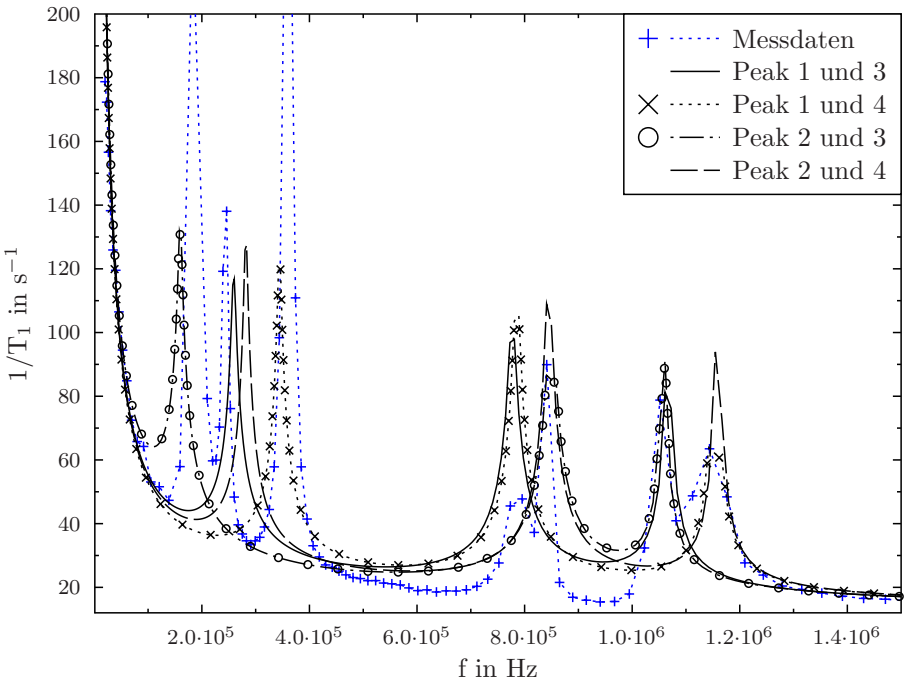

Abbildung 33: Vollständige Modellierung der Relaxation für $Im_5Bi_2Cl_{11}$ bei 293 K. Die vier Einbaulagen wurden getrennt berechnet und sind getrennt dargestellt. Die Abweichungen bei tiefen Feldern (Peak A, B, C) sind vermutlich auf Magnetfeldkalibrationsfehler zurückzuführen. Die entsprechenden Parameter finden sich in den Tabellen 8 bis 10.

verwendet. Die Modellierung eines weiteren Relaxationskanals (von den Stickstoffen zum Gitter) hat die Anpassung an die Messungen deutlich verbessert. Dies ist plausibel, da eine Kleinwinkelbewegung auch auf die Quadrupolkerne wirken würde. Dies bedeutet, daß die gesamte Quadrupolwechselwirkung in zwei Teilen existiert: Einem statischen Anteil in $\hat{H}_0$ und einem dynamischen in $\hat{H}_1$. Der sehr kleine Vorfaktor A_{QR} (siehe Tabelle 8) deutet hierbei deutlich darauf hin, daß der größte Teil im statischen Anteil liegt.

Die entsprechenden, beispielhaften Ergebnisse einer solchen Rechnung für 293 K finden sich in Abbildung 33. Dies passt insgesamt sehr gut. Die Positionsabweichungen bei kleinen Feldern (Peak A, B und C) könnten unter anderem an einer ungenügenden Kalibrierung des Magnetfeldes liegen. Die Abweichungen liegen etwa in der gleichen Größenordnung in der auch die Fehler bei der Magnetfeldkalibrierung liegen. Die Ergebnisse bei den anderen Temperaturen ähneln den hier gezeigten und finden sich im Anhang (siehe Abbildungen 35 bis 37).

Um die Redfield-Bedingung (siehe Abschnitt 2.4.1) zu erfüllen müssen die Korrelationszeiten τ_c kürzer als die inverse relaxationswirksame Wechselwirkung sein. Diese Bedingung ist insbesondere beim langsamen Prozeß interessant. Die relevante Wechselwirkung ist Dipol-Dipol und die typischen ω_{DD} in diesem System liegen etwa bei

$5 \cdot 10^3\,\mathrm{s}^{-1}$. Damit liegt nur 350 K noch etwa innerhalb dieser Bedingung. Die anderen Temperaturen sind also kritisch zu betrachten. Aus diesem Grund erscheint eine Analyse mit dieser Methode für die tieferen Temperaturen wenig geeignet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung / Conclusions

Zusammenfassung

In Mehrspinsystemen mit Kernen vom Spin $1/2$ und Kernen mit einer quadrupolaren Wechselwirkung, die über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung gekoppelt sind, können sogenannte „Quadrupolare Dipps“ auftreten. Es gibt zwei Haupterklärungen für diesen Effekt: Polarisationstransfer und Relaxation. Die entsprechenden Messdaten ähneln sich sehr und ohne weitere Untersuchungen können diese in vielen Fällen nicht leicht unterschieden werden.

Der physikalische und theoretische Hintergrund dieser beiden Phänomene unterscheidet sich sehr stark. Im Falle von keiner oder sehr langsamer Dynamik findet Polarisationstransfer statt. Dieser ist energieerhaltend im Spinsystem und kann vollständig mit Quantenmechanik auf dem Spinsystem beschrieben werden. Eine genaue Kenntnis der Kristallographie wird hierfür benötigt, da diese die relevanten Hamiltonians direkt beeinflußt. Für Systeme mit genügend schneller Dynamik tritt Relaxation auf und Energie fließt vom Spinsystem zum Gitter. Es ist also eine detailliertere theoretische Beschreibung nötig. Diese muss ein Modell der Dynamik beinhalten, meist in Form einer spektralen Dichte. Beide theoretischen Modelle sollten eine detaillierte Beschreibung des gesamten Spinsystems beinhalten. Tabelle 11 zeigt einen Vergleich.

Eine Softwarebibliothek wurde entwickelt, um komplexe Spinsysteme modellieren zu können. Sie erlaubt die Simulation von Polarisationstransfer und Relaxation.

Am Protonenleiter $K_3H(SO_4)_2$ wurden NMR-Messungen durchgeführt. Ein Einkristall zeigt scharfe quadrupolare Dipps bei Raumtemperatur. Dynamik konnte mit Hilfe von Relaxationsmessungen und Literaturwerten ausgeschlossen werden. Eine Polarisationstransferanalyse wurde genutzt um die Effekte mit einer guten Übereinstimmung zu beschreiben. Als zweites System wurden Imidazolium-Molekülkristalle untersucht. Es wurde erwartet, daß die quadrupolaren Dipps durch Polarisationstransfer hervorgerufen wurden. Diese Annahme wurde eingehend analysiert und stellte sich als unwahr heraus. Eine Relaxationsanalyse zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten bei hohen Temperaturen. Hierbei wird eine zweistufige spektrale Dichte genutzt, was darauf hindeutet, daß es zwei getrennte dynamische Prozesse in diesem System gibt.

Quadrupolare Dipps müssen sorgfältig analysiert werden, da die beiden Hauptphänomene unterschiedlich behandelt werden müssen und unterschiedliche Ergebnisse liefern. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, eröffnen beide Varianten neue Möglichkeiten, um bestimmte Bereiche genauer zu untersuchen:

- Wenn es sich um Relaxation handelt, ergibt sich ein interessanter, neuer Weg, um Informationen über die spektrale Diche für ω nahe 0 zu erhalten. Dies ist also eine Möglichkeit, sehr langsame Dynamik zu untersuchen.

Table 11: Vergleich von Polarisationstransfer und Relaxation.
Comparison of polarization transfer and relaxation

	Polarisations-transfer Polarization Transfer	Relaxation Relaxation
	"reversible" "reversibel"	"irreversible" "irreversibel"
Dynamik Dynamics	fast keine nearly none $\tau_c \gg T_1$	schnell genug fast enough $\tau_c \ll \omega_{\mathrm{WW}}^{-1}$
Form Shape	Quantenmechanik quantum mechanics	spektrale Dichte spectral density
Energietransfer energy transfer	zu anderen Spins to other spins	zum Gitter to the lattice

- Wenn es sich um Polarisationstransfer handelt, so ergibt sich ein neuer, alternativer Weg, um die Parameter des elektrischen Feldgradienten am Ort der Quadrupolkerne zu bestimmen. Wenn man direkte NMR-Messungen an den entsprechenden Quadrupolkernen durchführen kann, so existieren etablierte und effektivere Methoden (siehe zum Beispiel [23]).

Conclusions

Multi spin systems with spin 1/2 nuclei and dipolar coupled quadrupolar nuclei can show so called "quadrupolar dips". There are two main reasons for this behavior: polarization transfer and relaxation. They look quite alike and without additional research cannot be differentiated easily in most cases.

These two phenomena have quite different physical and theoretical backgrounds. For no or very slow dynamics, polarization transfer will take place, which is energy conserving inside the spin system. This effect can entirely be described using quantum mechanics on the spin system. Detailed knowledge about the crystallography is needed, because this affects the relevant hamiltonians directly. For systems with fast enough dynamics, relaxation takes over, and the energy flows from the spin system to the lattice; thus a more complex theoretical description is needed. This description has to include a dynamic model, usually in the form of a spectral density function. Both models should include detailed modelling of the complete spin system. Table 11 shows a comparison.

A software library was developed to be able to model complex spin systems. It allows to simulate polarization transfer or relaxation effects.

NMR measurements were performed on the protonic conductor $K_3H(SO_4)_2$. A single crystal shows sharp quadrupolar dips at room temperature. Dynamics could be excluded using relaxation measurements and literature values. Thus, a polarization transfer analysis was used to describe those dips with good agreement. As a second system, imidazolium based molecular crystals were analyzed. The quadrupolar dips were expected to be caused by polarization transfer; this was carefully analyzed and found not to be true. A relaxation based analysis shows good agreement with the measured data in the high temperature area. It leverages a two step spectral density function, which indicates two distinct dynamic processes happening in this system.

Quadrupolar dips need to be analyzed carefully, as the two main phenomena need different treatment and give different results. As was shown in this work, both give us new opportunities to investigate specific areas more deeply:

- If the cause is relaxation, it is an interesting new way to get information on the spectral density function for ω close to 0 and thus research very slow dynamic processes.
- If the cause is polarization transfer, this offers a new alternative way to determine the parameters of the electric field gradient at the position of quadrupolar nuclei. If one can perform direct NMR measurements on the respective nuclei, established, and more effective methods exist (see for example [23]).

6.2 Ausblick

Es gibt einige Aspekte, die in dieser Arbeit nicht vollständig behandelt werden konnten. Diese lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Zum einen neue Messungen (und entsprechende Auswertungen), die sich aus den gezeigten Ergebnissen ergeben. Zum Anderen sind an einigen Stellen weitere, detailliertere Auswertungen möglich.

Die möglichen Messungen wären:

- Im FC sollten Oszillationen bei Polarisationstransfer messbar sein. Es liegen keine grundsätzlichen Gründe vor, die dies ausschließen. In Abschnitt 3.2.2 wurden einige Proben vorgeschlagen, die noch vermessen werden könnten, um festzustellen, ob dieser Effekt an diesen darstellbar ist. Insbesondere $NaCl \cdot 2\,H_2O$ scheint derzeit am vielversprechendsten.
- Der in Abschnitt 3.3 gezeigte Überschwinger wurde noch nie an einem realen System gemessen. Es würde die Relaxationstheorie als ganzes unterstützen, wenn man diesen Effekt an einem realen System nachweisen könnte. ^{13}C-NMR könnte eine Option hierfür darstellen.

- Die EFG in $K_3H(SO_4)_2$ scheinen (trotz sehr ähnlicher Kristallographie) stark von denen in $Rb_3H(SO_4)_2$ abzuweichen. Eine Vermessung dieser in KHS könnte entsprechendes belegen und die Analyse mit Hilfe des Polarisationstransfermodells validieren.

- Die postulierte Kleinwinkeldynamik in $Im_5Bi_2Cl_{11}$ ließe sich mit Hilfe von Messungen an einer deuterierten Probe validieren. Erste Messungen in dieser Richtung finden gerade statt.

Wie sich in Abschnitt 5.7 gezeigt hat, ist eine Auswertung der Messungen an $Im_5Bi_2Cl_{11}$ mit den vorgestellten Methoden für Temperaturen unterhalb von 350 K zwar recht konsistent möglich, verletzt aber die Redfield-Bedingung. Das heißt die Bewegung ist langsamer, als es für eine typische Relaxationsinterpretation nötig wäre, aber immer noch schneller, als es für eine Polarisationstransferinterpretation nötig wäre. Für diesen Übergangsbereich ist in Extremfällen eine volle Quantisierung, wie am Anfang von Abschnitt 2.4 beschrieben, nötig. Andernfalls kann dieser Bereich mit Hilfe der Stochastic Liouville Equation (SLE) modelliert werden. Diese wurde beispielsweise in [55] genutzt.

Für $Im_5Bi_2Cl_{11}$ ist unklar, wie sich die Bewegungen in diesem System für Temperaturen unterhalb von etwa 240 K verändern. Eine Auswertung der ermittelten Korrelationszeiten mit Arrhenius war hier nicht möglich (siehe Abschnitt 5.6.1). Zdanowska-Fraczek u. a. [52] (siehe Abbildung 20) haben für 233 K eine Änderung der Aktivierungsenergie gemessen. In diesem Bereich ist weitere Forschung nötig.

A Software Description

This section describes the software package so that one can facilitate it to create ones own experiments (the source code is available at [61]).

The software package is a framework/library. So the user has to write his/her own code to describe the participating nuclei, the requested interactions, and the desired experiment. The framework aims to provide utility functions to make simple tasks easy, while still allowing the full flexibility of a general purpose programming language. So this means, that you can dynamically change for example the participating nuclei, like done in section 5.5. This is somewhat like the approach in DAMARIS [48]. This chapter will not give an introduction to Python, as there are many good tutorials for Python which you can find at [59, 60].

The first subsection shows an example use case as an introduction. It explains most details, so that the user can get going quickly. The second part describes the structure of the library and all main functionality. The reader is invited to check the actual implementation which tries to be very close to the usual physical structure of the relevant objects.

A.1 An instructive example

First of all, one needs to define the model/geometry. In this example, this is done in `model.py` (see listing 1). At line 2 the basic libraries are loaded. The prefix `b_` in the code is arbitrary, it's main purpose is to have everything marked that is relevant to the model. At line 5 the `SpinSystem` for this model is instantiated. Starting at line 7 all the nuclei in the system are declared. For each nuclei, an object is created (i.e. `b_H1`) with the spin value and a name. Then the coordinates and gamma are set. Finally at line 17 the quadrupole parameters are configured. The whole spin system is named `b_S` and can be used in other modules.

For the first example, we take a look at a polarization transfer experiment for the model, which we just created. See listing 2. As always one imports the basic librarries first (see line 3). Then we import the model at line 7. Starting at line 10 some basic variables are set: `inv_b_factor` is good for converting frequency ranges in Hz (for ^{1}H in this case) to magnetic fields in T. `out_prefix` sets the filename prefix for all created output files. This is helpful, if many files are created. `freq_range` specifies the frequency range to analyue, with start, end, and step. `tPT` is the polarization transfer time. At line 16 the polarization transfer analysis object is created, giving it all the basic data, like the `SpinSystem`, the frequency range and the transfer time. (The following `_prepare` calls will go away in a future version of the software.) One also needs to specify the measurement operator, in this case we want all ^{1}H nuclei (see line 19). At line 21 the real calculation is performed. Finally, the calculated values are written out to a file starting at line 24.

Listing 3 shows an example for calculating relaxation results. As always one im-

Listing 1: Example model/geometry description: `model.py`

```
from __future__ import division
from spinlab.spingamma import get_gamma
from spinlab.particle import Particle, SpinSystem

b_S = SpinSystem()

b_N1 = Particle(2/2, 'N1')
b_N1.set_coords_A((0.907, 0.175, 9.781))
b_N1.set_gamma(get_gamma('N'))
b_S.append(b_N1)

b_H1 = Particle(1/2, 'H1')
b_H1.set_coords_A((0.978, 0.324, 8.917))
b_H1.set_gamma(get_gamma('H'))
b_S.append(b_H1)

b_N1.set_quadrupole_params(6.8e6, 0.4, 0, 0)
b_N1.set_quadrupole_angles_tp(b_H1)
```

ports the basic librarries first, then the model and sets up some basic variables (see line 3). At line 14 the spectral density function is created. In this case a sum of a lorentzian and a guassian functions. As one can see, the spectral density is written directly in Python code, so that any function can be used. Or the function's parameters can be changed while the system is running. As in the polarization example, we need to set some basic parameters of the experiment (see line 19): `out_prefix` is like in the previous example. `B0_start` is the B_0 field in the preparation phase of the field cycling experiment (in T). `freq_range` is like in the previsous example, except in this case we're using a logarithmic range. `b_range` is that same range in T. `gamma1` is the γ of the nucleis to be measured. Then some basic operators are calculated starting at line 25. `H_0_q` is the part of the Hamiltonian that is not dependant on the magnetic field. `start_dens` is the density operator after the preparation phase – the starting state of the relaxation phase. At line 31 the relaxation analysis object is instantiated and configured with the appropiate `SpinSystem`, operators, and spectral density. The real calculation is started at line 34. And finally the results are written out into a file at line 36.

A.2 Modules, Classes, and Functions

This chapter briefly describes all the modules, and the main classes and functions in them. Most modules also include a big set of unittests (see section 3.1.3).

Listing 2: Simple polarization transfer example

```
from __future__ import division

from numpy import pi, arange, empty
from spinlab.spingamma import get_gamma
from spinlab.analyze import PolTransAnalyze

from model import b_S


inv_b_factor = 2 * pi / get_gamma("1H")

out_prefix = "example-"
freq_range = arange(100e3, 2e6, 100e3)  # Hz
tPT = 5e-3  # s

PTAnal = PolTransAnalyze(b_S, freq_range * inv_b_factor, tPT)
PTAnal._prepare_0()
PTAnal._prepare()
PTAnal.set_O_measure(PTAnal.O_measure(get_gamma('1H')))

resultline = empty(freq_range.shape)
PTAnal.run_v1(resultline)

out_mag = file(out_prefix + "poltran.dat", "w")
for i in xrange(len(freq_range)):
    freq = freq_range[i]
    b = PTAnal.B0_range[i]
    v = resultline[i]
    out_mag.write("%s\t%s\t%r\t%s\n" % (b, freq, v, 0.0))
out_mag.close()
```

Listing 3: Simple relaxation example

```
from __future__ import division

from numpy import logspace, pi, column_stack, savetxt, exp

from spinlab.qmlib import prepare_equil
from spinlab.spingamma import get_gamma
from spinlab.analyze import RelaxAnalyze_simple_dd

from model import b_S

gamma_H = get_gamma("1H")


tau_c = 0.3e-7
tau_c_2 = 1/2e5
def J(w):
        return 0.3*tau_c/(1 + (tau_c * w)**2) + exp(-((w*
           tau_c_2)**2)) * 8e-7

out_prefix = "Im3-"
B0_start = 1 # T
freq_range = logspace(2.5, 7.6, 420)
b_range = freq_range * 2 * pi / gamma_H
gamma1 = b_H1.gamma

b_S.create_base_spinsets()
H_0_q = b_S.H_quadrupole_all()
H_0_1T = b_S.H_Zeeman_1T_all()
H_0_start = H_0_q - B0_start * H_0_1T
start_dens = prepare_equil(H_0_start, 300)

analyzer = RelaxAnalyze_simple_dd(b_S, H_0_q)
analyzer.set_start_dens(start_dens)
analyzer.set_specdens_fn(J, ())
result_r, result_beta = analyzer.calc_R1(b_range, gamma1)

savetxt(out_prefix + "out.dat",
    column_stack((freq_range, result_r, result_beta)))
```

`spinlab.qmlib`

This module has the basic functions for doing NMR QM. These functions can be used alone to do simple things. But really, one should use the extended tools in the other modules. A few examples from this module will follow to illustrate this.

`spinlab.qmlib.In_set(n)`

This one returns a tuple (I_x, I_y, I_z) for the spin with $I = (n-1)/2$.

`spinlab.qmlib.spinset_tensorproduct(list_of_sets)`

`list_of_sets` is a list of sets as returned by `In_set()`. This function internally creates a Hilbert space for the complete set and then returns a list of tuples. The first tuple is (I_{1x}, I_{1y}, I_{1z}). And the second is for the second spin.

`spinlab.qmlib.prepare_equil(H, T)`

Create a Boltzmann distributed, reducad density operator for the hamiltonian $\hat{H}$ and the temperature T (in K).

`spinlab.qmlib.OP_time_evol(H, Dt)`

Returns $\exp(-i \cdot \hat{H} \cdot Dt)$.

`spinlab.particle`

The name of this module is misleading, and it might be renamed in the future. This module lets one more easily describe a complete set of nuclei with all the needed information. It's main two classes will be described below.

`spinlab.particle.Particle(self, spin_num, name=None)`

This is a class for a single nuclei. `spin_num` is the spin number (like 1/2) of it. All extra information is set using methods.

`set_coords_A(coords)`

Set the cartesian coordinates of the nuclei in Å.

`set_gamma(gamma)`

Set the γ of the nuclei in SI units.

`set_quadrupole_params(self, w_Q, eta, theta, phi)`

`w_Q` is ω_Q in s^{-1}. `etq` is η. `theta`, and `phi` are θ and ϕ in the laboratory frame.

`set_quadrupole_angles_tp(other)`

Orients the quadrupole angles to point towards the nuclei `other`.

`spinlab.particle.SpinSystem()`

This represents a complete (closed) system of nuclei. It contains `Particle`s. It has a few functions to act on the whole system.

`append(particle)`
: Add `particle` to this `SpinSystem`. A `Particle` may only be part in one `SpinSystem`.

`remove(particle)`
: Remove `particle` from this system.

`write_to_cml(f)`
: Write the whole system out into a `.cml` file. `f` has to be an open file-like object.

`create_base_spinsets()`
: After all nuclei have been added to the `SpinSystem`, this function sets up all the spin operators from the appropiate tensor products.

`set_cryst_angles(theta, phi)`
: Set the angles `theta` and `phi` for the system as a whole, relative to the laboratory frame. This is mostly used for power averaging.

`H_Zeeman_1T_all(axis=2)`
: Return the Zeeman-Hamiltonian of all spins in the system for 1 T. You can of course scale it as needed.

`H_dipoledipole_all()`
: Return the Dipole-Dipole-Hamiltonian of all spin pairs in the system.

`H_quadrupole_all()`
: Return the Quadrupole-Hamiltonian of all spins in the system.

`O_measure_all(gamma)`
: Returns the measurement operator for measuring all nuclei with the given gamma.

`spinlab.specdens`
: This module has some typical spectral densities defined in a proper way for numpy.

`spinlab.specdens.J_Lorentzian(omega, tau_c)`
: The typical Debye/lorentzian spectral density as defined in eq. (2.30).

`spinlab.specdens.J_HN(omega, tau, delta, eps)`
: The Havriliak-Negami spectral density, as defined in eq. (2.31)

`spinlab.relax`
: This module contains the backend implementation for the Redfield relaxation implementation, as described in section 3.1.1. You should consider using `spinlab.analyze.RelaxAnalyze_simple_dd`.

`spinlab.relax.Redfield_simple(S, H_0)`

This is the major class for Redfield relaxation. `S` is a `SpinSystem` object for the whole system. `H_0` is the $\hat{H}_0$ for the analysis.

`add_dd_relaxation(a, b, J)`

Add dipole-dipole relaxation for the spins `a` and `b` using the spectral density `J`.

`add_quad_relaxation(a, J)`

Add quadrupole relaxation for the spin `a` using the spectral density `J`.

`population_measure_analyze(start_dens, end_dens, O_meas)`

This method takes the density matrix at the beginning (as prepared by the experiment), the end (usually the Boltzmann distributed one for $\hat{H}_0$), and the measurement operator. It does most of the analyzes described in section 3.1.1, like guessing the times for measuring the magnetization. It saves the results on attributes on the object.

`fit_T1(save_file=None)`

This one can be called after `population_measure_analyze()`. It does a Kohlrausch style T_1 fit of the data points created in the previous steps. It returns T_1 in s. If `save_file` is give, the data points will be written to it (first column: time, second column: magnetization, third column: difference to Kohlrausch fit).

`spinlab.analyze`

This module contains classes for simple analysis. They are basicly taking the elements from the other modules and glue them together in a more usable form, for standard scenarios.

`spinlab.analyze.PolTransAnalyze(spinsystem, B0_range, tPT)`

This is the base class for polarization transfer experiments. See the examples section on how to use this.

`spinlab.analyze.RelaxAnalyze_simple_dd(spinsys, H_0_base)`

This is the base class for relaxation experiments. It uses funcions from `spinlab.relax`. See the examples section on how to use this.

`spinlab.spingamma`

This module contains the gammas of typical nuclei.

`spinlab.spingamma.get_gamma(chem_sym)`

Gets γ in SI units of the given chemical symbol, like `"H"` or `"2H"`.

B Weitere Messdaten

In diesem Kapitel werden einige Messdaten der Vollständigkeit halber dargestellt.

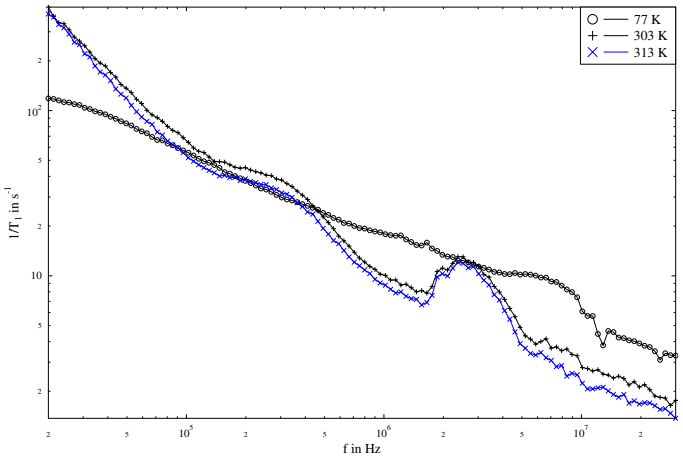

Abbildung 34: Temperaturvergleich für die Probe 5 ($Im_5(^{15}N)Bi_2Br_{11}$).

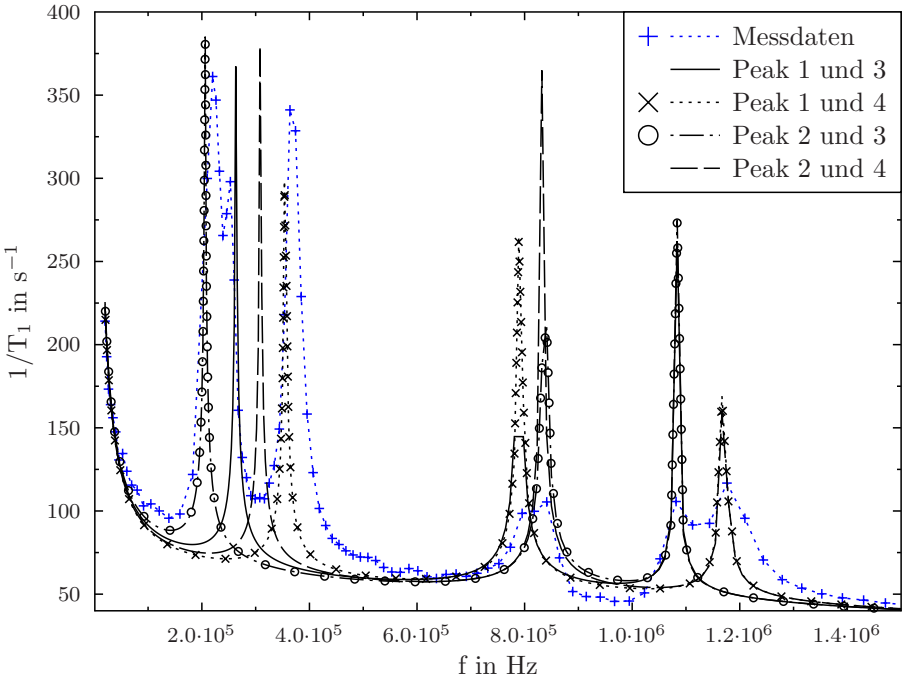

Abbildung 35: Vollständige Modellierung der Relaxation für $Im_5Bi_2Cl_{11}$ bei 272 K. Die entsprechenden Parameter finden sich in den Tabellen 8 bis 10.

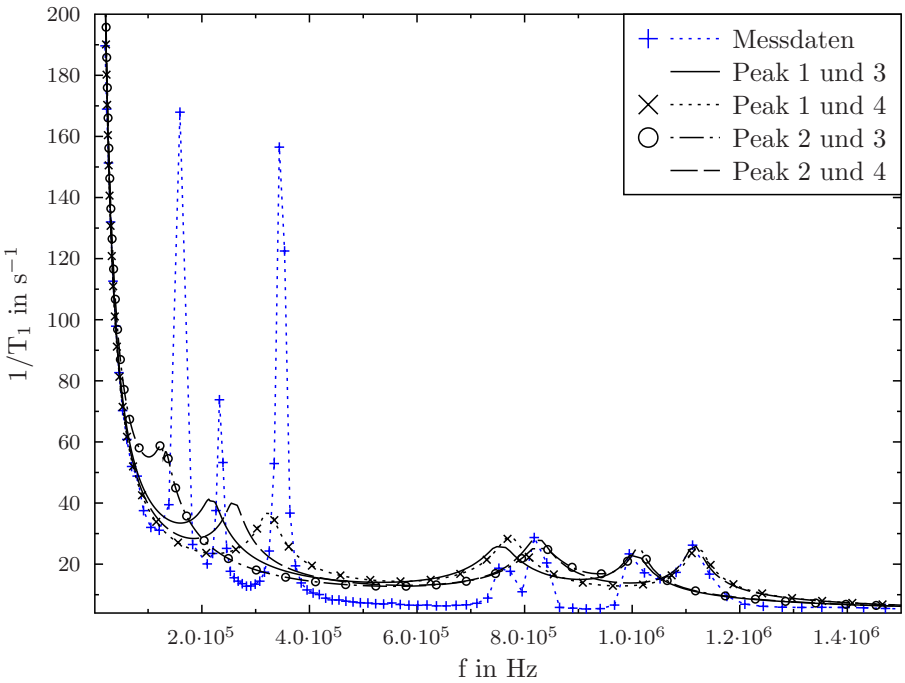

Abbildung 36: Vollständige Modellierung der Relaxation für $Im_5Bi_2Cl_{11}$ bei 313 K. Die entsprechenden Parameter finden sich in den Tabellen 8 bis 10.

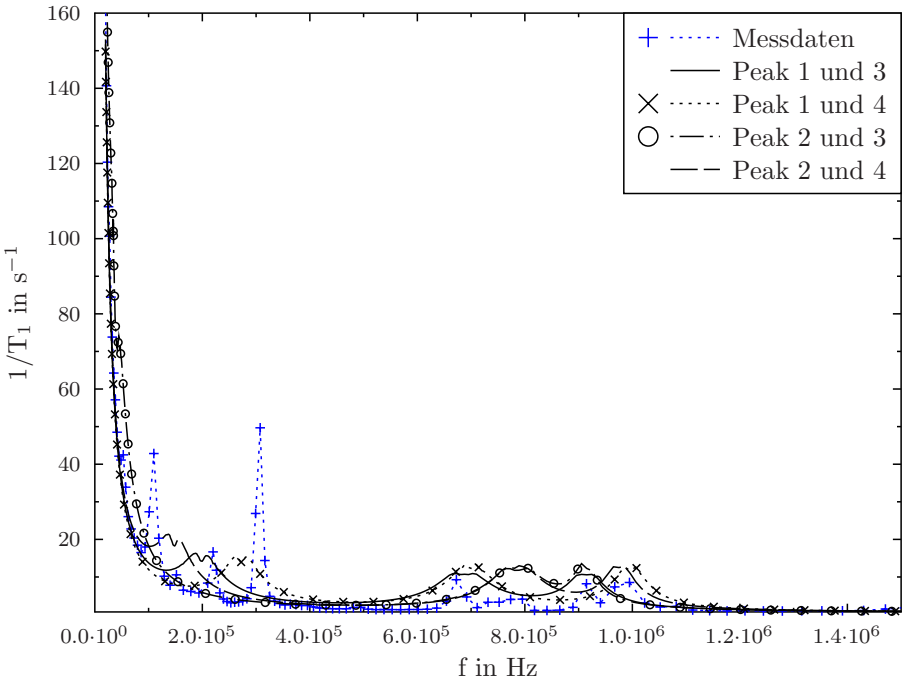

Abbildung 37: Vollständige Modellierung der Relaxation für $Im_5Bi_2Cl_{11}$ bei 350 K. Die entsprechenden Parameter finden sich in den Tabellen 8 bis 10.

Literaturverzeichnis

[1] R. Kohlrausch. „Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche“. In: *Annalen der Physik* 167.1 (1854), Seiten 56–82.

[2] L. Boltzmann. „Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo“. In: *Annalen der Physik* 293.4 (März 1896), Seiten 773–784. DOI: 10.1002/andp.18962930414.

[3] G. E. Pake. „Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals: Fine Structure of the Proton Line“. In: *J. Chem. Phys.* 16.4 (1948), Seiten 327–336. DOI: 10.1063/1.1746878.

[4] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism.* Oxford University Press, 1962.

[5] V. H. Rockelmann und H. Sillescu. „NMR in monocrystals of Sodium Chloride Dihydrate ($NaCl \cdot H_2O$)“. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* 74.999 (1970).

[6] G. Williams und D. C. Watts. „Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function“. In: *Transactions Of The Faraday Society* 66.565P (1970), Seiten 80–85. DOI: 10.1039/tf9706600080.

[7] B. Klewe und B. Pedersen. „Crystal-structure of Sodium-chloride Dihydrate“. In: *Acta Crystallogr. B* 30.OCT15 (1974), Seiten 2363–2371. DOI: 10.1107/S0567740874007138.

[8] L. Müller, A. Kumar, T. Baumann und R. R. Ernst. „Transient Oscillations in NMR Cross-Polarization Experiments in Solids“. In: *Phys. Rev. Lett.* 32.25 (Juni 1974), Seiten 1402–1406. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.32.1402.

[9] K. L. Gallaher und S. H. Bauer. „Structure of Diacetamide - Reference Amido Structures For Polypeptide Conformation Analysis“. In: *J. Chem. Soc. Farad. T. 1* 71 (1975), Seiten 1423–1435. DOI: 10.1039/f29757101423.

[10] F. Fujara, H.-J. Stöckmann, H. Ackermann, W. Buttler, K. Dörr u. a. „Cross-relaxation processes of polarized β-active nuclei in various crystalline solids“. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 37.2 (1980), Seiten 151–161. ISSN: 0722-3277. DOI: 10.1007/BF01365371.

[11] K. Gesi. „Dielectric Properties and Phase Transitions in $X_3H(SO_4)_2$ and $X_3D(SO_4)_2$ Crystals (X: K, Rb)“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 48.3 (1980), Seiten 886–889. DOI: 10.1143/JPSJ.48.886.

[12] F. Winter und R. Kimmich. „NMR field-cycling relaxation spectroscopy of bovine serum albumin, muscle tissue, micrococcus luteus and yeast: 14N1H-quadrupole dips“. In: *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* 719.2 (1982), Seiten 292–298. ISSN: 0304-4165. DOI: 10.1016/0304-4165(82)90101-5.

[13] F. Winter und R. Kimmich. „14N1H and 2H1H cross-relaxation in hydrated proteins“. In: *Biophysical Journal* 48.2 (1985), Seiten 331–335. ISSN: 0006-3495. DOI: 10.1016/S0006-3495(85)83787-5.

[14] F. Noack. „NMR Field-Cycling Spectroscopy: Principles and Applications“. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 18.3 (1986), Seiten 171–276. ISSN: 0079-6565. DOI: 10.1016/0079-6565(86)80004-8.

[15] A. I. Baranov, A. V. Tregubchenko, L. A. Shuvalov und N. M. Schagina. „Structural phase-transitions and protonic conductivity in $Cs_3H(SeO_4)_2$ and $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$“. In: *Fizika Tverdogo Tela* 29 (1987), Seite 2513.

[16] P. A. Beckmann. „Spectral Densities and Nuclear-Spin Relaxation in Solids“. In: *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* 171.3 (1988), Seiten 85–128. ISSN: 0370-1573. DOI: 10.1016/0370-1573(88)90073-7.

[17] R. Jakubas und L. Sobczyk. „Phase transitions in alkylammonium halogeno-antimonates and bismuthates“. In: *Phase Transitions* 20.3-4 (Februar 1990), Seiten 163–193. DOI: 10.1080/01411599008206873.

[18] Y. Noda, S. Uchiyama, K. Kafuku, H. Kasatani und H. Terauchi. „Structure-analysis and hydrogen-bond character of $K_3H(SO_4)_2$“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 59.8 (August 1990), Seiten 2804–2810. ISSN: 0031-9015. DOI: 10.1143/JPSJ.59.2804.

[19] R. R. Ernst, G. Bodenhausen und A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press, 1991. ISBN: 0-19-855647-0.

[20] Y. Noda, Y. Watanabe, H. Kasatani, H. Terauchi und K. Gesi. „X-Ray Study of the Phase-Transitions in $K_3D(SO_4)_2$ and $K_3H(SO_4)_2$“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 60.6 (Juni 1991), Seiten 1972–1977. ISSN: 0031-9015. DOI: 10.1143/Jpsj.60.1972.

[21] M. Bak und N. C. Nielsen. „REPULSION, A Novel Approach to Efficient Powder Averaging in Solid-State NMR“. In: *Journal of Magnetic Resonance* 125.1 (März 1997), Seiten 132–139. ISSN: 1090-7807. DOI: 10.1006/jmre.1996.1087.

[22] R. Kimmich. *NMR. Tomography, Diffusometry, Relaxometry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1997. ISBN: 3-540-61822-8.

[23] A. Titze, A. Maiazza, G. Hinze und R. Bohmer. „^{87}Rb NMR spectra of hydrogen-bonded $Rb_3D(SO_4)_2$ and $Rb_3H(SO_4)_2$ crystals“. In: *Physical Review B* 59.18 (Mai 1999), 11720–11726. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.11720.

[24] C. R. I. Chisholm und S. M. Haile. „High-temperature phase transitions in $K_3H(SO_4)_2$“. In: *Solid State Ionics* 145.1-4 (Dezember 2001), Seiten 179–184. ISSN: 0167-2738. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00947-X.

[25] S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm und R. B. Merle. „Solid acids as fuel cell electrolytes“. In: *Nature* 410.6831 (April 2001), Seiten 910–913. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/35073536.

[26] B. C. H. Steele und A. Heinzel. „Materials for fuel-cell technologies“. In: *Nature* 414.6861 (November 2001), Seiten 345–352. ISSN: 0028-0836.

[27] Y. Suwa, J. Yamauchi, H. Kageshima und S. Tsuneyuki. „First principles study of isotope effect in hydrogen-bonded $K_3H(SO_4)_2$: I – stable structures“. In: *Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology* 79.1 (Januar 2001), Seiten 31–44. ISSN: 0921-5107. DOI: 10.1016/S0921-5107(00)00539-0.

[28] W. Medycki und R. Jakubas. „NMR Study of Phase Transitions in New Ferroelectric Crystal–$(C_5H_5NH)_5Bi_2Br_{11}$“. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 21 (2002), Seiten 44–52. ISSN: 0926-2040. DOI: 10.1006/snmr.2001.0041.

[29] F. Qi, M. Winterich, A. Titze und R. Böhmer. „Complex hoping dynamics in the deuteron conductors $K_3D(SO_4)_2$and $Rb_3D(SO_4)_2$“. In: *Journal of Chemical Physics* 117.22 (Dezember 2002), Seite 10233.

[30] R. H. Chen, R. Y. Chang, C. S. Shern und T. Fukami. „Structural phase transition, ionic conductivity, and dielectric investigations in $K_3H(SO_4)_2$ single crystals“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 (2003), Seiten 553–563.

[31] T. Klempt, O. Kanert und D. Suter. „F centers in LiF: A nuclear magnetic resonance study“. In: *Physica Status Solidi (B)* 236.1 (2003), Seiten 151–165. ISSN: 1521-3951. DOI: 10.1002/pssb.200301416.

[32] R. Kimmich und E. Anoardo. „Field-cycling NMR relaxometry“. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 44 (2004), Seiten 257–320. ISSN: 0079-6565. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2004.03.002.

[33] Y. Matsuo, J. Hatori, Y. Nakashima und S. Ikehata. „Superprotonic and ferroelastic phase transition in $K_3H(SO_4)_2$“. In: *Solit State Communications* 130 (2004).

[34] P. Heitjans, A. Schirmer und S. Indris. „NMR and β-NMR Studies of Diffusion in Interface-Dominated and Disordered Solids“. In: *Diffusion in Condensed Matter*. Herausgegeben von P. Heitjans und J. Kärger. Springer Berlin Heidelberg, 2005, Seiten 367–415. ISBN: 978-3-540-20043-7. DOI: 10.1007/3-540-30970-5_9.

[35] R. Jakubas, A. Piecha, A. Pietraszko und G. Bator. „Structure and ferroelectric properties of $(C_3N_2H_5)_5Bi_2Cl_{11}$“. In: *Phys. Rev. B* 72.10 (September 2005), Seite 104107. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.104107.

[36] N. J. Stone. „Table of nuclear magnetic dipole and electric quadrupole moments“. In: *Atomic Data And Nuclear Data Tables* 90.1 (Mai 2005), 75–176. ISSN: 0092-640X. DOI: 10.1016/j.adt.2005.04.001.

[37] P. Szklarz, J. Zaleski, R. Jakubas, G. Bator, W. Medycki und K. Falinska. „The structure, phase transition and molecular dynamics of $[C(NH_2)_3]_3[Sb_2Br_9]$“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.15 (2005), Seiten 2509–. DOI: 10.1088/0953-8984/17/15/021.

[38] M. Vogel, P. Medick und E. A. Rössler. „Secondary Relaxation Processes in Molecular Glasses Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“. In: Herausgegeben von G. Webb. Band 56. Annual reports on NMR Spectroscopy. Elsevier Academic Press Inc., 2005, Seiten 231–299. ISBN: 978-0-12505-456-0. DOI: 10.1016/S0066-4103(05)56005-8.

[39] A. R. Lim, S. W. Nam, Jin, J.-H. Chang und S.-Y. Jeong. „Ferroelastic domain switching behaviors of superionic conductor $M_3H(SO_4)_2$ (M=K, Rb, and NH_4) single crystals“. In: *Journal of Applied Physics* 99.5 (März 2006). ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.2177387.

[40] D. Kruk. *Theory of Evolution and Relaxation of Multi-spin Systems*. 1. Arima Publishing, 2007. ISBN: 978-1-84549-176-5.

[41] A. Piecha, V. Kinzhybalo, K. Slepokura und R. Jakubas. „Structural characterization, thermal and electric properties of imidazolium bromoantimonate(III): $[C_3H_5N_2]_3[Sb_2Br_9]$“. In: *J. Solid State Chem.* 180.1 (2007), Seiten 265–275. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.10.016.

[42] J. Przeslawski, B. Kosturek, S. Dack und R. Jakubas. „Thermal and optical properties of the ferroelectric $(C_3N_2H_5)_5Bi_2Cl_{11}$ crystal“. In: *Solid State Commun.* 142.12 (2007), Seiten 713–717. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.04.033.

[43] K. Holderna-Natkaniec, I. Natkaniec, R. Jakubas, D. Nowak und W. Medycki. „Internal dynamics of $(C_3N_2H_5)_5Bi_2Cl_{11}$ studied by IINS, ^{1}H NMR and QC methods“. In: *J. Mol. Struct.* 891.1-3 (November 2008), Seiten 143–150.

[44] M. H. Levitt. *Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. 2nd. 2008.

[45] M. Scheuermann. „^{2}H-NMR-Untersuchungen an amorphen und kristallinen Hochdruckeisphasen“. Dissertation. TU Darmstadt, 2008.

[46] M. Tachikawa. „Multi-component first-principles calculation on isotope effect in hydrogen-bonded dielectric materials $K_3H(SO_4)_2$ and $K_3D(SO_4)_2$“. In: *Integrated Ferroelectrics* 100 (2008), Seiten 72–78.

[47] C. Tacke, A. Ostrowski, S. Waplak, A. Privalov, D. Kruk und F. Fujara. „Proton Dynamics in $K_3H(SO_4)_2$ - Relaxation and Polarization Transfer Studies“. In: Postersession der AMPERE NMR school. 19. - 28. Juni 2008, Posnań, Polen,

[48] A. Gädke. „Diffusionseffekte in volumenselektiver NMR auf kleinen Längenskalen“. Dissertation. TU Darmstadt, 2009.

[49] D. Kruk, F. Fujara, P. Gumann, W. Medycki, A. F. Privalov und C. Tacke. „Field cycling methods as a tool for dynamics investigations in solid state systems: Recent theoretical progress“. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 35.3 (2009), Seiten 152 –163. ISSN: 0926-2040. DOI: 10.1016/j.ssnmr.2009.01.002.

[50] I. P. Makarova, T. S. Chernaya, I. A. Verin, A. A. Simonov, V. V. Grebenev und V. V. Dolbinina. „Structural Transformations of $K_3H(SO_4)_2$ Crystals with Variations in Temperature“. In: *Physics of the Solid State* 51.7 (Juli 2009), Seiten 1431–1434. ISSN: 1063-7834. DOI: 10.1134/S1063783409070257.

[51] D. Merunka und B. Rakvin. „Mechanism of quantum effects in hydrogen-bonded crystals of the $K_3H(SO_4)_2$ group“. In: *Physical Review B* 79.13 (April 2009), Seite 132108. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.132108.

[52] M. Zdanowska-Fraczek, K. Holderna-Natkaniec, Z. J. Fraczek und R. Jakubas. „Molecular dynamics and electrical conductivity of $(C_3N_2H_5)_5Bi_2Cl_{11}$“. In: *Solid State Ionics* 180.1 (Februar 2009), Seiten 9–12. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.10.018.

[53] I. P. Makarova, T. S. Chernaya, A. A. Filaretov, A. L. Vasil'ev, I. A. Verin u. a. „Investigation of the Structural Conditionality for Changes in Physical Properties of $K_3H(SO_4)_2$ Crystals“. In: *Crystallography Reports* 55.3 (Mai 2010), 393–403. ISSN: 1063-7745. DOI: 10.1134/S1063774510030065.

[54] R. Meier, R. Kahlau, D. Kruk und E. A. Rössler. „Comparative Studies of the Dynamics in Viscous Liquids by Means of Dielectric Spectroscopy and Field Cycling NMR“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 114.30 (2010), Seiten 7847–7855. ISSN: 1089-5639. DOI: 10.1021/jp102498q.

[55] D. Kruk, A. Kubica, W. Masierak, A. F. Privalov, M. Wojciechowski und W. Medycki. „Quadrupole relaxation enhancement—application to molecular crystals“. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 40.3 (Oktober 2011), Seiten 114–120. ISSN: 0926-2040. DOI: 10.1016/j.ssnmr.2011.08.003.

[56] L. G. Werbelow. „Relaxation Theory for Quadrupolar Nuclei“. In: *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd, Juni 2011. ISBN: 9780470034590. DOI: 10.1002/9780470034590.emrstm0464.pub2.

[57] *GAMMA/PyGAMMA Library – A General Approach to Magnetic Resonance Methematical Analysis*. URL: http://scion.duhs.duke.edu/vespa/gamma.

[58] *Kristallstrukturen CCDC Nos. 613438, 613439 zu $[C_3H_5N_2]_3[Sb_2Br_9]$ abgerufen bei Cambridge Crystallographic Data Centre*. URL: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

[59] *Python Programming Language*. URL: http://www.python.org/.

[60] *SciPy.org*. URL: http://www.scipy.org/.

[61] *Spinlab software*. URL: https://github.com/ChristianTacke/spinlab.

Wissenschaftlicher Werdegang

2006 – 2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Institut für Festkörperphysik in der Arbeitsgruppe von Prof. Fujara. TU Darmstadt
1994 – 2006	Studium der Physik an der TU Darmstadt
1994	Abitur an der Viktoriaschule in Darmstadt.