

Molekulare Reorientierung im plastischen  
Carboran-Kristall:  
Untersuchungen mit der Deuteronen-  
Kernspinresonanz.

Dissertation  
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Physik der  
Universität Dortmund

Manfred Winterlich  
geboren in Frankfurt am Main

Dortmund, 2003



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>1 Heterogenität in Glasbildnern</b>	<b>5</b>
<b>2 Aspekte der <math>^2\text{H}</math>-NMR-Theorie</b>	<b>9</b>
2.1 Quadrupolwechselwirkung und NMR-Spektren . . . . .	11
2.1.1 Der Einfluss von Bewegung auf $^2\text{H}$ -NMR-Spektren . . . . .	14
2.2 $^2\text{H}$ -Spinrelaxation . . . . .	16
2.2.1 $T_1$ -Relaxation des äquivalenten $N$ Platz Konusmodells. . . . .	17
2.2.2 $T_1$ -Relaxation unter quadrupolarer Wechselwirkung und isotroper Bewegung . . . . .	19
2.3 Das $^2\text{H}$ -Stimulierte-Echo . . . . .	20
2.3.1 Die Zweizeitkorrelation des Stimulierten-Echos . . . . .	20
2.3.2 Die Vierzeitkorrelation des Stimulierten-Echos . . . . .	22
2.3.3 Implementierung von Stimulierten-Echos . . . . .	24
<b>3 Die Carborane</b>	<b>28</b>
3.1 Das Molekül . . . . .	30
3.2 Die kondensierten Phasen . . . . .	31
3.3 Probenpräparation . . . . .	33
<b>4 <math>^2\text{H}</math>-NMR-Experimente</b>	<b>35</b>
4.1 Die Strukturellen Phasen der Carborane . . . . .	36
4.1.1 Die Kinetik der Phasenumwandlung . . . . .	36
4.1.2 Experimentelle Ergebnisse . . . . .	37
4.2 1D Spektren . . . . .	43
4.3 2D Spektren . . . . .	50
4.4 Spinrelaxationen . . . . .	53
4.5 Zweizeit-Stimulierte-Echoexperimente . . . . .	62
4.6 Vierzeit-Stimulierte-Echoexperimente . . . . .	71
<b>5 Diskussion und Modellbildung</b>	<b>80</b>
5.1 Phänomenologie . . . . .	80

5.1.1	Intrinsisch gestreckt exponentielle Relaxation . . . . .	83
5.1.2	Intrinsisch dreifach exponentielle Relaxation . . . . .	85
5.2	Die Ikosaederdeckbewegung . . . . .	87
5.3	Das 'Kipp-Sprung'-Modell . . . . .	99
5.3.1	Die Definition des Modells . . . . .	100
5.3.2	Zweizeitkorrelation . . . . .	104
5.3.3	2D Austauschpektren . . . . .	114
5.3.4	Vierzeitkorrelation . . . . .	118
5.3.5	$T_1$ im Kipp-Sprung-Modell . . . . .	126
<b>Zusammenfassung</b>		<b>130</b>
<b>A Rotationen</b>		<b>139</b>
<b>B Eigenschaften des idealen Ikosaeders</b>		<b>140</b>
<b>C Berechnung von Korrelationsfunktionen</b>		<b>143</b>
C.1	Die stochastische Methode . . . . .	143
C.1.1	Der stochastische Prozess . . . . .	143
C.1.2	Korrelationsfunktionen stochastischer Prozesse . . . . .	144
C.1.3	Beispiel: Stimulierte-Echos eines Zweiplatzsprungs . . . . .	146
C.2	Korrelation unter Symmetriebedingungen . . . . .	149
C.2.1	Definitionen . . . . .	149
C.2.2	Berechnung der Korrelationsfunktion . . . . .	149
C.2.3	Beispiel: Die Ikosaederdeckbewegung . . . . .	151
<b>D Kohärenzen und Pulssequenzen</b>		<b>153</b>
D.1	Definition und Zeitentwicklung von Spinzuständen . . . . .	153
D.2	Pulsfolgen . . . . .	155
D.3	Phasenzyklen . . . . .	158
<b>E Tabellierte Anpassparameter</b>		<b>165</b>

# Einleitung

Diese Arbeit steht im Zusammenhang mit der Untersuchung glasbildender Systeme. Es soll die molekulare Bewegung in plastischen Carboran-Kristallen charakterisiert werden. Das Isomer ortho-Carboran besitzt einen glasigen Zustand.

Der Glaszustand zeichnet sich durch das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung der mikroskopischen Einheiten aus, deren Beweglichkeit gleichzeitig erheblich eingeschränkt ist. Daher sind Erkenntnisse über Struktur und Dynamik wichtige Aspekte der Glasforschung. Die klassischen (kanonischen) Glasbildner sind Schmelzen, deren translative molekulare Unordnung nach einer schnellen Abkühlung erhalten bleibt, wobei eine Kristallisation unterdrückt wird und die Viskosität sehr stark ansteigt. Diese Systeme werden unterkühlte Flüssigkeiten genannt. Eine Viskosität von einem Tera Pascal Sekunde bzw. eine Relaxationszeit von hundert Sekunden kennzeichnet die Glastemperatur  $T_G$ . Diese Temperatur ist nicht über einen Phasenübergang definiert. Es wurde bisher bei  $T_G$  von kanonischen Glasbildnern experimentell kein kritisches Verhalten festgestellt.

Auch kristalline Systeme können glasartiges Verhalten zeigen. Bei solchen glasigen Kristallen entspricht der Unordnung der Ortskoordinaten innerhalb kanonischer Gläser derjenigen von magnetischen Momenten in Spingläsern beziehungsweise den elektrischen- oder Trägheitsmomenten in molekularen glasigen Kristallen. Zunächst erschienen diese kristallinen Systeme aufgrund der geringeren Zahl von Freiheitsgraden geeignet, um als Modellsysteme für glasiges Verhalten zu dienen. Inzwischen hat der Vergleich von glasigen Kristallen und unterkühlten Flüssigkeiten eher zu Einsichten geführt, wie diese Systeme voneinander abzugrenzen sind, als dazu sie als äquivalent zu betrachten. Die glasigen Kristalle selbst werden in Untergruppen eingeteilt. So besitzen Spingläser und Orientierungsgläser keinen energetisch ausgezeichneten Grundzustand, der in unterkühlten Flüssigkeiten dem kristallinen Zustand entspräche. Orientierungsgläser sind kristalline Mischsysteme, in denen durch die stochastische chemische Unordnung unterschiedlicher Moleküle ein Unordnungs-Ordnungsübergang unterdrückt wird.

Bei einigen plastische Kristallen, deren strukturell gleichartige Moleküle Orientierungsfreiheitsgrade besitzen, können durch genügend schnelle Abkühlung kristalline Phasenübergänge unterdrückt werden, die mit einer langreichweitigen Ordnung der Orientierungsachsen verbunden wären. Der dadurch entstehende un-

terkühlte Zustand des Kristalls ähnelt aufgrund der Orientierungsunordnung und der Existenz eines Grundzustandes demjenigen der unterkühlten Flüssigkeiten. Das Kristallfeld der glasigen plastischen Kristalle ist der entscheidende Unterschied zu unterkühlten Flüssigkeiten, da dieses einen wesentlichen Einfluss auf die Molekülbewegung hat.

Die nichtexponentielle Relaxation makroskopischer Antwortfunktionen ist eine Eigenschaft der Gläser, die noch immer im Mittelpunkt der Glasforschung steht. Zu ihrer Untersuchung wurden unter anderem spezielle Kernresonanzexperimente, sogenannte Mehrzeit-Korrelations-Echoexperimente, entwickelt. Diese Experimente korrelieren bestimmte Funktionen der molekularen Orientierung zu mehreren Zeiten. Hierdurch werden Untersuchungen an glasbildenden Systemen im Hinblick auf die Existenz und Eigenschaften dynamischer Heterogenitäten ermöglicht. Unter dynamischen Heterogenitäten versteht man unterscheidbare Beiträge zum Antwortverhalten dieser Materialien.

Ob und wie ein eventueller Austauschprozess dynamische Heterogenitäten verknüpft, ist eine wichtige Frage in der Glasphysik. Es wird diskutiert, ob sich der Glasübergang durch eine Divergenz der Austauschzeit zwischen dynamischen Heterogenitäten manifestieren könnte. Dynamische Heterogenität impliziert die Existenz untergeordneter (intrinsischer) Prozesse, unter denen man sich die elementaren molekularen Bewegungen vorstellen könnte. Sie lassen sich durch ihren Einfluss auf die Resultate der Mehrzeit-Korrelationsexperimente studieren.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Charakterisierung der Bewegung ikosaederförmiger Carboran Moleküle in der plastischen Kristallphase. Die hierfür verwendete Methode der Deuteronen-Kernresonanz ermöglicht die Untersuchung der Reorientierungsbewegung der Carboran Moleküle, sowohl hinsichtlich der Bewegungsgeometrie, als auch bezüglich ihrer Dynamik. Hier werden die Isomere ortho-Carboran und meta-Carboran untersucht. Nur ortho-Carboran bildet einen glasigen plastischen Kristall. Wegen der experimentellen Einschränkung durch die Spin-Gitter-Relaxation erfolgten die Messungen oberhalb der Glastemperatur. Die neuen Mehrzeit-Korrelations-Echoexperimente werden hier zum ersten Mal auf glasige Kristalle angewendet. Aus den qualitativen experimentellen Ergebnissen wird ein Bewegungsmodell der Carborane in der plastischen (Rotor-) Phase vorgeschlagen. Dieses Modell wird unter Verwendung der stochastischen Methode mit den Kernresonanzexperimenten der Mehrzeit-Stimulierten-Echos und der Spin-Gitter-Relaxation verglichen.

# Kapitel 1

## Heterogenität in Glasbildnern

Die komplexe nichtexponentielle Relaxation von Antwortfunktionen glasbildender Systeme wurde in den letzten Jahren besonders intensiv untersucht. Diese nichtexponentielle Relaxation und das für Schmelzen und Glasbildnern charakteristische Temperaturverhalten von Relaxationen soll hier kurz diskutiert werden.

Da die makroskopische Dynamik polarer Materie mittels dielektrischer Spektroskopie über einen sehr großen Frequenzbereich vermessen werden kann, wurde diese Methode häufig zur Charakterisierung von glasbildenden Systemen verwendet. Eine Übersicht der dielektrischen Relaxation von Glasbildnern findet man zum Beispiel in [Lunkenheimer u. a., 2000]. Dort werden die für Glasbildner typischen Beiträge zu der dielektrischen Polarisationsantwortfunktion aufgezeigt. Die langsamste Relaxation wird  $\alpha$ -Prozess genannt. Dieser Prozess geht in eine Hochfrequenzflanke über, welche manchmal als Johari Goldstein  $\beta$ -Relaxation in Erscheinung tritt. Im Gigahertzbereich tritt ein schneller  $\beta$ -Prozess auf, der im Terahertzbereich in den Bosonenpeak mündet. Das Phänomen der Nichtexponentialität des  $\alpha$ -Prozesses in Glasbildnern führt auf die Frage nach der Existenz von dynamischen Heterogenitäten, beziehungsweise der Existenz von Relaxationszeitenverteilungen. In [Sillescu, 1999a], [Sillescu, 1999b], [Böhmer u. a., 2001], [Sillescu u. a., 2002] findet man eine aktuelle Diskussion über das Thema der Heterogenitäten am Glasübergang.

Im Folgenden sollen in einer phänomenologischen Betrachtung einige Aspekte dynamischer Heterogenitäten beschrieben werden. Es wird hierbei postuliert, dass eine Relaxation  $R$  von makroskopischen Größen durch eine lineare Überlagerung intrinsischer Prozesse beschrieben werden kann. Der mikroskopische Ursprung solcher intrinsischer Prozesse wird hier nicht hinterfragt. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass alle intrinsischen Prozesse durch die gleiche funktionale Form  $f$  beschrieben werden können, und sich nur durch den Parameter Relaxationszeit  $\tau$  unterscheiden. Dies vermeidet unter Voraussetzung linearer Unabhängigkeit eine Summation über die verschiedenen Funktionen  $f_i$ . Damit kann die makroskopische Relaxation eines Ensembles durch folgende phänomenologische Form

angegeben werden:

$$R(t) = \int_0^\infty g_f(\tau) f(t, \tau) d\tau. \quad (1.1)$$

Es liegt nahe, die intrinsischen Prozesse nach ihrer Funktion  $f$  zu benennen. Falls die makroskopische Relaxation über Gleichung (1.1) durch eine Überlagerung intrinsisch exponentieller Prozesse ( $f(t, \tau) \propto e^{(-\frac{t}{\tau})}$ ) beschrieben werden kann, wird das System als heterogen bezeichnet. Systeme für die  $f$  proportional zu  $R$  ist und demnach  $g_f(\tau) \propto \delta(\tau - \tau_c)$  werden homogene Systeme genannt. Die Frage, ob den Relaxationen in amorphen Materialien homogene oder heterogene Szenarios zugrundeliegen, wurde inzwischen für die meisten Glasbildner zugunsten dem Szenario der Heterogenität entschieden. Weitere in dieser Arbeit verwendete intrinsische Funktionen sind intrinsisch mehrfach exponentielle Prozesse mit  $f(t, \tau) \propto \sum_i e^{(-\frac{t}{\tau_i})}$  und intrinsisch gestreckt exponentielle Funktionen mit  $f(t, \tau) \propto e^{(-\frac{t}{\tau})^{\beta_i}}$ . Auf der Grundlage von intrinsisch gestreckt exponentiellen Funktionen wurde der phänomenologische Parameter 'Grad der Heterogenität'  $\eta$  zur Charakterisierung von dynamischen Heterogenitäten definiert [Böhmer u. a., 1998a]

$$\eta = \frac{\beta_i - \beta}{1 - \beta} \quad (1.2)$$

Die hierbei verwendete intrinsische Funktion wurde ohne Kenntnis des intrinsischen Prozesses eingeführt. Es zeigt sich, dass der Parameter  $\beta_i$  durch Selektion von dynamischen Subensembeln bestimmt werden kann, wobei weiterhin die Existenz eines gestreckt exponentiellen intrinsischen Prozesses vorausgesetzt wird. Diese Selektion eines Subensembles wird in den entsprechenden hier verwendeten NMR-Experimenten dadurch erreicht, indem nur dasjenige Subensemble untersucht wird, das nach einer gewissen Zeit noch nicht relaxiert ist. Betrachtet man die Relaxation erst eine Zeit  $t_{\text{Filter}}$  nach ihrem Startzeitpunkt  $t_0$  und erfüllt die intrinsische Funktion die Bedingung  $f(t + t_{\text{Filter}}, \tau) = f(t_{\text{Filter}}, \tau)f(t, \tau)$  wie etwa die Exponentialfunktion, so erhält man für die normierte Relaxation  $S$  des Subensembles folgendes Verhalten

$$S(t, t_{\text{Filter}}) = \frac{R(t + t_{\text{Filter}})}{R(t_{\text{Filter}})} = \frac{\int_0^\infty \overbrace{g_f(\tau) f(t_{\text{Filter}}, \tau)}^{\bar{g}_f(t_{\text{Filter}}, \tau)} f(t, \tau) d\tau}{\int_0^\infty g_f(\tau) f(t_{\text{Filter}}, \tau) d\tau} \quad (1.3)$$

Je größer die Filterzeit  $t_{\text{Filter}}$  gewählt wird, umso geringer ist der Anteil des Ensembles, der während dieser Zeit noch nicht relaxiert ist. Dieser Anteil bildet das gefilterte Subensemble, welches die weitere Relaxation bestimmt. Die über

$$FE = 1 - \frac{R(t_{\text{Filter}}) - c}{1 - c} \quad (1.4)$$

definierte Filtereffizienz  $FE$  ist ein Maß dafür, inwieweit sich das Subensemble von dem Gesamtensemble unterscheidet. Hierbei musste für diese Arbeit

berücksichtigt werden, dass die Relaxation des Gesamtensembles  $R$  durch eine Funktion beschrieben wird, die von eins auf einen Wert  $c$  abfällt.

**Beispiel** Im Hinblick auf die in dieser Arbeit durchgeführten Stimulierten-Echoexperimente soll hier von einer gestreckt exponentiellen Relaxation  $R$  und einer intrinsisch exponentiellen Funktion  $f$  ausgegangen werden, welche auf einen Plateauwert  $c$  abfallen möge. Betrachtet man sich  $S(t, t_{\text{Filter}})$ , so wird man aufgrund der Verteilung  $\bar{g}_f(t_{\text{Filter}}, \tau) = g_f(\tau)f(t_{\text{Filter}}, \tau)$  erwarten, dass  $S$  langsamer relaxiert als  $R$ . Es soll nun das Verhältnis  $\tau_S/\tau_R$  in Abhängigkeit von der Filterzeit  $t_{\text{Filter}}$  beziehungsweise der hieraus abgeleiteten Filtereffizienz  $FE$  für einen intrinsisch exponentiellen Prozess hergeleitet werden.

$$R(t) = (1 - c) e^{-\left(\frac{t}{\tau_R}\right)^\beta} + c \quad (1.5)$$

$$S(t, t_{\text{Filter}}) = \frac{(1 - c) e^{-\left(\frac{t+t_{\text{Filter}}}{\tau_R}\right)^\beta} + c}{x} + y \quad (1.6)$$

$$S(t \rightarrow \infty) = c \Rightarrow y = c(1 - 1/x) \quad S(t \rightarrow 0) = 1 \Rightarrow x = e^{-\left(\frac{t_{\text{Filter}}}{\tau_R}\right)^\beta}$$

Aus der Definition der Filtereffizienz (1.4) erhält man

$$FE = 1 - e^{-\left(\frac{t_{\text{Filter}}}{\tau_R}\right)^\beta} \Rightarrow \frac{t_{\text{Filter}}}{\tau_R} = [-\ln(1 - FE)]^{\frac{1}{\beta}} \quad (1.7)$$

Daraus folgt mit

$$S(\tau_S) = \frac{1 - c}{e} + c = \frac{(1 - c) e^{-\left(\frac{\tau_S}{\tau_R} + \frac{t_{\text{Filter}}}{\tau_R}\right)^\beta} + c}{1 - FE} - \frac{cFE}{1 - FE} \quad (1.8)$$

durch Umformen und Bildung des Logarithmus, die gewünschte Beziehung

$$\frac{\tau_S}{\tau_R} = [1 - \ln(1 - FE)]^{\frac{1}{\beta}} - [-\ln(1 - FE)]^{\frac{1}{\beta}} \quad (1.9)$$

Diese Beziehung wurde in [Böhmer u. a., 1998a] (für den Fall  $c = 0$ ) angegeben. Bereits hier muss auf die Problematik des Filterprozesses hingewiesen werden, falls  $c > 0$  ist. Sind die Funktionen  $S$  und  $R$  messbar, kann man durch Auftragung von  $\tau_S/\tau_R$  prüfen, ob die Bedingung der intrinsischen Exponentialität, die dieser Gleichung zugrundeliegt, erfüllt ist.

Neben der nichtexponentiellen Relaxation gilt der mit sinkender Temperatur erfolgende starke Anstieg der Viskosität und damit der Korrelationszeiten von Dichteschwankungen, Orientierungsfluktuationen etc. als charakteristische Kennzeichen glasbildender Systeme. Steigt die Korrelationszeit exponentiell mit der inversen Temperatur,

$$\langle \tau \rangle = \tau_0 e^{\frac{E_B}{kT}} \Rightarrow E_B, \quad (1.10)$$

spricht man von thermisch aktiviertem bzw. Arrhenius Verhalten, woraus eine Energiebarriere der Bewegung,  $E_B$ , definiert wird. Oft zeigen Glasbildner in der Nähe der durch eine Anomalie der spezifischen Wärme definierten kalorimetrischen Glasktemperatur, einen Anstieg der Relaxationszeit, der stärker als exponentiell stattfindet. Dies kann meist durch eine Vogel-Fulcher-Funktion

$$\langle \tau \rangle = \tau_0 e^{\frac{B}{T-T_{VF}}} \quad (1.11)$$

beschrieben werden. Als Ursache dieses Verhaltens gilt eine starke Wechselwirkung beziehungsweise hohe Kollektivität zwischen den relaxierenden mikroskopischen Einheiten. Ein Maß für die Abweichung vom thermisch aktivierten Verhalten von Gläsern ist die Fragilität [Böhmer u. a., 1993],

$$m = \left. \frac{d \log_{10} \langle \tau \rangle}{d(Tg/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (1.12)$$

Man unterscheidet starke glasbildende Systeme niedriger Fragilität, die meist kovalente Netzwerkbildner sind, von fragilen Systemen mit hoher Fragilität, deren molekulare Wechselwirkung meist durch Van der Waals-Wechselwirkungen gegeben sind. Unterkühlte plastische Kristalle sind durch eine kleine Fragilität (typischerweise  $m < 35$ ) charakterisiert.

Einen Überblick über Untersuchungen der Dynamik in unterkühlten Flüssigkeiten und glasigen Kristallen mit der in dieser Arbeit angewendeten Methode der Kernspinresonanz ist in [Böhmer u. a., 2001] veröffentlicht.

# Kapitel 2

## Aspekte der $^2\text{H}$ -NMR-Theorie

Die NMR Methode detektiert und verändert die Zustände der Kernspinsysteme. Diese werden durch ihre Umgebung beeinflusst, so dass man auf deren Geometrie und Dynamik rückschließen kann. Die Wirkung der Kernspinzustände auf ihre Umgebung ist dagegen sehr gering und wird vernachlässigt.

Jeder Atomkern besitzt ein statisches Kernspinmoment  $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$  mit Drehimpulsquantenzahl  $I_{\text{Kern}}$  und charakteristischem gyromagnetischem Faktor  $\gamma$ . Die magnetische Quantenzahl  $m \in \{-I, -I+1, \dots, +I-1, +I\}$  bezeichnet die  $2I+1$  möglichen Energieeigenzustände des Kernmomentes. Atomkerne besitzen gerade elektrische Multipolmomente der Ordnung  $L \leq 2I$ .

Der Zustand eines Ensembles von Kernspins wird über die Dichtematrix  $\rho$  beschrieben. Diese lässt sich in irreduzible Tensoroperatoren entwickeln:

$$\rho(t) = \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l c_{l,m}(t) \hat{T}_{l,m} \quad (2.1)$$

Die zeitliche Entwicklung von  $\rho(t)$  wird durch den Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  über die Liouville von Neumann Gleichung bestimmt

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -i [\mathcal{H}(t), \rho(t)] \quad (2.2)$$

Ist der Hamiltonoperator zeitunabhängig, folgt aus (2.2)

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}t} \rho(0) e^{i\mathcal{H}t} \quad (2.3)$$

Der Hamiltonoperator besteht aus internen Wechselwirkungen von  $I_{\text{Kern}}$  mit seiner Umgebung ( $\mathcal{H}_{\text{intern}}$ ) und dem externen Einfluss durch das Experiment ( $\mathcal{H}_{\text{extern}}$ ), welcher aus der Zeeman-Wechselwirkung mit einem starken ( $\sim$  Tesla) statischen  $B_0$  Feld und mit einem zu  $B_0$  senkrechten ( $\sim 0.1$  Tesla) mit der Larmorfrequenz  $\omega_L = -\gamma B_0 \sim$  MHz oszillierenden  $B_1$  Feld besteht.

Die meisten für die NMR relevanten internen Wechselwirkungen sind in Tabelle (2.1) angeführt.

## Magnetische Wechselwirkungen

Zeeman	Z	$I_{\text{Kern}}, B_0$
Chemische Verschiebung	CS	$I_{\text{Kern}}, B_0^{\text{effektiv}}$
Dipol-Dipol	D	$I_{\text{Kern}}^i, I_{\text{Kern}}^j$
J-Kopplung	J	$I_{\text{Kern}}^i, I_{\text{Kern}}^j$
Spin-Rotationskopplung	SR	$I_{\text{Kern}}, J$ : Gesamtdrehmoment des Moleküls

## Elektrische Wechselwirkungen

Quadrupolwechselwirkung	Q	EFG ( $-\nabla\vec{E}$ ), Quadrupolmoment
-------------------------	---	---

Tabelle 2.1: Wichtige Wechselwirkungen für die NMR [Spiess, 1978].

Alle in Tabelle (2.1) aufgeführten Wechselwirkungen können als Produkt von irreduziblen Spintensoren mit spinunabhängigen geometrischen Anteilen geschrieben werden,

$$\mathcal{H}_\lambda = c_\lambda \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^m \hat{T}_{l,m}^\lambda \hat{R}_{l,-m}^\lambda \quad (2.4)$$

In dieser Arbeit werden ausschließlich Deuteronen ( $I = 1$ ,  $\gamma = 6.5356 \text{ MHz/T}$  [Bruker, 1999]) untersucht. Mit  $I = 1$  besitzen sie ein (prolates) elektrisches Kernquadrupolmoment [Harris, 1983]  $eQ = 0.0028 \cdot 10^{-28} m^2 e$  ( $e$ : Protonenladungszahl), das an den 'Elektrischen Feldgradienten' (EFG) am Kernort koppelt. Für die Deuteronen-NMR sind die führenden Wechselwirkungen

$$\mathcal{H} = \overbrace{\mathcal{H}_Z^{B_0} + \mathcal{H}_{RF}^{B_1}}^{\mathcal{H}_{\text{extern}}} + \overbrace{\mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_D}^{\mathcal{H}_{\text{intern}}} \quad (2.5)$$

Für an Kohlenstoff gebundene Deuteronen ist die Dipolwechselwirkung um etwa einen Faktor 100 schwächer als die Quadrupolwechselwirkung und wird hier meist vernachlässigt. Der für die Zeitentwicklung der Dichtematrix relevante Hamiltonoperator enthält daher nur die externen Zeeman- und Hochfrequenz- sowie die interne Quadrupolwechselwirkung.

## 2.1 Quadrupolwechselwirkung und NMR-Spektren

Die bedeutsamste interne Wechselwirkung für das Deuteronen-Spinsystem ist die Quadrupolwechselwirkung. Diese ist rein tensoriell ( $l = 2$ ) und schreibt sich in der irreduziblen Tensorform (2.4)

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{2\hbar} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2m}^Q R_{2-m}^Q \quad (2.6)$$

Die spinabhängigen Tensoren lauten im Laborsystem ( $z \parallel B_0$ ):  $T_{20}^Q = \frac{1}{\sqrt{6}}(3I_z^2 - I(I+1))$ ,  $T_{2\pm 1}^Q = \frac{1}{\sqrt{2}}(I_{\pm 1}I_z + I_z I_{\pm 1})$ ,  $T_{2\pm 2}^Q = I_{\pm 1}^2$ . Der Tensor  $R_{2-m}^Q$  ist der Tensor des 'Elektrischen Feldgradienten' (EFG) in irreduzibler Darstellung. Nur der symmetrische Anteil des EFG Tensors ist von Bedeutung. Für diesen gilt in kartesischer Darstellung im Hauptachsensystem

$$\sigma_{\text{PAS}} = \delta \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(1+\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1-\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$\delta = eq$  bezeichnet man als Anisotropieparameter,  $\eta$  nennt man den Asymmetrieparameter. Die sphärische Darstellung von  $\sigma$  im Hauptachsensystem  $\rho_{2m}^Q$  lautet

$$\rho_{20}^Q = \sqrt{\frac{3}{2}}\delta; \quad \rho_{2\pm 1}^Q = 0; \quad \rho_{2\pm 2}^Q = -\frac{1}{2}\delta\eta \quad (2.8)$$

Durch Drehung um die Eulerwinkel  $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$  (siehe Anhang (A), Abbildung (A.1)) wird  $\rho_{2m}^Q$  in  $R_{2m}^Q$  überführt

$$R_{2m}^Q = \sum_{m'=-2}^2 \rho_{2m'}^Q \mathcal{D}_{m'm}^{(2)}(\Omega) \quad (2.9)$$

Im Folgenden wird die Quadrupolwechselwirkung als Störung erster Ordnung bezüglich der Zeeman-Wechselwirkung behandelt ([Abragam, 1961]). Dadurch reduzieren sich die relevanten spinabhängigen Terme auf die sogenannten Säkularterme, welche mit  $I_z$  kommutieren. Für die Quadrupolwechselwirkung ist dies  $T_{20}^Q$ , womit unter Verwendung von (2.9) der Hamiltonian (2.6) jetzt geschrieben werden kann als

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{2\hbar} T_{20}^Q R_{20}^Q = \frac{eQ}{2\hbar} T_{20}^Q \sum_{m=-2}^2 \rho_{2m}^Q \mathcal{D}_{m'm}^{(2)}(\Omega) \quad (2.10)$$

Nach der Transformation vom Hauptachsensystem in das Laborsystem unter Verwendung von (2.8) und den Wigner Matrizen erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= \omega(\phi, \theta) T_{20}^Q \\ \omega(\phi, \theta) &= \delta_Q \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos(2\phi)) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$\delta_Q = \frac{3}{4} \frac{eqeQ}{\hbar}$  wird als Quadrupolkopplung bezeichnet. Die Frequenz ist abhängig von den Polarwinkeln  $(\theta, \phi)$  zwischen  $B_0$ -Feld und dem Hauptachsensystem des EFG am Ort des Deuteronenkerns. Die Eulertransformation von letzterem zu dem durch  $B_0$  definierten Laborsystem, wird durch die Eulerwinkel  $(\alpha = \phi, \beta = \theta, \gamma(\text{beliebig}))$  beschrieben.

Es ist oft nützlich, zunächst von dem Hauptachsensystem (H) in ein molekulfestes Koordinatensystem (M) zu transformieren (die Eulerwinkel seien  $\Omega_{HM} = (\alpha_{HM}, \beta_{HM}, \gamma_{HM})$ ) und von dort in das Laborsystem (L) (mit Eulerwinkeln  $\Omega_{ML} = (A_{ML}, B_{ML}, C_{ML})$ ). Dies soll im Folgenden für  $\eta = 0$  unter Verwendung von Wigner Matrizen beziehungsweise Kugelflächenfunktionen durchgeführt werden. Es gilt dann mit dem zweiten Legendrepolynom  $P_2$ ,

$$\frac{\omega}{\delta_Q} = P_2(\cos(\Theta_{HL})) = D_{00}^2(\Theta_{HL}) \quad (2.12)$$

$$= \sum_{m=-L}^L D_{0,m}^2(\Omega_{HM}) D_{m,0}^2(\Omega_{ML}) \quad (2.13)$$

$$= \frac{4\pi}{5} \sum_{m=-L}^L Y_{2m}(\beta_{HM}, -\gamma_{HM}) Y_{2m}(B_{ML}, -A_{ML}) \quad (2.14)$$

$$= \frac{4\pi}{5} \left[ \begin{array}{l} \frac{5}{16\pi} (3 \cos^2 \beta - 1)(3 \cos^2 B - 1) \quad \left| \begin{array}{l} m=0 \\ m=+1 \\ m=-1 \\ m=+2 \\ m=-2 \end{array} \right. \\ + \frac{15}{8\pi} (-\sin \beta \cos \beta e^{-i\gamma})(-\sin B \cos B e^{-iA}) \\ + \frac{15}{8\pi} (\sin \beta \cos \beta e^{+i\gamma})(\sin B \cos B e^{iA}) \\ + \frac{15}{32\pi} (\sin^2 \beta e^{-2i\gamma})(\sin^2 B e^{-2iA}) \\ + \frac{15}{32\pi} (\sin^2 \beta e^{+2i\gamma})(\sin^2 B e^{+2iA}) \end{array} \right]$$

$$= \frac{1}{4} (3 \cos^2 \beta_{HM} - 1)(3 \cos^2 B_{ML} - 1) \\ + 3 \sin \beta_{HM} \cos \beta_{HM} \sin B_{ML} \cos B_{ML} \cos(\gamma_{HM} + A_{ML}) \\ + \frac{3}{4} \sin^2 \beta_{HM} \sin^2 B_{ML} \cos(2(\gamma_{HM} + A_{ML})) \quad (2.15)$$

Wegen  $\eta = 0$  ist  $\alpha_{HM}$  beliebig und  $C_{ML}$  ist aufgrund der Symmetrie um  $B_0$  irrelevant.  $\omega$  ist folglich von diesen beiden Eulerwinkeln unabhängig.

### Pulvergemittelte $^2\text{H}$ -NMR-Spektren

Ein Pulver ist charakterisiert durch eine statische Verteilung von Orientierungen (z.B: denjenigen von Kristalliten), die im Allgemeinen als isotrop angenommen werden kann (manchmal sind auch Vorzugsorientierungen aufgeprägt). Durch diese Verteilung wird aus einem (starrten) Einkristallspektrum mit evtl. nur wenigen Linien ein kontinuierliches Spektrum, welches wegen der Orientierungsmittelung nur noch von der Quadrupolkopplung  $\delta_Q$  und dem Asymmetrieparameter  $\eta$  der (möglicherweise verschiedenen) EFG Tensoren am Ort der Deuteronen abhängig ist.

Wie die Winkelabhängigkeit der Frequenzen (2.11) zur Frequenzabhängigkeit des Spektrums führt, wird im Einzelnen in [Schmidt-Rohr und Spiess, 1994] gezeigt. Für den Fall von  $\eta = 0$  ist dort folgende analytische Beziehung zwischen Pulverspektrum und Quadrupolkopplung  $\delta_Q$  angegeben:

$$S_{\text{Pulver}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{6\delta_Q}} \frac{1}{\sqrt{\omega + \frac{1}{2}\delta_Q}} \quad ; \quad \eta = 0; \quad -\frac{\delta_Q}{2} \leq \omega \leq \delta_Q \quad (2.16)$$

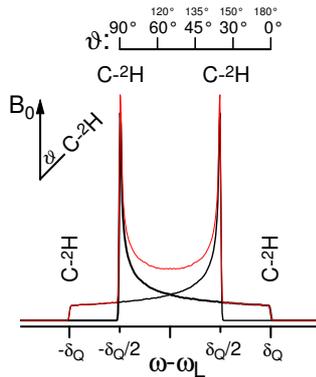


Abbildung 2.1: Ein Solid-Echo  $^2\text{H}$ -Pulverspektrum mit  $\eta = 0$ :  $\omega = \delta_Q P_2(\cos \theta)$ . Der Abstand der Singularitäten entspricht der Quadrupolkopplung  $\delta_Q$ . Der Winkel der Hauptachse des EFG (im Bild symbolisiert durch die C-D Bindungsachse) zum äußeren Feld ist in der oberen Teilung für einen Übergang angegeben.

Zur Bestimmung der Parameter  $\delta_Q$  und  $\eta$  von im Rahmen dieser Arbeit experimentell erhaltenen Pulverspektren, wurden die Spektren simuliert<sup>1</sup> und die Parameter optimiert.

<sup>1</sup> Zur Simulation der Spektren wurden Polarwinkel gewürfelt, indem zunächst die Koordinaten eines Vektors  $\vec{x}$  innerhalb eines Einheitswürfels aus gleichverteilten  $x_i \in [0, 1]$  mittels der Zufallsroutine `ran4` [Press u. a., 1992, Seite 303] bestimmt wurden. Falls  $|\vec{x}| \leq 1$ , wurden die Polarwinkel von  $\vec{x}$  bestimmt und aus ihnen über Beziehung (2.11) die Frequenz. Zusätzlich wurde zur Berücksichtigung der Dipol Wechselwirkung jede Frequenz durch eine Gauß-Verteilung mit  $\sigma_{\text{Dipol}}$  als Parameter ( $\sim 2\text{kHz}$ ) verbreitert. Der Einfluss endlicher Pulslängen ( $t_P$ ) wurde durch Multiplikation mit  $\sin(\omega t_P)/(\omega t_P)$  berücksichtigt (siehe [Schmidt-Rohr und Spiess, 1994, Seite 63]). Dies ist zusammen mit der Anregungsfunktion des Schwingkreises verantwortlich für die Dämpfung der Spektren bei höheren Frequenzen  $|\nu - \nu_L|$ . Insgesamt wurden folgende Parameter verwendet: Quadrupolkopplung  $\delta_Q$ , Asymmetrieparameter  $\eta$ , Amplitude, Frequenzoffset, Amplitudenoffset, Dipolverbreiterung, Anregungsbreite ( $1/t_P$ ). Diese Parameter wurden durch

### 2.1.1 Der Einfluss von Bewegung auf $^2\text{H}$ -NMR-Spektren

Geometrie und Dynamik von molekularen Bewegungen wirken sich auf NMR Spektren aus. Durch Bewegung findet ein Mittelungsprozess des EFG statt und damit eine Änderung der Spektren.

Es existiert eine Terminologie zur qualitativen Einordnung von NMR Spektren. Findet auf der 'Zeitskala des Experimentes' keine messbare Mittelung des EFG statt, bezeichnet man das Spektrum als starres Spektrum. Ist die Mittelung derart, dass der effektive EFG Tensor zum Nulltensor wird, spricht man von einem isotropen bzw. quasi-isotropen Spektrum. Ist der Mittelungsprozess schneller, als die 'experimentelle Auflösung' und wird der EFG dadurch nicht zum Nulltensor gemittelt, erhält man sogenannte verschmälerte Spektren. Hat die Zeitskala der Mittelung die Größenordnung des inversen Anisotropieparameters (Quadrupolkopplung), wird dies der Bereich der Linienformänderung genannt und die Spektren werden als intermediäre Spektren bezeichnet. Gerade die Abhängigkeit der NMR Spektren vom Bewegungsmechanismus ermöglicht es, Bewegungsmodelle an ihnen zu testen.

Im Folgenden wird angenommen, dass der Mittelungsprozess aus einer sehr schnellen (im Vergleich zur 'experimentellen Zeitskala') Abfolge von  $N$  Frequenzen besteht, welche jeweils mit einer Wahrscheinlichkeit  $p_i$  von den Deuteronen eingenommen werden. Experimentell wirksam ist dann der gemittelte (effektive) EFG

$$\bar{\sigma} = \sum_{i=1}^N p_i \sigma_i \quad (2.17)$$

Die Resonanzfrequenz berechnet sich nach der Mittelung des EFG aus (2.11) mit dem effektiven Anisotropieparameter  $\bar{\delta}$  und dem effektiven Asymmetrieparameter  $\bar{\eta}$  des gemittelten EFG's  $\bar{\sigma}$ .

Ist der EFG bekannt, können mit Gleichung (2.17), der damit verbundenen Annahme einer 'schnellen Bewegung' und einem Modell der Geometrie des Bewegungsprozesses der effektive EFG und zumindest die verschmälerten Spektren berechnet werden.

**Ein Beispiel** Es soll ein diskreter, schneller Mittelungsprozess diskutiert werden, der gleichwahrscheinlich zwischen Positionen stattfindet, die durch die Ecken eines Quaders mit zwei gleichen Seiten definiert seien ( $p_i = 1/8$ ). Die auf den Positionen befindlichen EFG Tensoren mit  $\delta, \eta = 0$  sollen zum Mittelpunkt des Quaders ausgerichtete Hauptachsen besitzen. Die EFG Tensoren müssen vor der Addition aus ihren Hauptachsensystemen mit der Rotationsmatrix  $R$  (siehe Anhang A Gleichung A.3) in ein gemeinsames Koordinatensystem gedreht werden.

---

ein Levenberg-Marquardt Algorithmus [Garbow u. a., 1980] an das experimentelle Spektrum optimiert.

Da  $\eta = 0$  angenommen wurde, ist der Eulerwinkel  $\alpha$  irrelevant und kann gleich null gesetzt werden.

$$\sigma_i = R(0, \beta, \gamma_i) \sigma_{\text{PAS}} R^{-1}(0, \beta, \gamma_i) \quad (2.18)$$

Dann berechnet man

$$\bar{\sigma} = \delta \begin{pmatrix} -\frac{1}{8}(1 + 3 \cos(2\beta)) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{8}(1 + 3 \cos(2\beta)) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{4}(1 + 3 \cos(2\beta)) \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

$\beta$  ist der Winkel zwischen dem Vektor vom Zentrum des Quaders zu einer Ecke der quadratischen Fläche und dem Vektor vom Zentrum zum Mittelpunkt derselben quadratischen Fläche. Man sieht, dass der so gemittelte EFG für einen Kubus ( $\beta = \arctan\sqrt{2}$ ) zum Nulltensor wird. Ist dies für eine endliche Zahl von Positionen der Fall, spricht man von quasi-isotroper Bewegung. Eine solche quasi-isotrope Bewegung zwischen Ikosaederplätzen wird in Abschnitt (5.2) diskutiert.

**Das Konus-Modell** Für den späteren Gebrauch soll  $\bar{\sigma}$  für eine spezielle Bewegung auf einem Konusrand berechnet werden. Es seien  $N$  Positionen äquivalent ( $\gamma_i = 2\pi/N * i$ ) auf dem Rand eines Konus mit halbem Öffnungswinkel  $\beta$  verteilt. Die Hauptachsen der EFG's  $\sigma_i$  mit  $\delta$  und  $\eta = 0$  zeigen zur Konusspitze. Der gemittelte Tensor  $\bar{\sigma} = \sum \sigma_i$  besitzt für  $p_i = 1/N$  folgende Eigenwerte:

$$\begin{aligned} N = 2 & : e_1 = -\frac{\delta}{2}; e_2 = -\frac{\delta}{2}((3 \cos^2 \beta - 1) - 1); e_3 = \frac{\delta}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) \\ N > 2 & : e_1 = e_2 = -\frac{\bar{\delta}}{2}; e_3 = \bar{\delta}; \quad \bar{\delta} = \frac{\delta}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Es ist bemerkenswert, dass  $\bar{\sigma}$  für  $N \geq 3$  nicht mehr von  $N$  abhängt. Der Asymmetrieparameter ist hierfür gleich null. Bei einem Zweiplatzsprung  $N = 2$  kann hingegen ein nichtverschwindender Asymmetrieparameter entstehen, obwohl die EFG's der beiden Plätze jeweils durch  $\eta = 0$  charakterisiert sind. In Abbildung (4.6) ist die mit den Gleichungen (2.20) berechnete Reduktion  $\bar{\delta}/\delta$  des Anisotropieparameters und damit der Quadrupolkopplung, sowie  $\bar{\eta}$  bei  $N = 2$  über dem halben Konusöffnungswinkel aufgetragen.

## 2.2 $^2\text{H}$ -Spinrelaxation

Durch die Einwirkung der HF-Pulse wird das Kernspinsystem in einen angeregten Zustand überführt, der wieder in den Gleichgewichtszustand relaxiert. Die Relaxation der Spinzustände  $\hat{T}_{10}$ ,  $\hat{T}_{11s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_{11} + \hat{T}_{1-1})$  bzw.  $\hat{T}_{11a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_{11} - \hat{T}_{1-1})$  wird in diesem Abschnitt näher betrachtet [Spiess, 1978].

Der durch das Zeeman-Feld  $B_0$  energetisch aufgespaltene Kernspindrehimpuls gibt seine Energie während der Relaxation in das Gleichgewicht irreversibel an das Gesamtsystem (Gitter) ab und die  $2l + 1$  Energieniveaus werden gemäß der Boltzmann Statistik besetzt. Daher wird diese Relaxation mit der Rate  $T_1^{-1}$  auch Spin-Gitter-Relaxation genannt. Die Zustände  $\hat{T}_{11s}$  und  $\hat{T}_{11a}$  relaxieren in der Zeit  $T_2$ , welche man als Spin-Spin-Relaxation bezeichnet. Die experimentelle Realisation zur Messung der  $T_1$  und  $T_2$  Zeiten ist im Anhang D.2 beschrieben.

Durch die Quadrupolwechselwirkung werden die Energieniveaus je nach Orientierung des EFG zum Zeeman-Feld verschoben (siehe Gleichung (2.11)). Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die Reorientierung der Moleküle und damit der Achse der C-D Bindung, die den EFG bestimmt, die einzige fluktuierende Größe ist, deren Korrelation die Relaxation bestimmt. Für diesen Relaxationsmechanismus kann man die Gleichungen von [Spiess, 1978] schreiben als ([Torchia und Szabo, 1982])

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\delta_Q^2}{3} [J_1(\omega) + 4J_2(2\omega)]; \quad \delta_Q = \frac{3e^2qQ}{4\hbar} \quad (2.21)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\delta_Q^2}{3} \left[ \frac{3}{2}J_0(0) + \frac{5}{2}J_1(\omega) + J_2(2\omega) \right] \quad (2.22)$$

mit der Definition der Spektraldichte  $J_m$  als Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion  $C_m$  des EFG<sup>2</sup>:

$$J_m(\omega) = 2 \int_0^\infty C_m(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau \quad (2.23)$$

$$C_m(\tau) = \langle R_{2m}^Q(t) R_{2m}^Q(t - \tau) \rangle \frac{1}{(\rho_{20}^Q)^2} \quad (2.24)$$

Die Klammern  $\langle \rangle$  bezeichnen das Mittel über alle Moleküle im Ensemble. Der EFG soll in seinem Hauptachsensystem (H) zeitlich konstant sein. Daher geht man von diesem aus und überführt ihn durch Rotation mittels Gleichung (A.1) zunächst in das Kristallsystem (K) mit Eulerwinkeln  $\Omega_{HK}(\alpha, \beta, \gamma)$  und von dort mit  $\Omega_{KL}(A, B, C)$  in  $R_{2m}^Q$  des Laborsystems (L). Weiter soll hier der Fall  $\eta = 0$  betrachtet werden, so dass nur die Polarwinkel  $\Omega_{HK}(0, \theta, \phi)$  auftreten. Damit

<sup>2</sup>Hier wird  $C_m$  anders als bei Spiess durch  $\rho_{20}^Q$  (siehe Gleichung (2.8)) normiert, so dass in den Gleichungen (2.21) und (2.22) die Quadrupolkopplung  $\delta_Q$  auftritt.

lässt sich Gleichung (2.24) schreiben als

$$C_m(\tau) = \sum_{aa'=-2}^2 d_{ma}^{(2)}(\Theta) d_{ma'}^{(2)}(\Theta) e^{i(a-a')\Phi} C_{aa'}(\tau) \quad (2.25)$$

$$C_{aa'}(\tau) = \langle \mathcal{D}_{0a}^{(2)}(0, \theta(t), \phi(t)) \mathcal{D}_{0a'}^{(2)}(0, \theta(t-\tau), \phi(t-\tau)) \rangle_{\text{Kristall}} \quad (2.26)$$

In der Pulvermittlung über  $\Omega_{KL}$  vereinfacht sich Gleichung (2.25) mit

$$\iiint d\Omega = 8\pi^2; \int_0^{2\pi} e^{i(a-a')\Phi} d\Phi = 2\pi\delta(a, a'); \int_0^\pi \sin(\Theta) d_{ma}^{(2)}(\Theta) d_{ma}^{(2)}(\Theta) d\Theta = 2/5$$

zu

$$C_m(\tau) = \sum_{aa'=-2}^2 \underbrace{\iiint d\Omega d_{ma}^{(2)}(\Theta) d_{ma'}^{(2)}(\Theta) e^{i(a-a')\Phi}}_{\text{Pulvermittlung}} C_{aa'}(\tau) = \frac{1}{5} \sum_{a=-2}^2 C_{aa}(\tau) \quad (2.27)$$

Ein Verfahren zur Berechnung der Autokorrelationsfunktion  $C_{aa'}(\tau)$  ist in Abschnitt (C.1) beschrieben. Die Reorientierung eines C-D Bindungsvektors zwischen  $N$  nichtäquivalenten Orientierungen ( $\omega_i \neq \omega_j$ ) definiere einen diskreten, endlichen, stochastischen Prozess  $\Omega$ , dessen Realisierung die Polarwinkel  $\Omega_i(\theta_i, \phi_i)$  mit  $i \in [1, \dots, N]$  seien. Mit Hilfe der Beziehung (C.17) kann jetzt die Korrelationsfunktion (2.26) geschrieben werden als

$$C_{aa'}(\tau) = \sum_{nlj=0}^{N-1} e^{-\lambda_n} \tilde{V}_l^{(0)} \tilde{V}_l^{(n)} \tilde{V}_j^{(0)} \tilde{V}_j^{(n)} d_{0a}^{(2)}(\theta_l) d_{0a'}^{(2)}(\theta_j) e^{i(a\phi_l - a'\phi_j)} \quad (2.28)$$

Im vorherigen Kapitel wurde die Spektrenverschmälerung für ein Konusmodell betrachtet. Für dieses Modell soll hier die  $T_1$ -Relaxation nach [Torchia und Szabo, 1982] angegeben werden.

### 2.2.1 $T_1$ -Relaxation des äquivalenten $N$ Platz Konusmodells.

Es seien  $N$  Positionen äquivalent ( $\gamma_i = 2\pi/N * i$ ) auf dem Rand eines Konus mit halben Öffnungswinkel  $\beta$  verteilt. Da  $\beta$  von  $i$  unabhängig ist, reduziert sich Gleichung (2.26) zu

$$C_{aa'}(\tau) = d_{0a}^{(2)}(\beta) d_{0a'}^{(2)}(\beta) \Gamma_{aa'}(\tau) \quad (2.29)$$

$$\Gamma_{aa'}(\tau) = \langle e^{ia\phi(t)} e^{-ia'\phi(t-\tau)} \rangle. \quad (2.30)$$

Ist  $N = 2$  und wird die Reorientierung zwischen den beiden Positionen durch

$$1 \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} 2; \quad p_1^{eq} = k_{21}/(k_{12} + k_{21}); \quad p_2^{eq} = k_{12}/(k_{12} + k_{21}) \quad (2.31)$$

beschrieben, so erhält man aus (2.28)

$$\begin{aligned} \Gamma_{aa'}(\tau) &= [p_1^{eq} + (-1)^a p_2^{eq}] [p_2^{eq} + (-1)^{a'} p_1^{eq}] \\ &\quad + p_1^{eq} p_2^{eq} [1 - (-1)^a] [1 - (-1)^{a'}] e^{-\tau(k_{12} + k_{21})} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Für  $N \geq 3$  gilt unter der Bedingung, dass nur Nächste-Nachbarsprünge mit einer Rate  $k$  vorkommen

$$\Gamma_{aa'}(\tau) = e^{-4k\tau \sin^2(\pi a/N)} \quad a \equiv a' \pmod{N} \quad (2.33)$$

$$= 0 \quad \text{sonst} \quad (2.34)$$

Insbesondere erhält man für  $N = 3$  ( $|\sin(\frac{\pi}{3}a)|_{a \neq 0} = \frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow \tau_c = \frac{1}{3k}$ )

$$\Gamma_{aa'}(\tau) = \begin{array}{c|ccccc} a' \setminus a & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ \hline -2 & x & 0 & 0 & x & 0 \\ -1 & 0 & x & 0 & 0 & x \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 & x & 0 \\ 2 & 0 & x & 0 & 0 & x \end{array}, \quad x = e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \quad (2.35)$$

Im Pulvermittel (nur  $a = a'$  Terme sind relevant) erhält man für den äquivalenten  $N = 3$  Konussprung durch Einsetzen unter Verwendung der Gleichungen (2.35), (2.29), (2.27) und (2.23)

$$\bar{J}(\omega, \tau_c) = \int_0^\infty e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \cos(\omega\tau) d\tau = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (2.36)$$

Mit Gleichung (2.21) erhält man

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{\delta_Q^2}{10} \left[ X(\beta) \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + 4X(\beta) \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \\ X(\beta) &= 1 + 2 \cos^2(\beta) - 3 \cos^4(\beta); \quad \tau_c = \frac{1}{3k} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Für  $N \geq 3$  gilt unter der Bedingung, dass alle Sprungraten  $k_{ij} = k; i \neq j$  gleich sind

$$\begin{aligned} \Gamma_{aa'}(\tau) &= e^{-Nk\tau} \quad a \equiv a' \pmod{N} \\ &= 0 \quad \text{sonst} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Damit soll die Diskussion der Spin-Gitter Relaxation des Konusmodells abgeschlossen sein. Ein weiteres hier besonders relevantes, diskretes Sprungmodell wird in Kapitel (5.3.5) hinsichtlich  $T_1$  diskutiert.

### 2.2.2 $T_1$ -Relaxation unter quadrupolarer Wechselwirkung und isotroper Bewegung

Zum Abschluss dieses Kapitels soll die  $T_1$ -Relaxation für einen isotropen Reorientierungsprozess angegeben werden. So gilt nach [Spiess, 1978, S. 117] für eine isotrope Reorientierung mit einer Korrelationszeit  $\tau_c$  unter Quadrupolwechselwirkung und  $I = 1$ :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{15} \delta_Q^2 \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3}\right) [J(\omega) + 4J(2\omega)]; \quad \delta_Q = \frac{3}{4} \frac{e^2 q Q}{\hbar} \quad (2.39)$$

$$J(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (2.40)$$

Die Autokorrelationsfunktion ist hierbei exponentiell mit einer Korrelationszeit  $\tau_c$ . Es erscheint oft plausibel eine statische Verteilung dieser Korrelationszeiten anzunehmen. Damit schreibt sich die Relaxation des Gesamtensembles als Überlagerung einzelner, nicht wechselwirkender Subensembles mit einer effektiven Spektraldichte

$$J(\omega) = \int g(\tau_c) \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} d\tau_c \quad (2.41)$$

Für drei typische Verteilungen ist die effektive Spektraldichte in Tabelle (2.2) angegeben.

Verteilung	Spektraldichte
$\delta$ – Funktion : $g(\tau') = \delta(\tau' - \tau)$	$J(\omega) = \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$
Cole – Davidson : ( $0 < \beta_{CD} \leq 1$ ) $g(\tau') = \begin{cases} \frac{\sin(\beta_{CD}\pi)}{\pi} \left(\frac{\tau'}{\tau - \tau'}\right)^{\beta_{CD}} & \tau' < \tau \\ 0 & \tau' > \tau \end{cases}$	$J(\omega) = \frac{\sin(\beta_{CD} \cdot \arctan(\omega\tau))}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)^{\frac{\beta_{CD}}{2}}}$
Log – Gauß : ( $\beta_{IG} > 0$ ) $g(\tau') = \frac{\beta_{IG}}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta_{IG}^2 z^2)$ $z = \ln \frac{\tau'}{\tau}$	$J(\omega) = \frac{\tau \beta_{IG}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(z - \beta_{IG}^2 z^2)}{1 + \omega^2 \tau^2 \exp(2z)} dz$

Tabelle 2.2: Verteilungen und resultierende Spektraldichten [Noack, 1971].

## 2.3 Das $^2\text{H}$ -Stimulierte-Echo

Durch Korrelation der Resonanzfrequenzen zu mehreren Zeitpunkten, kann die Deuteronen-Stimulierte-Echomethode die molekulare Reorientierungsbewegung untersuchen. Für Deuteronen, die an Kohlenstoff gebunden sind, wird die Interpretation solcher Korrelationsfunktionen durch die Tatsache erleichtert, dass der Niveauabstand der Deuteronenkernspinzustände und damit die Resonanzfrequenzen im Wesentlichen von der Orientierung der Bindungsachse zum äußeren magnetischen Feld abhängt (Gleichung (2.11)). Der elektrische Feldgradient am Deuteronenort einer C-D-Bindung ist meist axialsymmetrisch ( $\eta = 0$ ), so dass hier über Gleichung (2.12) ein recht einfacher Zusammenhang zwischen Orientierung und Resonanzfrequenz gilt. Besitzt die C-D-Bindungsachse im Molekülsystem eine feste Orientierung, wird durch das N-Zeit-Stimulierte-Echo die N-Zeitkorrelation der molekularen Orientierung gebildet. Diese N-Zeitkorrelationen werden geprägt von der Reorientierungsgeometrie, die angibt welche Orientierungen angenommen werden können und der Reorientierungsdynamik, unter der die vereinigte Wahrscheinlichkeit verstanden werden kann, dass ein Molekül zu den N Zeitpunkten bestimmte Orientierungen annimmt. Die hier verwendeten Methoden zur Berechnung solcher Mehrzeitkorrelationsfunktionen sind im Anhang (C) beschrieben. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Zweizeit- und Vierzeit-Stimulierten-Echoexperimente hinsichtlich einiger Aussagen diskutiert, die durch sie über die molekulare Reorientierung ermöglicht werden. Die experimentelle Realisierung dieser Experimente wird am Ende dieses Kapitels diskutiert.

### 2.3.1 Die Zweizeitkorrelation des Stimulierten-Echos

Die Zweizeitkorrelationsfunktion, die mit der Stimulierten-Echomethode zugänglich ist, ist gegeben durch

$$E_2(t_p; t_1, t_m) = \langle e^{\mp i\omega(t_1+t_m)t_p} e^{\pm i\omega(t_1)t_p} \rangle \quad (2.42)$$

Die eckigen Klammern bezeichnen ein Ensemblemittel. Durch geeignete Einstellung der Pulsphasen können folgende Korrelationen gemessen werden

$$E^{ss}(t_p; t_1, t_m) = \langle \sin(\omega_2 t_p) \sin(\omega_1 t_p) \rangle \quad (2.43)$$

$$E^{cc}(t_p; t_1, t_m) = \langle \cos(\omega_2 t_p) \cos(\omega_1 t_p) \rangle \quad (2.44)$$

Nach den während der Mischzeit  $t_m$  auftretenden Spinzuständen  $\hat{T}_{10}$  und  $\hat{T}_{20}$  wird die cos-cos-Korrelation Zeeman-Experiment und die sin-sin-Korrelation Alignment-Experiment genannt (siehe hierzu die Tabellen (D.5, D.6)). Sind die Funktionen  $E^{xx}$  auf ihren Anfangswert ( $E^{xx}(t_m = 0)$ ) normiert, werden sie im Folgenden durch  $F^{xx}$  bezeichnet. Der experimentelle Parameter  $t_p$  wird Evolutionszeit genannt. An Gleichung (2.42) wird deutlich, dass für einen Korrelationsverlust die Änderung der Resonanzfrequenz während der Mischzeit umso

geringer zu sein braucht, je größer der Parameter  $t_p$  gewählt wird. Die Analogie der  $F^{ss}(t_p; t)$  Korrelationsfunktion zu der intermediären, inkohärenten Streufunktion  $S(q, t)$  wird zum Beispiel in [Fujara u. a., 1986] herausgestellt. Aussagen über die molekulare Reorientierungsgeometrie und deren Dynamik können unter anderem durch die Auswertung von bestimmten Grenzwerten der Stimulierten-Echos erhalten werden.

**Die Reorientierungsdynamik** äußert sich in der Zeitskala des Korrelationszerfalls der Stimulierten-Echoexperimente. Für genügend kleine  $t_p$  geht Gleichung (2.43) in folgende Form über

$$E^{ss}(t_p \rightarrow 0; t_1, t_m) = t_p^2 \cdot \langle \omega(t_1 + t_m) \omega(t_1) \rangle \quad (2.45)$$

Der Zeitskala des Korrelationszerfalls  $\tau_c = \int_0^\infty \tilde{F}^{ss}(t_p \rightarrow 0; t_1, t_m) dt_m$  des dynamischen Anteils dieser normierten Funktion wird Rotationskorrelationszeit genannt. Für große Evolutionszeiten führt jede Reorientierung zu einem Korrelationszerfall. Die Zerfallszeit des Stimulierten-Echos in diesem Grenzfall wird als Sprungkorrelationszeit  $\tau_{SK} = \int_0^\infty \tilde{F}^{ss}(t_p \rightarrow \infty; t_1, t_m) dt_m$  bezeichnet. Für eine isotrope Sprungbewegung mit einem konstanten Sprungwinkel [Anderson, 1972] lässt sich dieser aus der Kenntnis von  $\tau_{SK}$  und  $\tau_c$  berechnen [Hinze, 1998]

$$\frac{\tau_{SK}}{\tau_c} = \frac{3}{2} \sin^2 \phi \quad (2.46)$$

**Die Reorientierungsgeometrie** lässt sich aus den Stimulierten-Echo insbesondere über die Grenzwerte der Mischzeiten ermitteln, da die Bewegungsdynamik hierauf keinen Einfluss nimmt. So wird die Anfangskorrelation ( $t_m \rightarrow 0$ ) nur durch die im Ensemble vorliegenden Orientierungen bestimmt. Für ein isotropes Pulver sind diese Anfangskorrelationen in Abbildung (4.15) durch gestrichelte Linien dargestellt.

Der hier Restkorrelation genannte Grenzwert ( $t_m \rightarrow \infty$ ) ermöglicht über ihre Evolutionszeitabhängigkeit detaillierte Aussagen über die Bewegungsgeometrie. Die Zweizeitkorrelationen unter der Bedingung ( $t_m \rightarrow \infty, t_p \rightarrow 0$ ) werden hier Anfangsrestkorrelation und für ( $t_m \rightarrow \infty, t_p \rightarrow \infty$ ) Restrestkorrelation genannt.

Für den Fall, dass  $N$  Orientierungsachsen von einem gemeinsamen Punkt zu äquivalent auf einem Konus mit halben Öffnungswinkel  $\Theta$  angeordneten Positionen zeigen, gilt folgende Abhängigkeit der Alignment-Anfangsrestkorrelation [Wefing, 1988, S. 161]:

$$E^{ss}(t_p \rightarrow 0, t_m \rightarrow \infty) = \begin{cases} \frac{3}{2}(\cos^4 \Theta + \sin^4 \Theta) - \frac{1}{2} & \text{für } N = 2 \\ \frac{3}{2}(\cos^4 \Theta + \frac{1}{2} \sin^4 \Theta) - \frac{1}{2} & \text{für } N > 2 \end{cases} \quad (2.47)$$

Wird die Restrestkorrelation auf die Anfangskorrelation normiert, entspricht sie dem Kehrwert  $1/N$  der Anzahl  $N$  möglicher Orientierungen, die magnetisch inäquivalent sind ( $\omega(\Omega_i) \neq \omega(\Omega_j); (i, j) \in \{1, \dots, N\}$ ).

### 2.3.2 Die Vierzeitkorrelation des Stimulierten-Echos

In Erweiterung der Zweizeit-Stimulierten-Echos wird mit den Vierzeit-Stimulierten-Echos die Phasenkorrelation zu vier Zeiten gebildet.

$$X_4(t_p; t_1, t_{m_1}, t_{m_2}, t_{m_3}, t_{m_4}) = \langle e^{\mp i\omega(t_1+t_{m_2}+t_{m_3}+t_{m_4})t_p} e^{\pm i\omega(t_1+t_{m_2}+t_{m_3})t_p} e^{\mp i\omega(t_1+t_{m_1})t_p} e^{\pm i\omega(t_1)t_p} \rangle \quad (2.48)$$

Wie bei den Zweizeit-Stimulierten-Echos können durch eine bestimmte Wahl der Pulsphasen  $\langle y(\omega_4)y(\omega_3)x(\omega_2)x(\omega_1) \rangle = X_4^{xyyy}$ -Vierzeitkorrelationen gemessen werden ( $(x, y) \in \{\sin, \cos\}$ ). Durch die Addition dieser  $X_4^{xyyy}$ -Korrelationen

$$X_4 = X_4^{cccc} + X_4^{sscc} + (X_4^{ccss} + X_4^{ssss}) = \langle \cos(\omega_1 - \omega_2) \cos(\omega_3 - \omega_4) \rangle \quad (2.49)$$

können Informationen über die Beschaffenheit der Reorientierungsdynamik des Ensembles gewonnen werden<sup>3</sup> [Siliescu, 1996]. Bei den hier durchgeführten Experimenten wird jeweils nur eine Mischzeit variiert. Je nachdem wie die Parameter gewählt werden, kann über diese reduzierten Vierzeitkorrelationsexperimente, bei denen die Echoamplitude in Abhängigkeit der variablen Mischzeit gemessen wird, ein unterschiedlicher Aspekt der Reorientierungsdynamik untersucht werden. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten reduzierten Vierzeit-Korrelationsfunktionen  $F_4$  und  $G_4$  kurz vorgestellt, bei denen  $t_{m_2}$  beziehungsweise  $t_{m_3}$  variiert werden.

**Das  $G_4$ -Selektionsexperiment** dient dem Nachweis und der Charakterisierung von dynamischen Heterogenitäten. Die Vierzeitkorrelation kann als zwei durch eine konstant gehaltene Mischzeit  $t_{m_2}$  getrennte Zweizeitkorrelationen interpretiert werden. Das  $G_4$ -Experiment ist eine Dreizeitkorrelation, falls die Mischzeit  $t_{m_2}$  gleich null gesetzt wird. Die erste Zweizeitkorrelation mit der als Parameter fest eingestellten Mischzeit  $t_{m_1}$  bewirkt, dass alle Deuteronen bei denen sich der EFG etwa aufgrund einer molekularen Reorientierung während dieser Mischzeit geändert hat, keinen weiteren Beitrag zu der Echoamplitude des Experimentes leisten. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass es sehr viele mögliche Orientierungen gibt. Daher wird die erste Zweizeitkorrelation als Filter A bezeichnet und deren Mischzeit  $t_{m_1}$  als Filterzeit (siehe Abbildung (2.3)). Da die Mischzeit  $t_{m_2} \rightarrow 0$  eingestellt ist, wird während der dritten Mischzeit  $t_{m_3}$  die Zweizeitkorrelationen des gefilterten langsamen Ensembles gebildet.

---

<sup>3</sup>In der Literatur wurden zur Addition zunächst nur die ersten beiden Korrelationsfunktionen berücksichtigt. In dieser Arbeit werden alle Korrelationen verwendet.

**Das  $F_4$ -Austauschexperiment** dient der Untersuchung von dynamischen Austauschprozessen. Hierbei werden die Korrelationszeiten  $t_{m_1}$  und  $t_{m_3}$  der zwei durch  $t_{m_2}$  separierten Zweizeitkorrelationen auf dieselbe Filterzeit  $t_{m_f}$  gesetzt. Wie bei dem  $G_4$ -Selektionsexperiment bestimmen diese Filterzeiten die dynamischen Filter die in der Abbildung (2.3) als Filter A und Filter B bezeichnet werden. Falls das durch den Filter A gebildete Subensemble in der folgenden Mischzeit  $t_{m_2}$  wieder schnellere Anteile bekommt, passieren diese den darauf folgenden Filter B nicht und führen zu einer Verringerung der Echoamplitude. Daher gibt das  $F_4$ -Austauschexperiment an, wie schnell sich ein durch die Filterzeiten ausgewähltes Subensemble verändert. Für den Fall, dass sich dynamische Subensemble nicht verändern, bleibt die Amplitude der  $F_4$ -Korrelationsfunktion erhalten. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es keinen dynamischen Austausch gibt. Falls durch die  $G_4$ -Korrelation dynamische Subensemble nachgewiesen werden können, es aber keine  $F_4$ -Dekorrelation gibt, wird das Gesamtensemble hier als statisch heterogen bezeichnet.

**Das  $L_4$ -Austauschexperiment** entspricht dem  $F_4^{ssss}(t_p; t_{m_f}, t_{m_2}, t_{m_f})$  Experiment für den Grenzfall, dass die Evolutionszeit  $t_p$  gegen null geht [Hinze u. a., 1998b]. Aufgrund der normierten  $L_4$ -Restkorrelation ( $L_4(t_{m_2} \rightarrow \infty)/L_4(t_{m_2} \rightarrow 0)$ ) kann für bestimmte Bewegungstypen auf die Existenz eines dynamischen Austausches geschlossen werden. Im Grenzfall für  $t_p \rightarrow 0$  gilt

$$L_4 = \frac{F_4^{ssss}(t_p \rightarrow 0; t_{m_f}, t_{m_2} \rightarrow \infty, t_{m_f})}{F_4^{ssss}(t_p \rightarrow 0; t_{m_f}, t_{m_2} \rightarrow 0, t_{m_f})} \propto t_p^4 \langle \omega_4 \omega_3 \omega_2 \omega_1 \rangle \quad (2.50)$$

Für den Fall, dass die Resonanzfrequenzen über Gleichung (2.12) bestimmt sind, nimmt die  $L_4$ -Restkorrelation für eine quasi-isotrope Bewegung den Grenzwert  $7/15$  an. Falls die Reorientierungszeiten sich über die Zeit verändern, ergibt sich eine geringere  $L_4$ -Restkorrelation [Hinze u. a., 1998b].

In der folgenden Tabelle (2.3) sind verschiedene reduzierte Vierzeitkorrelationsexperimente zusammengestellt (siehe auch [Böhmer u. a., 2001]).

Korrelation	$t_{m_1}$	$t_{m_2}$	$t_{m_3}$	Interpretation: Detektion von
$H_3$	$: t_{var}/2$	$\rightarrow 0$	$t_{var}/2$	erhöhter Rücksprungwahrscheinlichkeit
$G_4$	$: t_{m_f}$	$\rightarrow 0$	$t_{var}$	dynamischer Heterogenität
$F_4$	$: t_{m_f}$	$t_{var}$	$t_{m_f}$	dynamischem Austausch
$L_4 = F_4^{ssss}(t_p \rightarrow 0)$	$: t_{m_f}$	$t_{var}$	$t_{m_f}$	dynamischem Austausch

Tabelle 2.3: Benennung und Bedeutung verschiedener reduzierter Vierzeit-Korrelationsexperimente. Der variable Parameter wird  $t_{var}$  genannt. Der konstante Parameter  $t_{m_f}$  heißt Filterzeit.

### 2.3.3 Implementierung von Stimulierten-Echos

**Zweizeitkorrelationsexperimente** bestehen im einfachsten Fall aus drei HF-Pulsen (Jeener-Broekaert Dreipulsfolge [Jeener und Broekaert, 1967]). Diese von [Spiess, 1980] zur Untersuchung langsamer molekularer Bewegungen in Festkörpern eingeführte Pulsfolge wurde später erweitert [Schmidt u. a., 1988], um die Bedingung  $t_p \rightarrow 0$  trotz der Spektrometertotzeit nach dem dritten Puls experimentell zu ermöglichen. Hierzu dient ein vierter Puls zur Generierung eines Echos, das man aus der Totzeit verschieben kann. Diese in Abbildung (2.2) dargestellte Pulsfolge wurde hier zur Messung der reduzierten Zweizeitkorrelationen verwendet. Die für das 2D Austauschspektrum eingesetzte Pulsfolge ist in Abbildung (D.4) angegeben. Um die Bestimmung langer Korrelationszeiten zu ermöglichen, müssen die Spinzustände während der Mischzeit eine entsprechend große Relaxationszeit besitzen. Hierfür besonders geeignete langlebige Spinzustände sind der

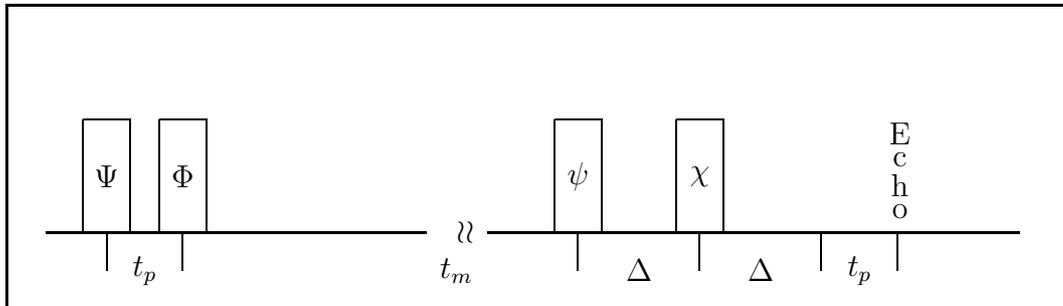


Abbildung 2.2: Die Vierpulsfolge des Zweizeit-Stimulierten-Echoexperimentes [Schmidt u. a., 1988].

Zeeman-Zustand  $\hat{T}_{10}$ , der mit  $T_1$  zerfällt und der Alignment-Zustand  $\hat{T}_{20}$ , dessen Relaxationszeit als  $T_{1Q}$  bezeichnet wird. Je nachdem welcher dieser Zustände während der Mischzeit vorherrscht, bezeichnet man das Stimulierte-Echoexperiment als Zeeman- beziehungsweise Alignment-Experiment. Die anderen  $T_{lm}$  Spinzustände führen aufgrund unterschiedlicher Relaxationsraten zu Störungen und müssen durch einen geeignet gewählten Phasenzklus unterdrückt werden. Hierzu muss der Zustand des Deuteronen-Spinsystems unter Einwirkung der HF-Pulse oder der Quadrupolwechselwirkung während des Experimentes, unter Verwendung der Tabellen (D.3) und (D.2) berechnet werden. Die Quadrupolwechselwirkung während der Pulse wird hier vernachlässigt (Näherung der harten Pulse). Mit nur einer Pulssequenz kann die Zweizeitkorrelation nicht gemessen werden, denn es treten störende Spinzustände auf, (siehe Tabellen (D.5) und (D.6)), die erst nach einer Addition von mehreren geeignet eingestellten Experimenten eliminiert werden. Die wichtigste Aufgabe der Phasenzyklen ist die Erzeugung der gewünschten langlebigen Spinzustände und die Sicherstellung, dass nur diese

in der Addition der Phasenzyklen auftreten<sup>4</sup>. Um Phasenzyklen zu erstellen, die diese Anforderung erfüllen, trägt man die zeitliche Entwicklung der Spinzustände in Kohärenzpfaden auf. In Tabelle (D.4) ist dies für zwei Pulssequenzen des Zeeman-Experimentes durchgeführt, wobei jeweils von dem Gleichgewichtszustand  $\hat{T}_{10}$  ausgegangen wird. Falls der Zustand durch die Wechselwirkung verzweigt, werden die entstehenden Zustände durch Indizes markiert, so dass man die zeitliche Entwicklung jedes Zustandes (den Kohärenzpfad) nachvollziehen kann. So lässt sich an Tabelle (D.4) erkennen, dass zu dem Detektionssignal ( $\hat{T}_{11s}$ ) der gezeigten Pulssequenzen ( $PS_1$  &  $PS_9$  aus Tabelle D.7) sowohl der während  $t_m$  existierende  $\hat{T}_{10}$  Zustand, als auch die Zweiquantenkohärenz  $\hat{T}_{22a}$  beiträgt. Nach Addition der Pulssequenzen verschwindet wie gewünscht der Beitrag der Zweiquantenkohärenz. Nach Summation aller in Tabelle (D.7) angegebenen Phasensequenzen  $PS_1$  bis  $PS_{32}$  erhält man für das Zeeman- ( $E^{cc}$ ) und Alignment-Experiment ( $E^{ss}$ ):

$$E^{ss}(t_p, t_m) = 24 \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) \quad (2.51)$$

$$E^{cc}(t_p, t_m) = 32 \cos(\omega_1 t_p) \cos(\omega_2 t_p) \quad (2.52)$$

Unter Vernachlässigung der Vorfaktoren<sup>5</sup> und Berücksichtigung der Relaxationen der Zustände ( $\tau_{\hat{T}_{10}} : T_1$ ;  $\tau_{\hat{T}_{20}} : T_{1Q}$ ;  $\tau_{\hat{T}_{11s}}$  &  $\tau_{\hat{T}_{11a}} : T_2$ ), erhält man für die Zweizeitkorrelationsfunktionen:

$$E^{ss}(t_p, t_m) = \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) e^{-\frac{2t_p}{T_2}} e^{-\frac{t_m}{T_{1Q}}} \quad (2.53)$$

$$E^{cc}(t_p, t_m) = \cos(\omega_1 t_p) \cos(\omega_2 t_p) e^{-\frac{2t_p}{T_2}} e^{-\frac{t_m}{T_1}} \quad (2.54)$$

Die Zeitskala des Experimentes ist zu langen Mischzeiten  $t_m$  durch die  $T_1$ - beziehungsweise  $T_{1Q}$ -Relaxation begrenzt. Die Grenze zu kurzen Zeiten ist durch die Annahme bestimmt, dass die Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  während  $t_p$  möglichst wenig variieren sollten, wobei  $t_p$  hier experimentell aufgrund endlicher Pulslängen nicht kleiner als etwa  $2\mu\text{s}$  gewählt werden konnte.

---

<sup>4</sup>Phasenzyklen können zur Milderung von Spektrometerungenauigkeiten (ein nicht exakt eingestellter Quadraturempfänger,  $\gamma B_1 t_\pi \neq 180^\circ$ ) beitragen, indem alle Puls- und Detektorphasen um  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$  gedreht werden. Dieses Verfahren wird CYCLOPS genannt (siehe Zitat in [Schaefer u. a., 1995]).

<sup>5</sup>Diese müssen bei der Auswertung der Experimente berücksichtigt werden. Durch Verwendung von ('magischen', d. h. )  $54^\circ$   $\Phi$ - und  $\psi$ -Pulsen sind die unterschiedlichen Vorfaktoren auf Kosten der Intensität vermeidbar.

**Die Implementierung der Vierzeitkorrelationen** orientiert sich an der, der Zweizeit-Stimulierten-Echoexperimente. Diese Experimente wurden zum ersten Mal von [Schmidt-Rohr und Spiess, 1991] publiziert. Details zu den Vierzeit-Echoexperimenten werden auch in [Hinze u. a., 1998a] diskutiert. Das in dieser Arbeit meist verwendete Siebenpulsexperiment ist in Abbildung (2.3) gezeigt<sup>6</sup>. Es besteht im Wesentlichen aus zwei Zweizeit-Echoexperimenten, die in der Abbildung als Filter A und Filter B bezeichnet werden. Auch hier erreicht man

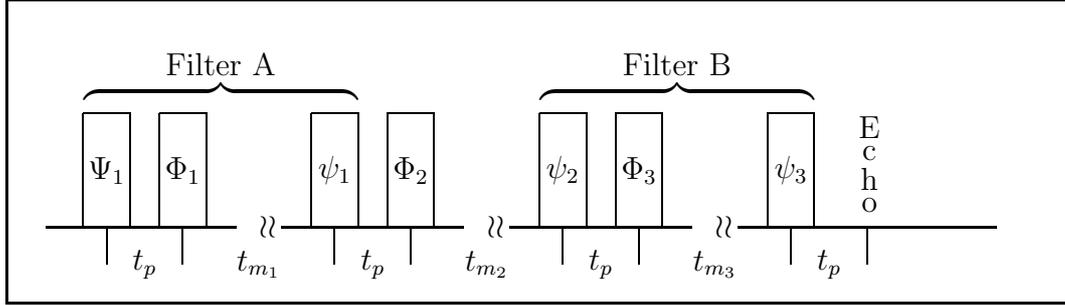


Abbildung 2.3: Die Pulsfolge zur Messung von Vierzeit-Stimulierten-Echos für die  $H_3$ -,  $F_4$ - und  $G_4$ -Experimente ([Schmidt-Rohr und Spiess, 1991], [Schmidt-Rohr und Spiess, 1994]).

durch geeignete Phasenzyklen (siehe Abschnitt (D.3)) bestimmte  $X_4^{xyyy}$ -Vierzeitkorrelationen ( $(x, y) \in \{sin, cos\}$ ). Bei Verwendung aller jeweils in den Tabellen D.8, D.9, D.10 und D.11 aufgelisteten Phasensequenzen erhält man, unter Einbeziehung der hier nicht explizit angegebenen Phasensequenzen  $PS_{65} - PS_{128}$ , folgende Beziehungen für das detektierte Signal<sup>7</sup> der Vierzeitkorrelationen:

$$X_4^{cccc} = 128 \cos(\omega_1 t_p) \cos(\omega_2 t_p) \cos(\omega_3 t_p) \cos(\omega_4 t_p) \quad (2.56)$$

$$X_4^{ccss} = 96 \cos(\omega_1 t_p) \cos(\omega_2 t_p) \sin(\omega_3 t_p) \sin(\omega_4 t_p) \quad (2.57)$$

$$X_4^{sscc} = 96 \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) \cos(\omega_3 t_p) \cos(\omega_4 t_p) \quad (2.58)$$

$$X_4^{ssss} = 72 \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) \sin(\omega_3 t_p) \sin(\omega_4 t_p) \quad (2.59)$$

<sup>6</sup>Das zur Detektion der  $L_4$ -Vierzeitkorrelation verwendete Achtpulsexperiment ist in Abbildung (D.6) dargestellt.

<sup>7</sup>In dem hier verwendeten Phasenzklus für  $X_4^{cccc}$  wurde für die Phase von  $P4$  in  $PS_{37}$ ,  $PS_{38}$ ,  $PS_{39}$  und  $PS_{40} + Y$  statt  $-Y$  gesetzt und entsprechend in  $PS_{101}$ ,  $PS_{102}$ ,  $PS_{103}$  und  $PS_{104} - X$  statt  $+X$ . Dadurch wurde nicht Beziehung (2.56) gemessen, sondern

$$X_4^{cccc} = 112 \cos(\omega_1 t_p) \cos(\omega_2 t_p) \cos(\omega_3 t_p) \cos(\omega_4 t_p) + 16(\sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) \cos(\omega_3 t_p) \cos(\omega_4 t_p) - \sin((\omega_1 + \omega_2)t_p) \cos(\omega_3 t_p) \sin(\omega_4 t_p)) \quad (2.55)$$

Zur Auswertung der Vierzeitkorrelationen muss berücksichtigt werden, welche der langlebigen Spinzustände während der Mischzeiten vorliegen. Dies ist in der folgenden Tabelle (2.4) aufgetragen.

	$t_{m_1}$	$t_{m_2}$	$t_{m_3}$
$X_4^{cccc}$ :	$\hat{T}_{10}$	$\hat{T}_{10}$	$\hat{T}_{10}$
$X_4^{ccss}$ :	$\hat{T}_{10}$	$\hat{T}_{10}$	$\hat{T}_{20}$
$X_4^{sscc}$ :	$\hat{T}_{20}$	$\hat{T}_{10}$	$\hat{T}_{10}$
$X_4^{ssss}$ :	$\hat{T}_{20}$	$\hat{T}_{10}$	$\hat{T}_{20}$

Tabelle 2.4: Die Kohärenzzustände während der Mischzeiten  $t_{m_i}$  der  $X_4^{xyyy}$ -Vierzeitkorrelationsexperimente.

Bei den hier angewendeten reduzierten Vierzeitkorrelationsexperimenten wird nur jeweils ein Parameter variiert, die anderen Parameter werden konstant gehalten. Entsprechend den Gleichungen (2.53, 2.54) der Zweizeitkorrelationen ergibt sich in Abhängigkeit der variablen Mischzeit ein Einfluss der  $T_1$ - beziehungsweise  $T_{1Q}$ -Relaxation.

# Kapitel 3

## Die Carborane

Dieses Kapitel dient der Einführung in das System der Carborane und dessen Charakterisierung. Nach Abschnitt (3.1) der die molekularen Eigenschaften zusammenfasst, folgt die Charakterisierung der kondensierten Phasen im Abschnitt (3.2). Zum Abschluss wird das hier angewandte Verfahren der Deuterierung beschrieben (Abschnitt (3.3)). Zunächst soll das System der Carborane aus dem Blickwinkel der Glasphysik betrachtet werden.

In einem Übersichtsartikel zeigt [Leites, 1992] mittels Ramanspektroskopie an Carboranen, dass es möglich ist, einen kristallinen Phasenübergang in ortho-Carboran bei  $T = 167K$  zu unterkühlen. Dadurch entsteht ein glasiger Kristall, vergleichbar der 1968 in Cyclohexanol entdeckten glasigen Kristallphase<sup>1</sup>. Bei einer Temperatur von 12K weisen die Ramanlinien der unterkühlten Phase in ortho-Carboran eine ungewöhnliche Superfeinstruktur auf, die über eine Domänenstruktur der Glasphase gedeutet wurde [Leites, 1992].

Die dielektrischen Spektren von ortho- und meta-Carboran zeigen die Verlangsamung der Dynamik bei Reduktion der Temperatur (Abbildung (3.1) [Brand u. a., 1999]). Die Spektren können gut durch eine Cole-Davidson Verteilung angepasst werden. Es treten keine weiteren Anteile auf, insbesondere keine Hochfrequenzflanke und auch kein Johari-Goldstein  $\beta$ -Prozess, welche für strukturelle Glasbildner typisch sind. Auch in anderen glasigen plastischen Kristallen gibt es diese Flanke nicht. Daher vermuten die Autoren der DK Spektren [Brand u. a., 1999], dass allgemein in plastischen Kristallen keine Hochfrequenzflanke existiert und deren Ursache in der Translationsunordnung liegen könnte<sup>2</sup>. Weiterhin zei-

---

<sup>1</sup>Zitat von [Leites, 1992]: Adachi, K. ; Suga, N. ; Seki, S. In: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968), S. 1073.

<sup>2</sup>Diese Interpretation setzt voraus, dass die dielektrischen Spektren der Carborane den für Gläser typischen  $\alpha$ -Prozess zeigen, der zu höheren Frequenzen in die Hochfrequenzflanke übergeht. Es ist auch denkbar, dass die Spektren gerade den Johari-Goldstein  $\beta$ -Prozess zeigen und der in unterkühlten Flüssigkeiten auftretende  $\alpha$ -Prozess abwesend ist. Hinweise, dass anisotrope Bewegungen den Mechanismus des Johari-Goldstein  $\beta$ -Prozesses ausmachen [Vogel, 2000], das starke Arrheniusverhalten der Relaxation und das in dieser Arbeit dargestellte Modell für die Carboranreorientierung unterstützen diese Interpretation.

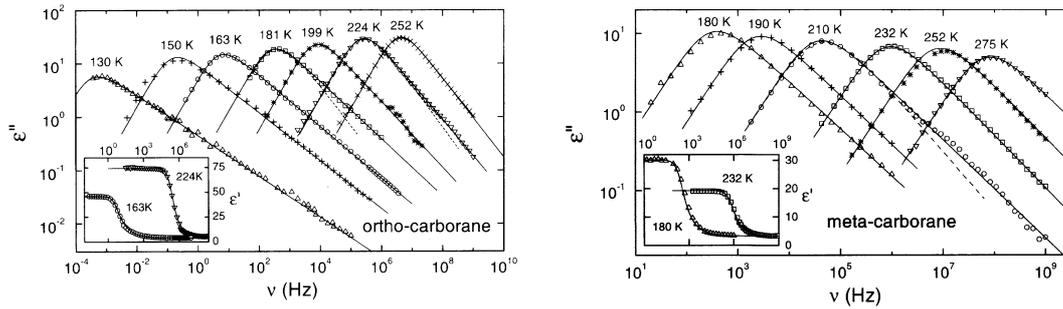


Abbildung 3.1: Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante (Realteil im Einschub) von ortho-Carboran (linkes Bild) und meta-Carboran (rechtes Bild). Die durchgezogenen Linien sind Cole-Davidson Anpassungen. Anpassungen mit der Fourier-Transformierten der Kohlrauschfunktion sind durch unterbrochene Linien dargestellt [Brand u. a., 1999].

gen die Spektren, dass meta-Carboran keine unterkühlte Phase ermöglicht und der Cole-Davidson Breitenparameter sich temperaturabhängig dort kaum ändert, während in ortho-Carboran eine unterkühlte Phase erzeugt werden kann und der Breitenparameter eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt (Abbildung (3.2)).

Die Fragilität (siehe Gleichung 1.12) von ortho-Carboran ist sehr gering,  $m \sim 20$  [Lunkenheimer und Loidl, 1996]. Dieser Wert liegt nahe am unteren Grenzwert  $m_{min} = 16$ , den man aus Gleichung (1.12) unter der Bedingung  $\tau_0 = 10^{-14}s$  erhält. Mit einem Streckungsparameter von  $\beta_{KWW} \sim 0.65$  ( $\beta_{CD} \sim 0.4$ ) bei  $T_G$  (siehe [Brand, 1997]) befindet sich ortho-Carboran in der Angell-Auftragung [Böhmer u. a., 1993] sowohl auf der Linie der Orientierungsgläser, die meist eine geringe Fragilität von etwa  $m \sim 20$  und diverse  $\beta_{KWW}$  aufweisen, als auch in einem Bereich der Angell-Auftragung der durch viele Glasbildner definiert wird und der für  $\beta_{KWW} \sim 0.65$  eine Fragilität im Bereich von  $20 < m < 75$  aufweist.

Ortho-Carboran besitzt aufgrund der Existenz einer unterkühlten Phase, der Spektrenverbreiterung zu tiefen Temperaturen und der Position in der Angell-Auftragung Eigenschaften struktureller glasbildender Systeme, weist aber mit der Abwesenheit einer Hochfrequenzflanke auch einen deutlichen Unterschied auf.

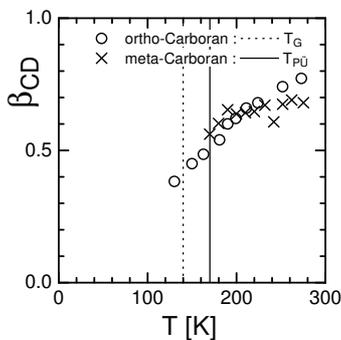


Abbildung 3.2: Das Temperaturverhalten des Breitenparameters der Cole-Davidson Verteilung ( $\beta_{CD}$ ), gewonnen aus Spektren des dielektrischen Verlustes von ortho- und meta-Carboran. Angegeben sind die Glasübergangstemperatur von ortho-Carboran ( $T_G = 140K$ , unterbrochene Linie) und die Phasenübergangstemperatur von meta Carboran ( $II_m \leftrightarrow III_m$ ,  $T_{PÜ} = 170K$ ). Dielektrische Daten von [Schneider u. a., 2000].

### 3.1 Das Molekül

Carborane wurden zum ersten Mal in der Form  $B_3C_2H_5$  von [Williams u. a., 1961]<sup>3</sup> dargestellt. Daraufhin wurde die Stabilität unter anderem von  $B_{10}C_2H_{12}$  vorhergesagt und dessen Molekülorbitale berechnet [Hoffmann und Lipscomb, 1962], bevor das Molekül synthetisiert wurde. Carborane können in einer Vielzahl von Formen erstellt werden. Man unterscheidet nido-, arachno- und closo-Formen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Isomere von closo-dicarbododecarborane (IUPAC Name) sind sehr stabile ikosaederförmige Moleküle und werden hier einfach als ortho-Carboran, meta-Carboran und para-Carboran bezeichnet. In größeren Mengen sind sie seit Anfang der 70er Jahre verfügbar. Eine Einführung in die Chemie und die Anwendungen der Carborane mit weiterführender Literatur findet man z. B. bei [Boron, 1992] und [Wrackmeyer, 2000].

Zur Berechnung der molekularen Wellenfunktion wurden 1970 die Bindungslängen der Carborane aus Röntgenmessungen an halogenierten Derivaten des ortho-Carborans ( $o-B_{10}Br_2H_8C_2H_2$ ) zu  $B-B \sim 1.77\text{\AA}$  und  $B-C \sim 1.72\text{\AA}$  abgeschätzt ([Koetzle und Lipscomb, 1970] und Referenzen dort). Der C-H Bindungsabstand wird dort als  $1.102\text{\AA}$  angenommen. Die experimentellen strukturellen Daten der drei Carboran-Isomere wurden kurz darauf veröffentlicht und sind in Tabelle (3.1) angegeben. [Bohn und Bohn, 1971] Die Polyederstruktur

	ortho-Carboran	meta-Carboran	para-Carboran
Symmetrie	$C_{2v}$	$C_{2v}$	$D_{5d}$
Dipolmoment	$4.53^a \pm 0.05$ D	$2.85^a \pm 0.05$ D	0.00 D
$r(C-C)^b$	$1.653 \pm 0.049$		
$r(B-C)$	$1.711 \pm 0.014$	$1.720 \pm 0.009$	$1.710 \pm 0.011$
$r(B-B)^c$		$1.831 \pm 0.052$	
	$1.802 \pm 0.013$	$1.791 \pm 0.015$	$1.792 \pm 0.007$
	$1.789 \pm 0.009$	$1.817 \pm 0.013$	$1.772 \pm 0.013$
$r(C-H)$	$1.15^d$	$1.15^d$	$1.15 \pm 0.09$
$r(B-H)$	$1.216^d$	$1.216^d$	$1.216 \pm 0.021$

Tabelle 3.1: Parameter der drei Carboran-Isomere.

a:[Laubengayer und Rysz, 1965] ( $1\text{Debye} = 1/3 * 10^{-29} Cm \sim 0.2e\text{\AA}$ ).

b:Bindungslängen in Ångström [Bohn und Bohn, 1971].

c:Von oben nach unten:

ortho: B6-B11, B7-B11; meta: B2-B3, B2-B6, B5-B6; para: B2-B3, B2-B7

Zur Nummerierung siehe Abbildung (B.1), die Kohlenstoffatome besetzen

die Positionen: ortho: C1 und C2; meta: C1 und C7; para: C1 und C12.

d: vermutliche, von para-Carboran übernommene Werte.

<sup>3</sup>Das Zitat stammt aus [Moore u. a., 1961].

der Moleküle wurde durch ein NMR COSY Spektrum bestätigt [Venable u. a., 1984].

Unabhängig vom Bindungsabstand der Kohlenstoffatome im verzerrten ortho-Carboranmolekül, bleibt die Verbindungsachse vom Mittelpunkt des Bor-Ikosaeders zu den Kohlenstoffatomen invariant. Wendet man die Elemente der Ikosaedergruppe auf den Bor-Ikosaeder an, sind die resultierenden Kohlenstoffplätze wieder Ikosaederplätze (im Fall von ortho-Carboran mit kleinerem Radius als diejenigen des Bor). Geht man von radialen C-H Bindungen aus (Mittelpunkt des Bor-Ikosaeders, Kohlenstoff und Wasserstoff auf einer Linie), bilden auch die Positionen der Wasserstoffatome einen Ikosaeder. Einige wichtige Eigenschaften des Ikosaeders sind in Anhang B zusammengestellt.

## 3.2 Die kondensierten Phasen

Einige wichtige Literaturdaten über die kondensierten Phasen der Carboran-

Phase	$T_{PÜ}$ [K]	$T_{Mess}$ [K]	Kristallsystem	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Z
ortho-Carboran							
I <sub>o</sub>	570 <sup>a</sup>	310	kubisch fcc	9.86	9.86	9.86	4
II <sub>o</sub>	295	295	tetragonal	9.84	9.84	28.0	12
III <sub>o</sub>	275	220↓	orthorhombisch	6.1	13.6	14.4	5
III <sub>o</sub>	217	220↑	tetragonal	19.4	19.4	20.3	32
IV <sub>o</sub>							
meta-Carboran							
I <sub>m</sub>	546 <sup>a</sup>	295	kubisch fcc	9.824	9.824	9.824	4
II <sub>m</sub>	285	220	orthorhombisch	6.28	14.81	17.91	7
III <sub>m</sub>	174	120	monoklin $\gamma = 106.6^\circ$	17.13	17.82	6.74	8
(IV <sub>m</sub> )	(140) <sup>b</sup>						

<sup>a</sup>Schmelztemperaturen [Leites, 1992]

<sup>b</sup>Aus  $T_{1\rho}(H)$

Tabelle 3.2: Strukturelle Phasen von ortho- und meta-Carboran. Die Übergangstemperaturen  $T_{PÜ}$  stammen aus Messungen der spezifischen Wärme (DSC) mit einer Heizrate von 5K/min. Strukturdaten wurden aus Röntgenpulverdiffraktogrammen ermittelt, die an den Temperaturen  $T_{Mess}$  aufgenommen wurden. Z gibt die Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle an. [Reynhardt und Froneman, 1991].

Isomere sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Die Phasen werden durch römische Zahlen zu tiefen Temperaturen nummeriert und mit einem zu dem jeweiligen Isotop passenden Index versehen. Abbildung (3.3) zeigt das Temperatur-Phasendiagramm der Carboran-Isomere. Die Phase III<sub>o</sub> des ortho-Carboran kann unterkühlt werden, wobei der Phasenübergang III<sub>o</sub> ↔ IV<sub>o</sub> eine große Hysterese besitzt. Selbst ohne Berücksichtigung der Unterkühlbarkeit besitzt ortho-Carboran über ein Temperaturintervall von 400K plastische Kristallphasen<sup>4</sup>. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle (3.2) aufgeführt. Bisher ist nur die Raumgruppe der kubischen Phase bekannt. Literaturwerte der aus verschiedenen Messmethoden abgeleiteten Energiebarrieren sind in Tabelle (3.2) zusammengestellt. Die <sup>2</sup>H-NMR Daten stammen aus dieser Arbeit.

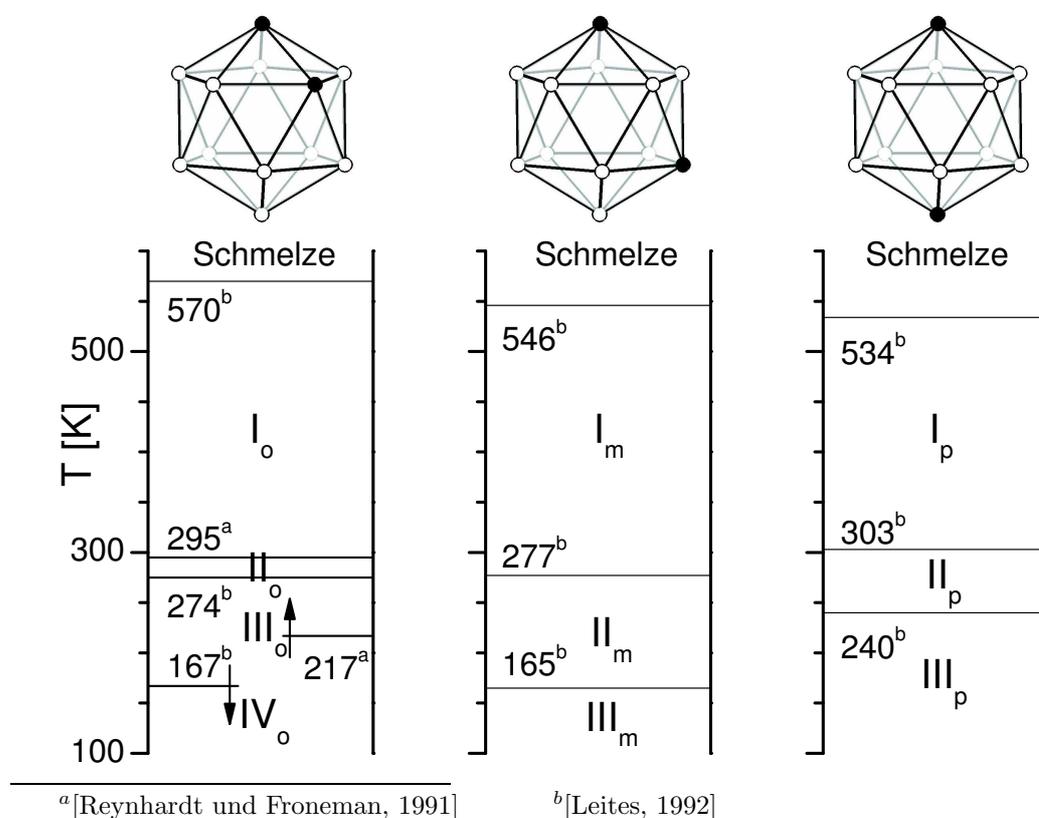


Abbildung 3.3: Temperatur-Phasendiagramm der Carboran-Isomere unter Normaldruck. Die Indizes o, m und p bezeichnen das jeweilige Isomer. Die Pfeile kennzeichnen die Richtung der Temperaturvariation.

<sup>4</sup>Dies wird von [Leites, 1992] folgendermaßen kommentiert: 'the o-carborane molecule is the most freedom loving among all globular molecules'.

Phase	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>2</sup> H-NMR	<sup>11</sup> B-NMR	DK
ortho-Carboran				
I <sub>o</sub>	1443 <sup>e,†</sup> 686 ± 168 <sup>g,†</sup>	1750 <sup>†</sup>	722 ± 108 <sup>g,†</sup>	
II <sub>o</sub>		2050 <sup>†</sup>		
III <sub>o</sub>	~ 4811 <sup>f,†</sup> 3247 <sup>f,‡</sup>	7780* 2770 <sup>‡</sup>   <sub>T&gt;200K</sub> 3580 <sup>‡</sup>   <sub>T&lt;200K</sub>		6150 <sup>c</sup> 6034 <sup>d</sup>
IV <sub>o</sub>		5250 <sup>‡</sup>		
meta-Carboran				
I <sub>m</sub>				
II <sub>m</sub>	4811 <sup>f,†</sup> 3007 <sup>f,‡</sup>	6460* 5570 <sup>†</sup> , 3150 <sup>‡</sup>		
III <sub>m</sub>		4160 <sup>‡</sup>		
para-Carboran				
I <sub>p</sub>	~ 1443 <sup>e,†</sup>			
II <sub>p</sub>	4811 <sup>e,†</sup> 4811 <sup>e,‡</sup>			
III <sub>p</sub>	4811 <sup>e,‡</sup>			

<sup>a</sup>[Reynhardt u. a., 1982]; <sup>b</sup>[Reynhardt, 1986]

<sup>c</sup>[Pilet und Taron, 1979]; <sup>d</sup>[Lunkenheimer und Loidl, 1996]

<sup>e</sup>[Beckmann und Leffler, 1980]( $\nu_L = 30\text{MHz}$ ) <sup>f</sup>[Beckmann und Wendel, 1980]( $\nu_L = 30\text{MHz}$ )

<sup>g</sup>[Leffler u. a., 1975]( $\nu_L = 10\text{MHz}$ )

†: Steigung  $T > T_{\min}$ , ‡: Steigung  $T < T_{\min}$ , \*: Isotrope Bewegung mit CD-Verteilung

Tabelle 3.3: Die Energiebarrieren  $E_B[K]$  der Molekülbewegung der Carboran-Isomere wurden von verschiedenen Autoren unter Verwendung von NMR und dielektrischen (DK) Messmethoden angegeben.

### 3.3 Probenpräparation

Protonierte 1,2- und 1,7-Dicarbaoclosododecarborane wurden kommerziell erworben und selektiv an den Kohlenstoffatomen von Herrn Herbert Zimmermann<sup>5</sup> deuteriert. Die verwendete Methode ähnelt der von [Hoel und Hawthorne, 1975] beschriebenen Deuterierung.

<sup>5</sup>Max Planck-Institut für Medizinische Forschung, 69120 Heidelberg

Nur seine exzellente Arbeit (s. Abbildung3.4) hat dieses Projekt ermöglicht, wofür ich mich an dieser Stelle vielmals bei ihm bedanken möchte.

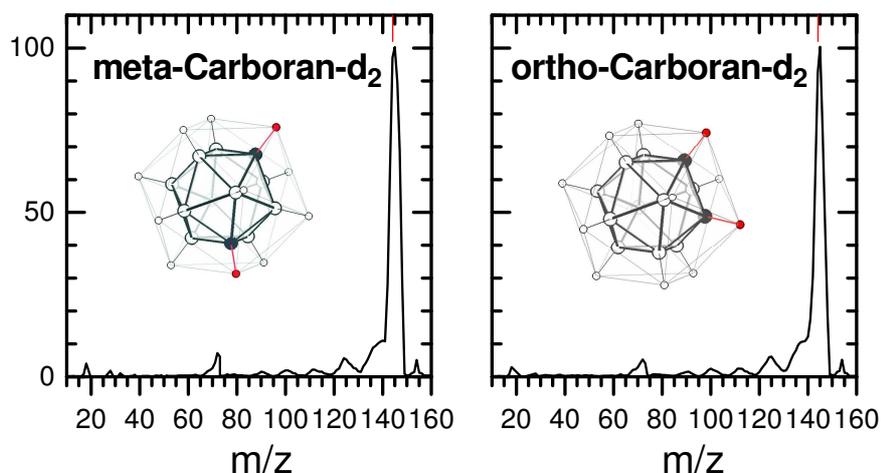


Abbildung 3.4: Massenspektren der Proben: ortho – Carboran –  $d_2$  3085564 Ereignisse (7.9.1998); meta – Carboran –  $d_2$  2503456 Ereignisse (2.12.1998). Die roten Teilstriche bezeichnen mit 144.145z die Masse der deuterierten Carborane. Die atomaren Positionen sind durch Kreise markiert: C: große dunkle; B: große offene; H: kleine offene und D: kleine rote.

### Deuterierung der Carborane nach Herbert Zimmermann

Die Carborane wurden an der C-H Bindung mit Alkyl- bzw. Aryl-Lithium zu  $x - B_{10}H_{10}C_2Li_2$  lithiiert [Zakharkin u. a., 1968],  $x$ =ortho, meta, para. Durch eine sehr langsame Hydrolyse mit Deuterium entsteht  $x - B_{10}H_{10}C_2D_2$ , das isoliert werden kann.

Im Einzelnen verlief die Synthese wie folgt:

2.2g  $x$ -Carboran wurden in 50ml einer 70:30 Mischung aus getrocknetem Cyclohexan/Ether gelöst. Hierzu wurde unter Rühren 25ml Phenyllithium in einer 70:30 Mischung aus getrocknetem Cyclohexan/Ether hinzugegeben. Die farbige Lösung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt und danach 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wurde sie mit 25ml 99.9%  $D_2O$  sehr vorsichtig und langsam (exotherme Reaktion) über einen Tropftrichter hydrolysiert. Die Lösung wurde mit 200ml Ether ausgeschüttelt und die Phasen wurden getrennt. Die Etherphasen wurden mit Wasser gewaschen und beide organische Phasen kombiniert. Die Etherphase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und vorsichtig abdestilliert. Die kristallinen Rückstände wurden im Vakuum mehrfach bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurden die Carborane bei  $10^{-5}$ Torr und  $150^\circ C$  in eine Ampulle umsublimiert. Die Sublimation wurde zweimal wiederholt. Die Ausbeute betrug 1.6g Carboran- $d_2$ .

# Kapitel 4

## $^2\text{H}$ -NMR-Experimente

Resultate der  $^2\text{H}$ -NMR an ortho- und meta-Carboran- $\text{d}_2$  werden in diesem Kapitel dargestellt und kurz besprochen. Zu Beginn des Kapitels wird die Kinetik der Phasenübergänge näher untersucht. Als Resultat deutet ein Avrami-Exponent von 2 im Fall von meta-Carboran auf ein zweidimensionales Domänenwachstum hin. Im Anschluss folgt die Darstellung der Experimente zur molekularen Reorientierung. Zunächst erhält man aus den Quadrupolspektren qualitative Aussagen über die Dynamik und Geometrie der Bewegung (Abschnitt (4.2)). Bemerkenswert ist deren Anisotropie in der orthorhombischen Phase der Carborane. Hinweise auf die Bewegungsgeometrie sind durch das Endzustandsaustauschspektrum zu erwarten, das im Anschluss an die eindimensionalen Spektren besprochen wird (Abschnitt (4.3)). Es ist kompatibel zu Sprungbewegungen um Ikosaedersymmetrieachsen mit zusätzlichen kleinwinkligeren Bewegungen. Obwohl die  $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxation von vielen Faktoren beeinflusst wird, ist die Kenntnis der Relaxationsdynamik für andere Experimente notwendig. Ihre Interpretation ist ohne das Wissen um den Bewegungsmechanismus kaum möglich. Dennoch wird in Abschnitt (4.4) eine erste qualitative Diskussion unter Voraussetzung einer isotropen Bewegung durchgeführt. Die Diskussion unter Berücksichtigung eines adäquaten Bewegungsmodells folgt in Abschnitt (5.3.5). Über Zweizeitkorrelationsfunktionen die mit der Methode der stimulierten Echos ermittelt werden, ist es im Fall der Carborane möglich, sowohl die Bewegungsdynamik zu untersuchen, als auch Modelle der Bewegungsgeometrie zu testen. Diese Experimente und erste quantitative Aussagen sind Inhalt von Abschnitt (4.5). Es wird die Nichtexponentialität der Zweizeitkorrelation gezeigt, sowie die Existenz von etwa zwölf magnetisch inäquivalenten Orientierungen. Eine weiterführende Untersuchung der Dynamik in Bezug auf Heterogenitäten und intrinsische Prozesse ist über die Vierzeitkorrelation möglich. Die Darstellung dieser Experimente bildet in Abschnitt (4.6) den Abschluss des Kapitels. Es zeigt sich, dass eine spektrale Selektion möglich ist, ein intrinsisch nichtexponentieller Prozess existiert und dass es scheinbar einen dynamischen Austausch gibt. Eine Diskussion der experimentellen Resultate unter Verwendung von spezifischen Modellen findet in Kapitel (5) statt.

## 4.1 Die Strukturellen Phasen der Carborane

Phasenübergänge eines Festkörpers sind charakterisiert durch eine Änderung der Struktur und/oder der Bewegung von dessen Komponenten. Beides beeinflusst die Reequilibrierungszeit der longitudinalen Kernmagnetisierung. Es sollte prinzipiell möglich sein, mit Hilfe dieser Messgröße Phasenumwandlungen zu beschreiben. Spezifische Aussagen über die Gitterstruktur sind nicht zu erwarten. Diese müssen aus Streumethoden gewonnen werden. Zugänglich sind Übergangstemperaturen und Kinetik.

### 4.1.1 Die Kinetik der Phasenumwandlung

Der zeitliche Verlauf von Phasenübergängen wird oft mit Hilfe des Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) Modells ([Weinberg u. a., 1997] und dortige Verweise) beschrieben. Die Phasenumwandlung wird danach durch zwei Prozesse bestimmt. Die Bildung von Keimen der neu entstehenden Phase wird durch eine Nukleationsrate quantifiziert und deren Ausbreitung wird durch eine Wachstumsrate beschrieben. Falls, etwa durch thermische Fluktuationen, immer neue Nukleationskeime auftreten, spricht man von einem thermischen Phasenübergang. Findet die Kristallisation von den Ausgangskeimen ausgehend ohne weitere Nukleation statt, wird diese athermisch genannt. Der Anteil der neu entstehenden Phase  $X(t)$  wird nach der JMAK-Theorie beschrieben durch [Lebrun u. a., 1997]

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t - t_0}{\tau_K}\right)^{AE}\right). \quad (4.1)$$

Der Beginn der Phasenumwandlung ist durch  $t_0$  bestimmt. Die Kristallisationszeit  $\tau_K$  ist im Allgemeinen eine Funktion der Nukleations- und der Wachstumsraten.  $AE$  wird Avrami-Exponent genannt. Er beinhaltet die Nukleationsrate und/oder die Wachstumsmorphologie. Ist  $d$  die Dimension des Wachstumsprozesses, so gilt bei konstanter Wachstumsrate für thermische Phasenumwandlungen  $AE = 1 + d$  und für athermische  $AE = d$ . Verringert sich die Wachstumsrate gemäß  $W(t) \propto t^{-0.5}$  spricht man von diffusivem Wachstum und  $AE = 1 + d/2$  bzw.  $AE = d/2$ . Ursprünglich nahm man für das Modell ein unendlich ausge dehntes Medium mit sphärischem Phasenwachstum und thermischen Verhalten an, dafür gilt  $AE = 4$ . Korrekturen werden in [Weinberg u. a., 1997] besprochen, so findet man zum Beispiel für anisotropes Wachstum durch gegenseitiges Blockieren der Domänen eine größere Kristallisationszeit und eine zeitabhängige Reduzierung des Avrami-Exponenten, der zu Beginn und am Ende des Phasenübergangs den maximalen ungestörten Wert annimmt (beispielsweise  $AE = 1$  für Wachstum in einer Dimension ohne Nukleation) und dazwischen ein Minimum besitzt.

Ist der Festkörper bei konstanter Temperatur im Gleichgewicht, so ändert sich die longitudinale Kernmagnetisierung  $M$  für eine beliebige konstante Reequilibrierungszeit nicht.  $M$  ist proportional zur Anzahl der Atomkerne  $n$ :  $M = cn$ , mit der Proportionalitätskonstante  $c$ . Die Zeitabhängigkeit während einer Phasenumwandlung von Phase 1 mit  $n_{P1}$  Kernen in Phase 2 mit  $n_{P2}$  Kernen, wird unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen den Phasen (Spindiffusion) beschrieben durch

$$M(t) = c_1 n_{P1}(t) + c_2 n_{P2}(t) \Leftrightarrow M(t) = m_0 + m_1 X_{P2}(t) \quad (4.2)$$

Die Magnetisierung und der Phasenanteil  $X_{P2}(t) \equiv n_{P2}(t)/n$  haben den gleichen Zeitverlauf. Dadurch ist es möglich die Kinetik des Phasenübergangs aus der longitudinalen Kernmagnetisierung zu bestimmen. Je mehr sich  $c_1$  und  $c_2$  unterscheiden, der Phasenübergang sich also in einer Änderung der Relaxationszeit der longitudinalen Magnetisierung ausdrückt, um so besser ist dieses Verfahren anwendbar.

Ist die Temperatur  $T$  während des Phasenübergangs nicht konstant, sind die Faktoren  $c_1$  und  $c_2$  in (4.2) Funktionen der Temperatur und damit zeitabhängig. Für geringe Temperaturvariationen gilt  $c_i(t) = mT(t)$ . Ist  $m > 0$  (die Variation der Temperatur führt zu einer Zunahme der Magnetisierung bei  $t_{eq} = \text{const}$ ), ist  $M(t)$  steiler als im isothermen Fall ( $c_2 = \text{const}$ ), so dass der Avrami-Exponent überschätzt wird. Ist  $m < 0$  wird der Avrami-Exponent unterschätzt.

### 4.1.2 Experimentelle Ergebnisse

Strukturelle Phasenumwandlungen sind erste Ordnungsübergänge und weisen Temperaturhysterese auf. Abbildung (4.1) zeigt dies für die kristallinen Phasenübergänge des meta-Carboran. Ein Überblick über die zeitliche Veränderung der Magnetisierung (Solid-Echo Amplitude), die sich bei einer festgehaltenen Wartezeit  $t_w$  nach einem Sättigungskamm (siehe Abbildung (D.2)) während der Phasenübergänge eines Temperaturzyklus einstellt, ist in Abbildung (4.2) aufgetragen.

Die Temperaturhysterese des  $\text{I}_m \leftrightarrow \text{II}_m$  Übergangs bei 280K beträgt 6K. Die Kinetik dieses Phasenüberganges wird in Abbildung (4.3 m2) über den Zeitverlauf der Magnetisierung dargestellt. Durch dessen Anpassung mittels der JMAK Formel (4.1) erhält man die isotherme Phasenumwandlungszeit, welche für diesen Übergang 50 Minuten beträgt. Der Avrami-Exponent ist für die quasi-isotherme Phasenumwandlung etwa 2.

Der Phasenübergang  $\text{II}_m \leftrightarrow \text{III}_m$  bei 170K weist im Vergleich zu dem  $\text{I}_m \leftrightarrow \text{II}_m$  Übergang eine fünffmal größere isotherme Kristallisationszeit und eine geringere Hysterese von 2K auf. Zur Abschätzung der Phasenumwandlungszeit wurde für die JMAK-Anpassung angenommen, dass auch hier der Avrami-Exponent gleich 2 ist.

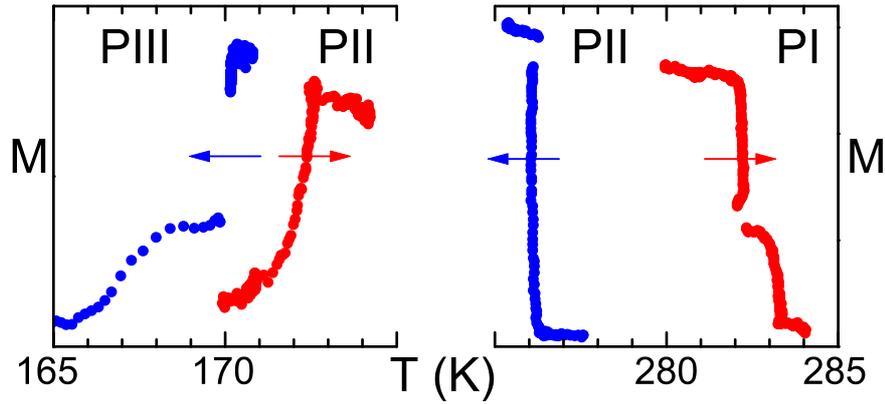


Abbildung 4.1: Hysterese der Phasenübergänge  $I_m \leftrightarrow II_m$  (im Bild rechts) und  $II_m \leftrightarrow III_m$  in meta-Carboran. Die Magnetisierung ist als Funktion der Temperatur bei konstanter Equilibrierungszeit  $t_{eq}$  dargestellt.  $t_{eq}(I_m \leftrightarrow II_m)=0.01\text{s}$ ;  $t_{eq}(II_m \leftrightarrow III_m)=2\text{s}$ .

Die Parameter der JMAK-Anpassungen sind in Tabelle (4.1) angegeben. Sowohl die Konstanz der Temperatur während des Phasenübergangs, als auch die Kenntnis der Startzeit  $t_0$  sind wichtige Voraussetzungen zur exakten Bestimmung des Avrami-Parameters. Ändert sich die Temperatur während des Übergangs ist der Exponent beim Kühlen erhöht, während er beim Heizen reduziert ist. Dieser Effekt entspricht dem Einfluss durch die Temperaturabhängigkeit der Faktoren  $c(T(t))$  in Gleichung (4.2) und zeichnet sich in den tabellierten Parametern ab.

Im Vergleich zu kristallisierenden Flüssigkeiten, die meist einen Avrami-Exponent von 3 bis 4 aufweisen, zeigen die strukturellen Phasenübergänge von meta-Carboran einen deutlich geringeren Wert. Dies lässt auf ein anisotropes Phasenwachstum schließen.

Domänenwände, die sich uniaxial mit konstanter Geschwindigkeit ausbreiten, würden zu einem Avrami-Exponenten gleich 2 führen. Um dies zu zeigen, berechnet man die Wahrscheinlichkeit, dass ein beliebiger Raumpunkt keine Phasenumwandlung erfährt. Diese ist für homogene Systeme gleich dem Anteil der noch nicht umgewandelten Phase  $1 - X(t)$ . Man definiert eine Nukleationsrate der Domänenwände  $N(t)$  als die Wahrscheinlichkeitsdichte für deren Entstehung. Ist eine Wand zur Zeit  $\tau_i$  entstanden, soll sie sich bis zur Zeit  $t$  um  $l_i = \int_{\tau_i}^t G(t') dt'$  in beide Richtungen fortbewegt haben, wobei  $G$  die Wachstumsgeschwindigkeit ist. Damit folgt für die Wahrscheinlichkeit, dass der Raumpunkt nicht durch eine zur Zeit  $\tau_i$  entstehende Domänenwand erreicht wird zu  $P_i = 1 - N(\tau_i) \Delta\tau_i 2l_i$ . Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Raumpunkt bis zur Zeit  $t$  keine Umwandlung erlebt, ist das Produkt der  $P_i$  für alle  $\tau_i \in [0, t]$ . Daraus folgt für die Konzentration

der umgewandelten Phase  $X(t)$

$$X(t) = 1 - \prod_i (1 - N(\tau_i) \Delta\tau_i 2l_i) = 1 - \exp \left\{ \sum_i \ln(1 - N(\tau_i) \Delta\tau_i 2l_i) \right\} \quad (4.3)$$

Mit  $\Delta\tau_i \rightarrow 0$ , der Entwicklung des ln im Exponenten ( $\ln(1+x) \sim x$ ), dem Übergang der Summe zum Integral und dem Einsetzen der Gleichung für  $l$  folgt die JMAK Gleichung für den betrachteten Fall

$$X(t) = 1 - \exp \left\{ -2 \int_0^t d\tau \left[ N(\tau) \int_\tau^t G(t') dt' \right] \right\} \quad (4.4)$$

Man erkennt, dass bei konstanter Nukleationsrate und Wachstumsgeschwindigkeit der Avrami-Exponent gleich 2 ist.

Phasenübergang	$T_{PÜ}$ [K]	Rate [K/min]	$\tau_K$ [min]	AE	AE <sup>-</sup>	AE <sup>+</sup>
I <sub>o</sub> → II <sub>o</sub>						
II <sub>o</sub> → III <sub>o</sub>	271.0 - 268.7	-0.12	13	3.02	3.81	2.34
III <sub>o</sub> → IV <sub>o</sub>						
I <sub>m</sub> → II <sub>m</sub>	277.5 - 276.8	-0.14	19	2.50	2.93	2.11
I <sub>m</sub> → II <sub>m</sub>	276.3 - 276.1	-0.0025	46	2.11 <sup>a</sup>	2.28	1.95
II <sub>m</sub> → I <sub>m</sub>	282.0 - 282.3	0.0035	56	1.97		
II <sub>m</sub> → III <sub>m</sub>	170.2 - 169.9	-0.0005	240 ± 40	=2		
III <sub>m</sub> → II <sub>m</sub>	170.9 - 172.6	0.09	24	1.31		

<sup>a</sup>In [Winterlich u. a., 2002] ist  $AE = 1.8(\pm 0.3)$  angegeben. Dort wurde  $M(t \rightarrow \infty)$  durch eine nachfolgende Messung (s. Bild 4.2) und  $t_0 = 25\text{min}(\pm 5\text{min})$  durch ein erkennbares Ansteigen der Magnetisierung festgelegt. Verwendet man jenes  $M(t \rightarrow \infty)$  und definiert  $t_0$  durch die beste Anpassung ( $t_0 = 21\text{min}$ ), erhält man  $AE = 1.97$  (s. Bild 4.3).

Tabelle 4.1: Kinetische Parameter der strukturellen Phasenübergänge von meta-Carboran (Index m).  $AE$  ist der Avrami-Exponent der besten Anpassung. Für  $AE^-$  und  $AE^+$  wurde  $t_0$  drei Minuten vor beziehungsweise nach demjenigen der besten Anpassung festgehalten. Für den Übergang  $\text{II}_m \rightarrow \text{III}_m$  ist der maximale Fehler angegeben, wobei  $AE = 2$  festgelegt wurde.

Für ortho-Carboran sind Phasenübergangstemperaturen und ein (wegen einer großen Temperaturdrift) recht ungenauer Avrami-Exponent eingetragen. Messungen verschiedener Temperaturzyklen sind voneinander abgesetzt.

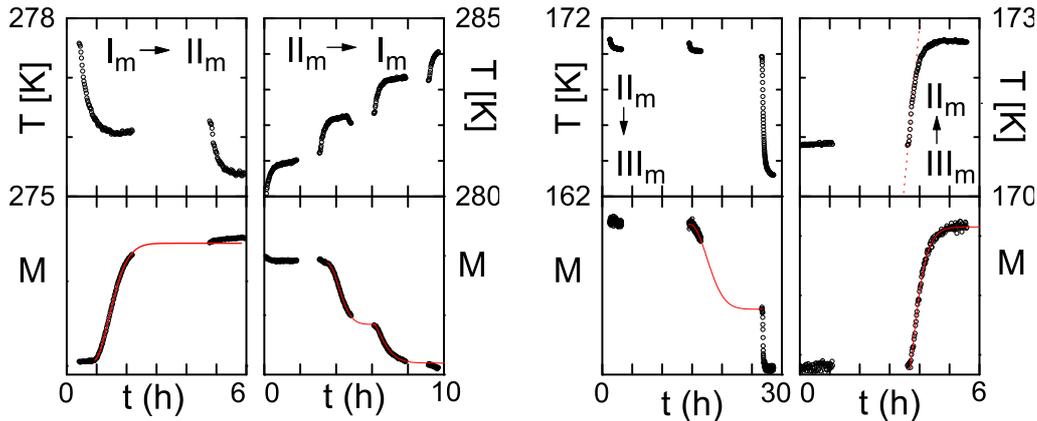


Abbildung 4.2: Kinetik der Phasenübergänge in meta-Carboran. Übersicht über ein Temperaturzyklus. Die roten Linien sind Anpassungen der zeitlichen Änderung der Magnetisierung mit der JMAK Formel (4.1). Die Parameter sind in Tabelle (4.1) angegeben.

Die in Abbildung (4.3) gezeigte Messung an dem ortho-Carboran Phasenübergang  $\text{II}_o \rightarrow \text{III}_o$  fand nicht unter isothermen Bedingungen statt. Daher ist wie erwartet die Kristallisationszeit kürzer und der Avrami-Exponent größer (siehe Tabelle (4.1)). Daraus kann man abschätzen, dass der Avrami-Exponent kleiner als drei ist und wie im Fall des meta-Carboran etwa 2 beträgt.

Der kristalline Phasenübergang in die orientierungsgeordnete tetragonale Phase benötigt im ortho-Carboran wesentlich länger als in dem meta-Isomer. Ein Fall in dem dieser Phasenübergang  $\text{III}_o \rightarrow \text{IV}_o$  langsam stattfand ist in Abbildung (4.4) dokumentiert.

**Zusammenfassend** zeigen die kristallinen Phasenübergänge von ortho- und meta-Carboran die für Phasenübergänge erster Ordnung typische Temperaturhysterese. Aus einer Phasenumwandlungskinetik die durch einen Avrami-Exponent von 2 charakterisiert ist kann auf eine anisotrope Phasenumwandlung geschlossen werden. Während die Phasenumwandlung in die orientierungsgeordnete Phase für meta-Carboran etwa vier Stunden benötigt, findet diese im Fall von ortho-Carboran wesentlich langsamer statt.

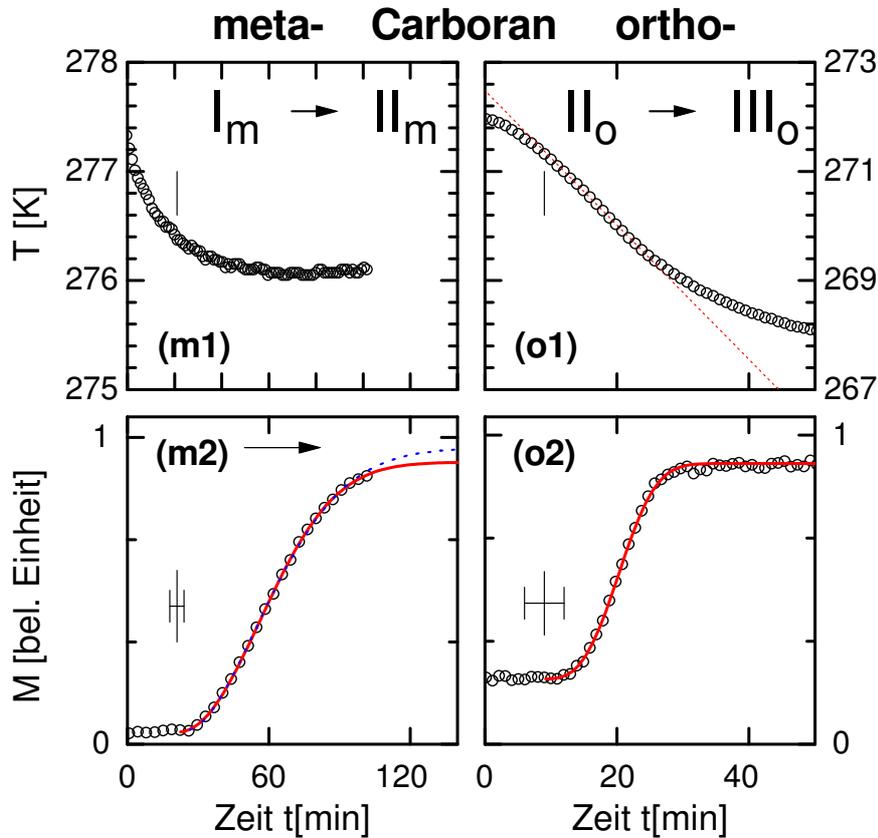


Abbildung 4.3: Während des Phasenübergangs in die orthorhombische Phase von meta- und ortho-Carboran, ist die Zeitabhängigkeit der Temperatur und der Magnetisierung bei konstanter Wartezeit  $t_w = 0.01\text{s}$  nach einer Sättigung ( $m2:\tau_s = 1\text{ms}$ ;  $o2:\tau_s = 2\text{ms}$ ) dargestellt. Die durchgezogenen rote Linien sind beste Anpassungen mit der JMAK Formel (4.1), deren  $t_0(\pm 3\text{min})(21\text{min}|_{m2}; 9\text{min}|_{o2})$  durch die Kreuz-Symbole angezeigt ist und deren Avrami-Exponenten  $AE = 2.1|_{m2}$  und  $AE = 3.0|_{o2}$  sind (siehe Tabelle 4.1). Die gestrichelte blaue Linie (Parameter:  $t_0 = 25\text{min}$ ,  $AE = 1.80$ ,  $\tau_K = 46\text{min}$ ) berücksichtigt den durch eine Anschlussmessung gewonnenen Gleichgewichtswert der Magnetisierung. Während die Temperatur zu Beginn des Übergangs bei meta-Carboran fast (+0.3K) im Gleichgewicht ist, findet der Übergang bei der Messung am ortho-Carboran bei einer Temperaturdrift von  $-0.12\text{K/min}$  (gestrichelte Linie in o1) statt.

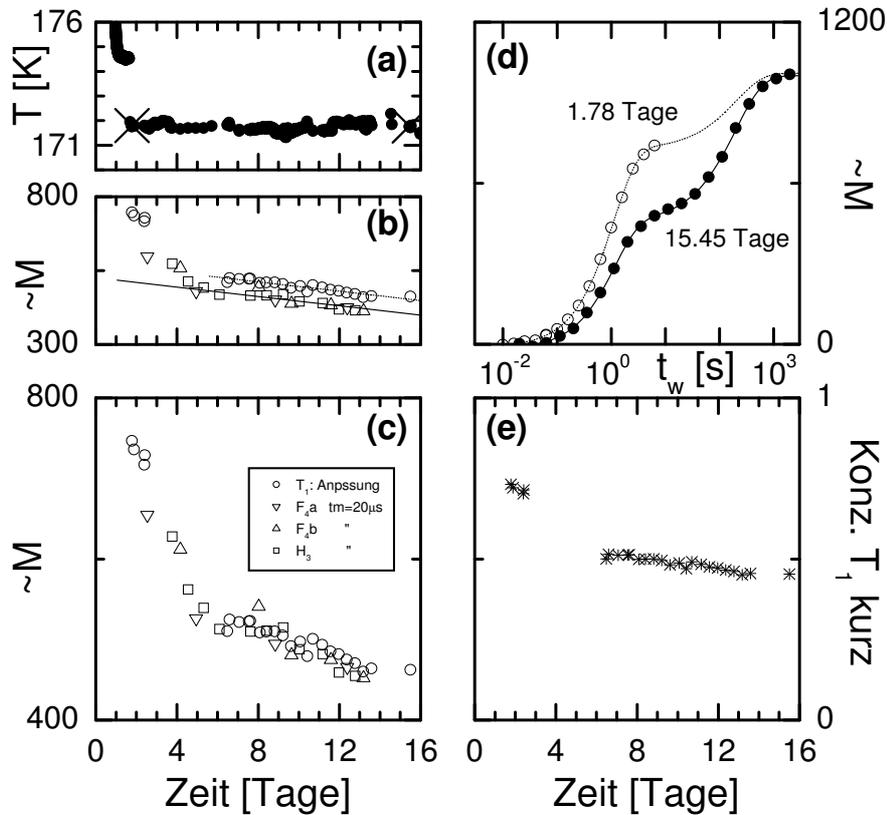


Abbildung 4.4: Phasenumwandlung von  $\text{III}_o$  nach  $\text{IV}_o$  in ortho-Carboran. Bild (a) zeigt den Temperaturverlauf. Start der Kühlung:  $T = 281.5\text{ K}$ ;  $t = 0.76$  Tage.  $T \leq 174.8\text{ K}$  ab  $t = 1.09$  Tage und  $T \leq 172.0\text{ K}$  ab  $t = 1.69$  Tage. Die Bilder (b) und (c) zeigen die Signalamplituden der in (c) aufgelisteten Messungen, wobei dort die  $F_4$ - und  $H_3$ -Daten auf diejenigen der  $T_1$ -Messung normiert wurden. In Bild (d) sind zwei  $T_1$ -Messungen gezeigt. Die Zeitpunkte der Messungen sind angegeben und in Bild (a) durch Kreuze markiert. Der durch Anpassungen der  $T_1$ -Messungen ermittelte Anteil der schnellen  $T_1$ -Relaxation ist in Bild (e) aufgetragen. Hierbei wurde die Endamplitude der Messung bei  $15.45$  Tagen verwendet.

## 4.2 1D Spektren

Bewegungszeitskalen und Bewegungsgeometrie spiegeln sich in den eindimensionalen Solid-Echo  $^2\text{H}$ -Spektren wieder. Solche an ortho-Carboran Pulver gemessenen Spektren sind in Abbildung (4.5, linke Seite) für mehrere Temperaturen dargestellt. Das Spektrum bei 280K ist eine schmale Linie, die den Bereich der quasi-isotropen Bewegung kennzeichnet. Unterhalb des Phasenübergangs in die orthorhombische Phase bei etwa 270K treten bewegungsverschmälerte Pulverspektren auf. Der Bereich der Linienformänderung befindet sich bei 210K. Hier geht das reduzierte Spektrum in das starre Pulverspektrum über. Die Solid-Echo  $^2\text{H}$ -Spektren für Meta-Carboran weisen das gleiche Verhalten auf (nicht gezeigt). Im Folgenden werden die Spektren ausgehend von dem Bereich schneller Dynamik hin zu immer langsamerer molekularer Bewegung diskutiert.

### Der Bereich der isotropen Bewegung

In den Phasen  $\text{I}_o$ ,  $\text{II}_o$  und  $\text{I}_m$  deutet eine schmale durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Magnetfeldinhomogenitäten auf 2kHz verbreiterte Linie auf eine schnelle quasi-isotrope Bewegung hin. Dass der effektive elektrische Feldgradient (EFG) nicht nur durch eine vollständig isotrope Bewegung verschwindet, zeigen zum Beispiel die Mittelungen bei Sprungbewegungen zwischen Eckpositionen eines Quaders (siehe Abschnitt 2.3) und denjenigen eines Ikosaeders (Abschnitt 5.2), auf welchen sich spezielle, symmetrische EFG's befinden, deren Hauptachsen radial ausgerichtet sind. Daher kann anhand eines schmalen Spektrums nicht auf eine gänzlich isotrope Bewegung geschlossen werden.

### Der Bereich der Reduktion

Der Phasenübergang in die orthorhombische Phase der Carborane ( $\text{III}_o$ ,  $\text{II}_m$ ) bewirkt eine Einschränkung der molekularen Beweglichkeit. Dies lässt sich aus dem Auftreten reduzierter Pulverspektren schließen. Der effektive Anisotropieparameter steigt zu tieferen Temperaturen an. Dies zeigt sich sowohl bei ortho-Carboran (siehe Abbildung (4.5), rechte Seite), als auch bei meta-Carboran.

Als Ausgangspunkt, die Reduktion in Bezug auf das starre Spektrum (siehe unten) zu erklären, kann das Konusmodell (siehe Abschnitt 2.3) mit äquivalenten Positionen dienen. Man könnte die experimentellen Werte mit Hilfe der in Abbildung (4.6) dargestellten Reduktion des Konusmodells in zwei mögliche temperaturabhängige Öffnungswinkel umrechnen. Die dabei auftretende Bedingung  $N > 2$  bewirkt, dass der Asymmetrieparameter zu null wird. Dies wäre zu den kleinen experimentellen Werten des Asymmetrieparameters kompatibel. In der folgenden Analyse wird angenommen, dass die Carboranmoleküle symmetriegerichte Sprungbewegungen um eine der quasi-Symmetrieachsen ( $C_x$ -Bewegung) durchführen. Die Reduktion der Carboran-Spektren durch diese  $C_x$ -Bewegungen

ist mit Hilfe des Konusmodells berechenbar. Für Sprünge um die Symmetrieachsen  $C_2$ ,  $C_3$  und  $C_5$  eines idealen Ikosaeders treten folgende halbe Öffnungswinkel<sup>1</sup>

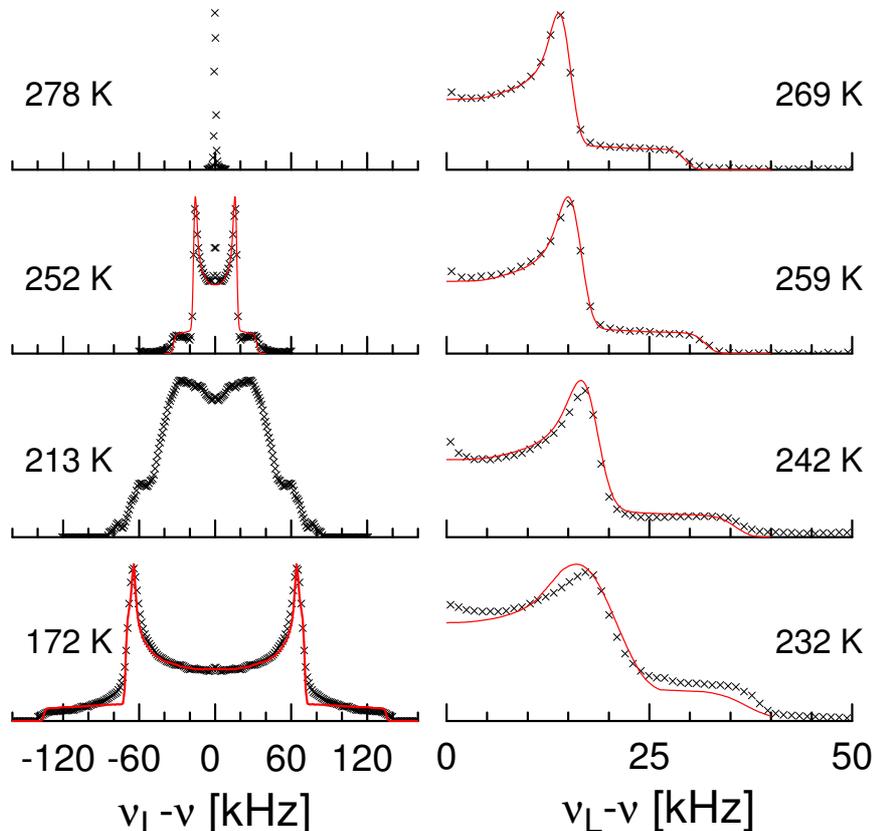


Abbildung 4.5: Solid-Echo  $^2\text{H}$ -Spektren von ortho-Carboran Pulver bei Temperaturen zwischen  $T=170\text{K}$  und  $T=280\text{K}$ . Die dargestellten Spektren können als repräsentativ für die gesamte temperaturabhängige Entwicklung betrachtet werden. Die Parameter der durch Linien dargestellten Anpassungen sind in Tabelle (E.1 01) aufgetragen.

Parameter:  $t_\pi = 6\mu\text{s}$ ,  $T < 255\text{K}$ :  $\nu_L = 40.19362\text{MHz}$ ,  $T > 255\text{K}$ :  $\nu_L = 40.23878\text{MHz}$   
 $T=278.2\text{K}$ ,  $t_s = 58.5\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{reeq}} = 0.1\text{s}$ , 5Akkus;  $T=268.6\text{K}$ ,  $t_s = 58.5\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{reeq}} = 0.1\text{s}$ , 5Akkus  
 $T=252.3\text{K}$ ,  $t_s = 18.5\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{reeq}} = 0.1\text{s}$ , 400Akkus;  $T=258.8\text{K}$ ,  $t_s = 58.5\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{reeq}} = 0.1\text{s}$ , 5Akkus  
 $T=212.6\text{K}$ ,  $t_s = 18.5\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{reeq}} = 0.1\text{s}$ , 800Akkus;  $T=242.3\text{K}$ ,  $t_s = 18.5\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{reeq}} = 0.1\text{s}$ , 400Akkus  
 $T=172.4\text{K}$ ,  $t_s = 23.5\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{reeq}} = 6.0\text{s}$ , 10Akkus;  $T=232.5\text{K}$ ,  $t_s = 18.5\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{reeq}} = 0.1\text{s}$ , 400Akkus  
 Durch 'Akkus' wird die Anzahl der aufgenommenen achtfach Solid-Echo-Phasenzyklen angegeben.

<sup>1</sup>Hier wird ein idealer durch die Borplätze definierter Ikosaeder betrachtet. Werden die Rotationen des verzerrten Carboran Ikosaeders um die Symmetrieachsen des idealen Ikosaeders ausgeführt, ändern sich die angegebenen Öffnungswinkel bei beliebigen C-B Bindungslängen nicht. Dies liegt daran, dass die Kohlenstoffatome bei beliebigen Bindungslängen B-C aufgrund der Molekülsymmetrie immer auf der fünfzähligen Achse des unverzerrten Ikosaeders liegen. Definiert man die  $C_2$  und  $C_3$  Achse aus der Vektoraddition benachbarter Eckpositionen, so kippen allerdings diese Achsen bei Verzerrung des Ikosaeders, wodurch sich auch die Öffnungswinkel

$\beta$  ( $\leq 90^\circ$ ) für die Konusbewegung der Eckpositionen auf (zur Berechnung siehe Tabelle (B.2)):

$$\begin{aligned} C_2 : \arctan(\sqrt{(3+\sqrt{5})/(7+3\sqrt{5})}) &\simeq 31.72^\circ, \arctan(\sqrt{(7+3\sqrt{5})/(3+\sqrt{5})}) \simeq 58.28^\circ, 90.0^\circ \\ C_3 : \arctan(\sqrt{8/(7+3\sqrt{5})}) &\simeq 37.38^\circ, \arctan(\sqrt{14+6\sqrt{5}}) \simeq 79.19^\circ \\ C_5 : 0.0^\circ, & \quad 2\arctan(\sqrt{(3+\sqrt{5})/(7+3\sqrt{5})}) \simeq 63.43^\circ \end{aligned}$$

Die durch diese halben Öffnungswinkel aus dem Konusmodell mit Hilfe von Gleichung (2.20) berechneten Reduktionen sind in Abbildung (4.6, b1 und b2) dargestellt. Der Teil (a) dieses Bildes zeigt die experimentell bestimmten Reduktionsfaktoren der ortho-Carboran Spektren, so dass der Vergleich mit dem Konusmodell ermöglicht wird.

Die experimentelle Reduktion am Phasenübergang entspricht dem theoretischen Wert einer Bewegung um eine fünfzählige Achse<sup>2</sup>. Die Temperaturabhängigkeit der effektiven experimentellen Quadrupolkopplung ist aber mit einer  $C_5$ -Bewegung nicht zu erklären. Eine zusätzliche Bewegung, die als Ursache der Temperaturvariation der Kopplung dient, kann nur zu einer weiteren Reduktion führen. Die Bindungslänge der C-D Bindung als variablen Parameter zur Erklärung der Temperaturvariation einzuführen, erscheint nicht realistisch. Die  $C_3$ -Bewegung bewirkt durch die auftretenden Öffnungswinkel nur einen einzigen Reduktionsfaktor. Die  $C_2$ -Bewegung um die  $C_2$ -Symmetrieachse des ortho- und meta-Carborans hätte ebenfalls lediglich einen einzigen Reduktionsfaktor zufolge, würde allerdings zu einem deutlich von null verschiedenen Asymmetrieparameter führen, der im Experiment nicht beobachtet wird. Ist keine der 15 zweizähligen Ikosaederachsen ausgezeichnet, gibt es eine Achse, die die Deuteronen-Positionen invertiert, wodurch keine Reduktion des EFG stattfindet. Dadurch erhielte das resultierende Spektrum einen starren Anteil, der experimentell nicht beobachtet wurde<sup>3</sup>. Die durch eine  $C_2$ -Bewegung erzeugte Reduktion ist etwas geringer als diejenige der  $C_3$ -Bewegung und liegt damit weiter vom experimentellen Wert entfernt. Dieser wird aber durch beide Bewegungen nicht erreicht, so dass eine zusätzliche Bewegung angenommen werden muss, um den experimentellen Wert zu erklären.

---

ändern würden.

<sup>2</sup>Die Wahrscheinlichkeit, dass sich auf einer zufällig ausgewählten fünfzähligen Achse ein Kohlenstoffatom befindet beträgt für ortho- und meta-Carboran  $1/3$ . Die Fluktuation des EFG am Ort eines Deuterons, welches an ein solches Kohlenstoffatom gebunden ist, wäre erheblich reduziert, wodurch eine sehr lange  $T_1$ -Relaxationszeit zu erwarten wäre. Dass die experimentell bestimmte  $T_1$ -Relaxationskurve keinen Zweifachzerfall aufweist, könnte an einer zu kurzen Reequilibrierungszeit liegen. Dies hätte eine Reduzierung der Magnetisierung während des Abkühlens am Phasenübergang um ein Drittel zur Folge und wäre verantwortlich für das Fehlen eines starren Anteils im Spektrum. Es gibt Hinweise auf einen Magnetisierungsverlust am Phasenübergang, der aber hier nicht systematisch genug untersucht wurde.

<sup>3</sup>Eine denkbare Erklärung für das Ausbleiben eines starren Anteils wäre, wie bei der fünfzähligen Achse auch, über eine sehr lange  $T_1$ -Relaxation möglich. Allerdings würde dies nur für eine reine zweizählige Bewegung gelten, die mit Sicherheit im Carboran nicht vorliegt.

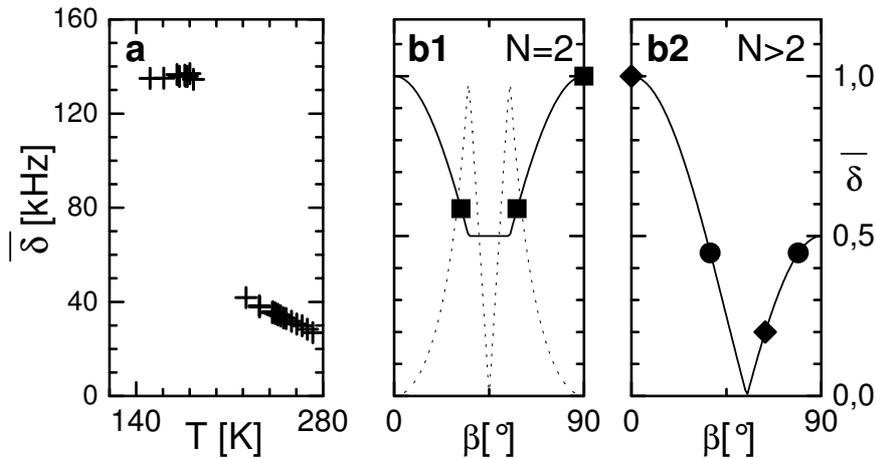


Abbildung 4.6: Der Temperaturverlauf der effektiven Quadrupolkopplung von ortho-Carboran (Bild a) im Vergleich zu den Reduktionsfaktoren des äquivalenten N-Platz Konusmodells in Abhängigkeit des halben Konusöffnungswinkels  $\beta$ . Bild (b1) zeigt für  $N=2$  den effektiven Asymmetrieparameter als gestrichelte Linie. Die Reduktionsfaktoren aufgrund einer Bewegung um die Symmetrieachsen eines idealen Ikosaeders sind durch Quadrate ( $C_2$ -Bewegung, Bild (b1)), Kreise ( $C_3$ -Bewegung) und Rauten ( $C_3$ -Bewegung) dargestellt. Der Mittelwert der Quadrupolkopplung aus den starren Spektren ( $T < 190\text{K}$ ) beträgt  $\delta_Q = 135.9\text{kHz}$ .

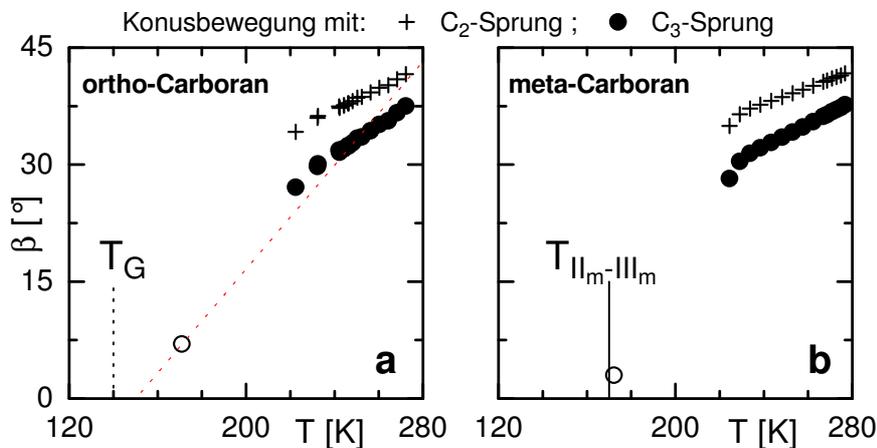


Abbildung 4.7: Der halbe Konusöffnungswinkel  $\beta$  einer Reorientierung der  $C_2$ - und  $C_3$ -Symmetrieachsen des idealen Ikosaeders auf  $N > 2$  äquivalenten Positionen dieses Konus ist in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Dieser Winkel wurde aus der Verringerung der Quadrupolkopplung unter Berücksichtigung der Reduktion durch die  $C_x$ -Bewegung aus Gleichung (2.20) berechnet. Die offenen Kreise entstammen der Auswertung der Zweizeit-Stimulierten-Echoexperimente mit dem Kipp-Sprung-Modell [siehe Abschnitt (5.3)]. Die Temperaturen  $T_G \sim 140\text{K}$  für ortho-Carboran und  $T_{II_m \leftrightarrow III_m} \sim 170\text{K}$  für meta-Carboran sind angedeutet.

Eine mögliche zusätzliche Bewegung wäre eine schnelle Wackelbewegung (Libration, siehe z. B. [Schmidt-Rohr und Spiess, 1994]), deren Amplitude sich bei abnehmender Temperatur reduziert, wodurch die Temperaturabhängigkeit des effektiven Anisotropieparameters erklärt werden könnte. Eine Librationsbewegung zeigt meist einen deutlich von null verschiedenen Asymmetrieparameter, der im Fall der Carborane nicht beobachtet wurde.

Eine weitere zusätzliche Bewegung könnte durch eine zweite Konusbewegung eingeführt werden. Einzig die Annahme einer Temperaturabhängigkeit des Konusöffnungswinkels dieser zweiten Konusbewegung reicht zur Deutung des Anisotropieparameters aus. Bei mehr als zwei äquivalenten Positionen auf diesem zusätzlichen Konus ist der Asymmetrieparameter des gemittelten EFG selbst im Fall einer  $\text{C}_2$ -Bewegung gleich null, wie es die Anpassungen der experimentellen Spektren nahelegen ( $\eta < 0.04$  siehe Tabelle E.1). Unter Voraussetzung einer  $\text{C}_2$ - beziehungsweise  $\text{C}_3$ -Bewegung zeigt Abbildung (4.7) die anhand der experimentellen Reduktion berechneten halben Öffnungswinkel der zusätzlichen Konusbewegung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Analyse der Bewegungsgeometrie anhand der Reduktion der eindimensionalen Quadrupolspektren wird im Abschnitt (5.3) durch die Auswertung der Zweizeit-Stimulierten-Echos fortgesetzt. Dort wird eine  $\text{C}_3$ -Bewegung mit zusätzlicher Konusbewegung, wie sie hier vorgestellt wurde, angenommen. Die mit diesen unterschiedlichen Methoden in verschiedenen Temperaturbereichen abgeleiteten Öffnungswinkel sind zueinander kompatibel.

### Der Bereich der Linienformänderung

Ist die Zeitskala der Bewegung (Rotationskorrelationszeit  $\tau_c$ ) in der Größenordnung der Zeit des Echo-Pulsabstandes  $t_s$  beziehungsweise des Intervalls des für die Fourier-Transformation aufgenommenen Zeitsignals, ändert sich die Linienform der Spektren. Dies geschieht in unterschiedlicher Art für FID und Solid-Echo Spektren, deren Intensität bei anisotroper Bewegung gegenüber den FID Spektren erheblich reduziert sein kann. Dies wurde am Beispiel einer Markoffschen  $180^\circ$  Umlagerung von deuterierten Wassermolekülen von [Spiess und Sillescu, 1980] theoretisch untersucht. Die Pulverspektren dieser anisotropen Wassermolekülbewegung ähneln den in Abbildung (4.8) dargestellten ortho-Carboran Spektren insofern, als dass die Singularitäten im Bereich der Linienformänderung reduziert werden. Durch die zweizählige Bewegung besitzen die bewegungsverwischten Wasserspektren einen deutlich von null verschiedenen Asymmetrieparameter und haben unter anderem deswegen eine andere Form. Offenbar bewirkt ein anisotroper, großwinkliger Bewegungsprozess eine Reduktion der Singularitäten in den Solid-Echo Pulverspektren. Dass kleinwinkliger Bewegungen eine Reduktion der Spektrenintensität außerhalb der Singularitäten verursacht, wird zum Beispiel in [Vogel, 2000] gezeigt.

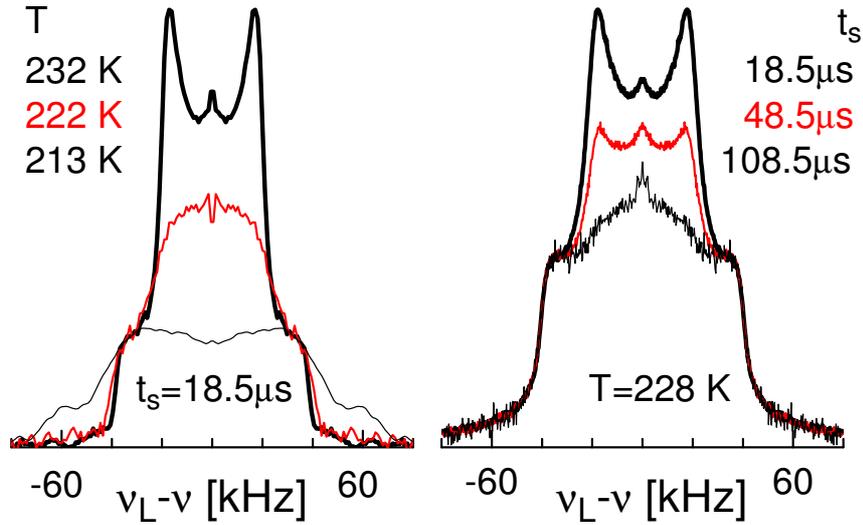


Abbildung 4.8: Linienformänderung der  $^2\text{H}$ -Solid-Echo-Spektren von ortho-Carboran- $\text{d}_2$  Pulver in Abhängigkeit von der Temperatur (linkes Bild) und der Evolutionszeit  $t_s$  (rechtes Bild). Die Spektren sind bei 35kHz aufeinander normiert.

Parameter:  $\nu_L = 40.19362\text{MHz}$ ,  $t_\pi = 6\mu\text{s}$ ; rechtes Bild:  $t_{\text{reeq}} = 5\text{s}$ , 800 Akkus  
 T=232.5K,  $t_s = 18.5\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{reeq}} = 0.1\text{s}$ , 400Akkus; T=228.1K,  $t_s = 18.5\mu\text{s}$   
 T=222.4K,  $t_s = 18.5\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{reeq}} = 5.0\text{s}$ , 100Akkus; T=227.9K,  $t_s = 48.5\mu\text{s}$   
 T=212.6K,  $t_s = 18.5\mu\text{s}$ ,  $t_{\text{reeq}} = 0.1\text{s}$ , 800Akkus; T=227.9K,  $t_s = 108.5\mu\text{s}$

Die Zeitskalenbedingung für die Linienformänderung ( $t_s \sim \tau_c$ ) kann entweder bei festgehaltenem  $t_s$  durch Ändern der Temperatur und damit der Rotationskorrelationszeit bewirkt werden oder durch Variation von  $t_s$  bei festgehaltener Temperatur. Die Abbildung (4.8) zeigt beide Varianten im Vergleich. Die Spektren wurden bei 35kHz aufeinander normiert, um die Reduktion der Singularitäten zu verdeutlichen. Beide Verfahren, den Einfluss der molekularen Bewegung zu variieren, führt zu vergleichbaren Linienformänderungen.

### Das starre Spektrum

Der aus den Anpassungen der starren Spektren resultierende Anisotropieparameter von ortho-Carboran beträgt  $\delta_Q = \frac{3}{4} \frac{e^2 Q q}{\hbar} \cong 2\pi(135.9 \pm 1.0)\text{kHz}$ , derjenige von meta-Carboran ist  $\delta_Q = 2\pi 134.3\text{kHz}$  (siehe Tabelle (E.1)). Da nur ein starres Spektrum für meta-Carboran gemessen wurde, ist der Fehler etwas größer als derjenige beim ortho-Carboran. Aus der in Abbildung (4.5) gezeigten Anpassung des starren Spektrums bei T=171K kann man vermuten, dass der Asymmetrieparameter  $\eta \sim 0.05$  noch zu groß gewählt ist und damit  $\delta_Q$  etwas überschätzt wurde. Der Abstand der Maxima der starren Spektren, der im Fall von  $\eta = 0$  gleich dem Anisotropieparameter ist (siehe Abbildung (2.1)), beträgt 130kHz. Die Anpassungen der Spektren wurden auf Grundlage von Gleichung (2.11) (Störung

1. Ordnung) mit dem in Abschnitt 2.1 Fußnote 1 beschriebenen Simulationsverfahren durchgeführt. Der Anisotropieparameter  $\delta_Q$  beträgt für aliphatische C-D Bindungen [Schmidt-Rohr und Spiess, 1994]:  $\delta_Q = 2\pi 125 \text{kHz}$ . Dass derjenige der Carboran C-D Bindung etwas größer ist, zeigt den Einfluss der elektronischen Umgebung auf die C-D Bindungen.

**Zusammenfassend** lassen sich folgende Aussagen über die Molekülbewegung der ortho- und meta-Carborane aus den eindimensionalen Solid-Echo  $^2\text{H}$ -Spektren ableiten. Durch den Phasenübergang in die orthorhombische Phase findet eine Einschränkung der quasi-isotropen schnellen Molekülbewegung auf eine anisotrope Bewegung statt. Die temperaturabhängige Verschmälerung der Spektren lässt sich durch eine Sprungbewegung um zwei- oder dreizählige Ikosaedersymmetrieachsen erklären, welche zusätzlich auf einem Konus springen, dessen Öffnungswinkel sich zu tieferen Temperaturen verringert. Die Art der Linienformänderung bei 210K lässt eine großwinklige Reorientierung vermuten und markiert die Reorientierungszeitskala bei dieser Temperatur, die in etwa der inversen Kopplung entspricht. Diese wurde anhand der starren Spektren der Carborane zu  $\delta_Q = 2\pi 135 \text{kHz}$  bestimmt.

### 4.3 2D Spektren

Zweidimensionale Austauschspektren eignen sich oft sehr gut, um Bewegungsmechanismen auf molekularer Skala aufzuklären.

Ein 2D Spektrum  $S(\omega_1, \omega_2, t_m)$  lässt sich als vereinigte Wahrscheinlichkeit (siehe Abschnitt (C.1.1)) interpretieren, dass  $\omega_2$  zur Zeit  $t_2$  angenommen wird nachdem zur Zeit  $t_1 = t_2 - t_m$  die Resonanzfrequenz  $\omega_1$  vorlag. Im stationären Fall kann das 2D Spektrum unter Verwendung der bedingten Wahrscheinlichkeit  $P(\omega_2, t_2 - t_1 = t_m | \omega_1)$  und der Gleichgewichtswahrscheinlichkeit  $W(\omega)$  in folgender Form geschrieben werden

$$S(\omega_1, \omega_2, t_m) = P(\omega_2, t_m | \omega_1) W(\omega_1) \quad (4.5)$$

Zur Demonstration der Methode ist die zweizählige Umlagerungsbewegung von Dimethylsulfon (siehe Abbildung (4.20)) geeignet. Aufgrund der schnellen Methylrotation bei  $T=314\text{K}$  verschwindet der Asymmetrieparameter der gemittelten EFG's. Aus den 1D Quadrupolspektren erhält man  $\bar{\delta}_Q = 2\pi \cdot 43.0\text{kHz}$ . Durch die zweizählige Umlagerung des Moleküls, die durch einen stochastischen Prozess beschrieben werden kann (siehe Abschnitt (C.1.3)), wird die Hauptachse der gemittelten EFG's um  $103^\circ$  gekippt. Da für die effektiven EFG's  $\eta = 0$  gilt, können die Resonanzfrequenzen aus Gleichung (2.15) berechnet werden. Die Winkel  $\beta_{HM}$  und  $\gamma_{HM}$  ergeben sich aus der Molekülgeometrie. Das simulierte Endzustandsaustauschspektrum ist in Abbildung (4.9) gezeigt. Es wurde vorausgesetzt, dass  $P(\omega_2, t_m \rightarrow \infty | \omega_1) = 1/2$  gilt. Das Pulvermittel wurde durch Auswürfeln der Winkel  $A_{ML}$  und  $B_{ML}$  gebildet. Neben der Simulation ist das experimentelle 2D DMS Spektrum<sup>4</sup> dargestellt.

Reorientierungen um einen festen Winkel unter der Bedingung  $\eta = 0$  führen im Austauschspektrum einer Pulverprobe zu charakteristischen elliptischen Intensitätsmustern. Diese Ellipsen sind durch die Abhängigkeit der Hauptachsen a,b vom Reorientierungswinkel  $\beta$  gekennzeichnet [Schmidt-Rohr und Spiess, 1994, S. 243]:

$$a = \left| \frac{3}{4} \delta \sqrt{2} \cos \beta \right|; \quad b = \left| \frac{3}{4} \delta \sqrt{2} \sin \beta \right|; \quad |\tan \beta| = \frac{b}{a} \quad (4.6)$$

Im Fall der Bewegung der DMS-Moleküle gilt  $\beta = 103^\circ$ . Die sich daraus ergebenden Ellipsen sind in Abbildung (4.9) in der Höendarstellung des experimentellen und simulierten DMS-Spektrums mit roten unterbrochenen Linien eingetragen. Weisen die Hauptachsen eines symmetrischen EFG's durch die Bewegung nur in wenige unterschiedliche Richtungen, kann man die Reorientierungswinkel (Winkel zwischen den EFG-Hauptachsen) mit Hilfe eines 2D Spektrums und Gleichung (4.6) ermitteln.

<sup>4</sup>Eine fehlerhafte Einstellung von  $t'_s$  (siehe Pulsfolge in Abbildung (D.4)) führt im experimentellen DMS Austauschspektrum zu Intensitäten, parallel zu den Frequenzachsen [Schaefer u. a., 1995]. Für das Carboranspektrum wurde  $t'_s$  anhand der Bedingung, dass das Alignment-Signal für  $t_1 = 0$  verschwinden muss, korrekt gesetzt.

Für die Bewegung der Carboran Moleküle könnte man eine symmetrieangepasste Bewegung erwarten, zum Beispiel einen zweizähligen Sprung um die  $C_2$ -Symmetrieachse, oder eine Bewegung um eine fünfzählige Ikosaedersymmetrieachse. Nimmt man an, dass die C-D Bindungsachse axial zum Ikosaederzentrum ausgerichtet ist, gibt es nur einen effektiven Reorientierungswinkel  $\beta \sim 63.43^\circ$ , der sich im 2D Spektrum durch eine entsprechende Ellipse bemerkbar machen sollte. Dies lässt sich folgendermaßen begründen. Durch eine Reorientierung des Ikosaeders gemäß seiner Symmetrieelemente ( $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_5$ ) kann sich eine Eckposition auf vier unterschiedliche Arten verändern. Sie kann sich zum einen gar nicht verändern (nur bei der  $C_5$ -Bewegung möglich), in eine Nächste-Nachbarposition mit einem Reorientierungswinkel  $\beta^{\text{NN}} = 2 \arctan(\sqrt{(3+\sqrt{5})/(7+3\sqrt{5})}) \simeq 63.43^\circ$  überwechseln, in eine Übernächste-Nachbarposition mit  $\beta^{\text{ÜN}} = 180^\circ - \beta^{\text{NN}}$  springen, oder schließlich in die inverse Position ( $\beta = 180^\circ$  nur bei  $C_2$ ) übergehen.

In der Höhendarstellung des experimentellen 2D Spektrums von ortho-Carboran<sup>5</sup> sind die dem Reorientierungswinkel  $\beta \sim 63.43^\circ$  entsprechenden Ellipsen durch die roten unterbrochenen Linien dargestellt. Das experimentelle Spektrum scheint diese elliptischen Intensitäten aufzuweisen, wobei diese den äußeren Rand des Spektrums zu bilden scheinen. Damit wären der größte in ortho-Carboran auftretende Reorientierungswinkel durch die Ikosaedersymmetriebewegung bestimmt. Das Spektrum scheint im Vergleich zu demjenigen von DMS eine größere Intensität innerhalb der Ellipsen zu besitzen, die auf eine zusätzliche kleinwinkligere Reorientierung hinweist.

**Zusammenfassend** kann man das Austauschspektrum von ortho-Carboran als Indiz für eine Reorientierung um eine quasi-Ikosaedersymmetrieachse mit zusätzlichen kleinwinkligeren Reorientierungen interpretieren.

---

<sup>5</sup>Die im Vergleich zu DMS viel geringere Auflösung des Spektrums folgt aus dem um einen Faktor 10 kleineren Signal, der kürzeren  $T_2$ -Relaxation, der größeren  $T_1$  Zeit und der damit verbundenen längeren Reequilibrierungszeit und kleineren Akkumulationszahlen.

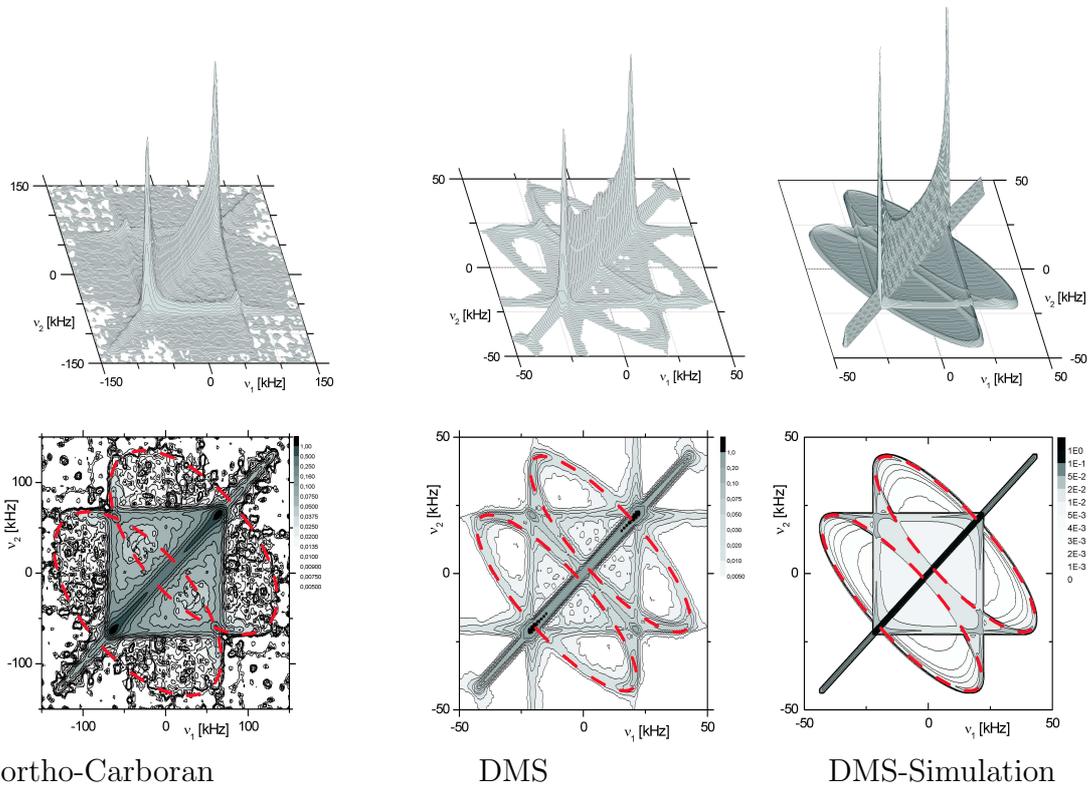


Abbildung 4.9: Experimentelle Pulver Austauschpektren von ortho-Carboran und Dimethylsulfon (DMS) und die Simulation eines Endzustandaustauschspektrums für einen Reorientierungswinkel  $\beta = 106.0^\circ$ .

Parameter:

ortho-Carboran:  $T = 172\text{K}$ ;  $t_m = 1\text{ms}$ ;  $t_s = 29.8\mu\text{s}$ ;  $t_\pi = 5.6\mu\text{s}$ ;  $t_{\text{reeq}} = 7\text{s}$

Gauß Apodisation:  $\sigma = 100\mu\text{s}$ ; symmetrisiert;

$f_1 : 0 - 1023\mu\text{s}$ ,  $\Delta f_1 : 1\mu\text{s}$ , Nullerweiterung bis  $2046\mu\text{s}$ ;

$f_2 : 0 - 127\mu\text{s}$ ,  $\Delta f_2 : 2\mu\text{s}$ , Nullerweiterung bis  $508\mu\text{s}$ ;

Rote Linien: Ellipsen berechnet mit  $\beta = 63.43^\circ$ ;

$\delta_Q = 2\pi \cdot 135.0\text{kHz}$ .

DMS:  $T = 314.4\text{K}$ ;  $t_m = 3\text{ms}$ ;  $t_s = 29.8\mu\text{s}$ ;  $t_\pi = 4.3\mu\text{s}$ ;  $t_{\text{reeq}} = 0.1\text{s}$

Gauß Apodisation:  $\sigma = 150\mu\text{s}$ ; symmetrisiert;

$f_1 : 0 - 2046\mu\text{s}$ ,  $\Delta f_1 : 2\mu\text{s}$ , Nullerweiterung bis  $4092\mu\text{s}$ ;

$f_2 : 0 - 508\mu\text{s}$ ,  $\Delta f_2 : 4\mu\text{s}$ , Nullerweiterung bis  $1016\mu\text{s}$ ;

Rote Linien: Ellipsen berechnet mit  $\beta = 106.0^\circ$ ;

$\delta_Q = 2\pi \cdot 43.0\text{kHz}$ .

## 4.4 Spinrelaxationen

Die molekulare Dynamik lässt sich durch ihren Einfluss auf die Spinrelaxation untersuchen. Einen Überblick über die  $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxation in ortho- und meta-Carboran im Temperaturbereich zwischen 150K und 300K gibt Abbildung (4.10). Die kristallinen Phasenübergänge zeichnen sich meist deutlich durch eine Unstetigkeit der  $T_1$ -Relaxation ab. Dies wird zum einen von der Art der Änderung der Beweglichkeit beeinflusst, zum anderen von der Nähe der Reorientierungsraten zur Larmorfrequenz (hier  $\nu_L \sim 40.2\text{MHz}$ ).

Nachdem die  $T_2$ -Relaxation qualitativ besprochen wird, findet die Diskussion der  $T_1$ -Relaxation zunächst im Verlauf einer Temperatursenkung ausgehend von etwa 300K statt. Bei ortho-Carboran ist die  $T_1$ -Relaxation bei Temperaturen unterhalb von 220 Kelvin von der Temperaturvorgeschichte abhängig. Dies wird am Ende dieses Kapitels diskutiert.

**Die  $T_2$ -Relaxation** hat für meta- und für ortho-Carboran ihr Minimum<sup>6</sup> bei etwa 200K in der orthorhombischen Phase. Dies entspricht molekularen Reorientierungsraten im Bereich der Quadrupolkopplung, die etwa  $\delta_Q \sim 2\pi 135\text{kHz}$  beträgt. In diesem Bereich findet auch die spektrale Linienformänderung (siehe Abschnitt (4.2)) statt, so dass Solid-Echo Spektren und  $T_2$ -Relaxation wie erwartet zueinander kompatibel sind. Das  $T_2$ -Minimum hat in meta-Carboran steilere Flanken und bewirkt ein ausgeprägteres 'Messloch', als es für ortho-Carboran der Fall ist. Dies weist darauf hin, dass in meta-Carboran im Vergleich zu ortho-Carboran eine kleinere Verteilung der Reorientierungszeiten existiert. Eine Erklärung durch unterschiedliche Energiebarrieren ist aufgrund der gemeinsamen  $T_1$ -Minimum Temperatur unwahrscheinlich, aber nicht ganz ausgeschlossen.

### Die $T_1$ -Relaxation der Carborane im Verlauf einer Abkühlung.

**Der  $\text{I}_o \leftrightarrow \text{II}_o$  Phasenübergang** findet nach [Reynhardt und Froneman, 1991] in ortho-Carboran bei 295K statt, während er bei meta-Carboran ausbleibt (siehe Abschnitt (3.2)). Um den Einfluss dieses kristallinen Übergangs auf die  $T_1$ -Relaxation zu ermitteln, wurde  $T_1$  durch eine 'Inversion-recovery' Pulsfolge bei kleinen Temperaturschritten in der Nähe des Phasenübergangs gemessen, der hier bei 285K stattfand<sup>7</sup>. In Abbildung (4.11) ist die  $T_1$ -Relaxationszeit über der inversen Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Energiebarriere von 1750K

---

<sup>6</sup>Relaxationen unter etwa zehn Mikrosekunden sind mit der hier angewendeten Festkörper-NMR-Methode nicht messbar. Die  $T_2$ -Relaxationszeiten sind im Minimum viel kleiner als diese untere Messgrenze. Dies wirkt sich als sogenanntes 'Messloch' aus.

<sup>7</sup>Unterhalb des Phasenübergangs wurde die Magnetisierung nicht mehr vollständig invertiert. Dies macht sich in Anpassungen mit gestreckt exponentiellen Funktionen durch einen erhöhten Streckungsparameter bemerkbar (siehe Tabelle (E.3)).

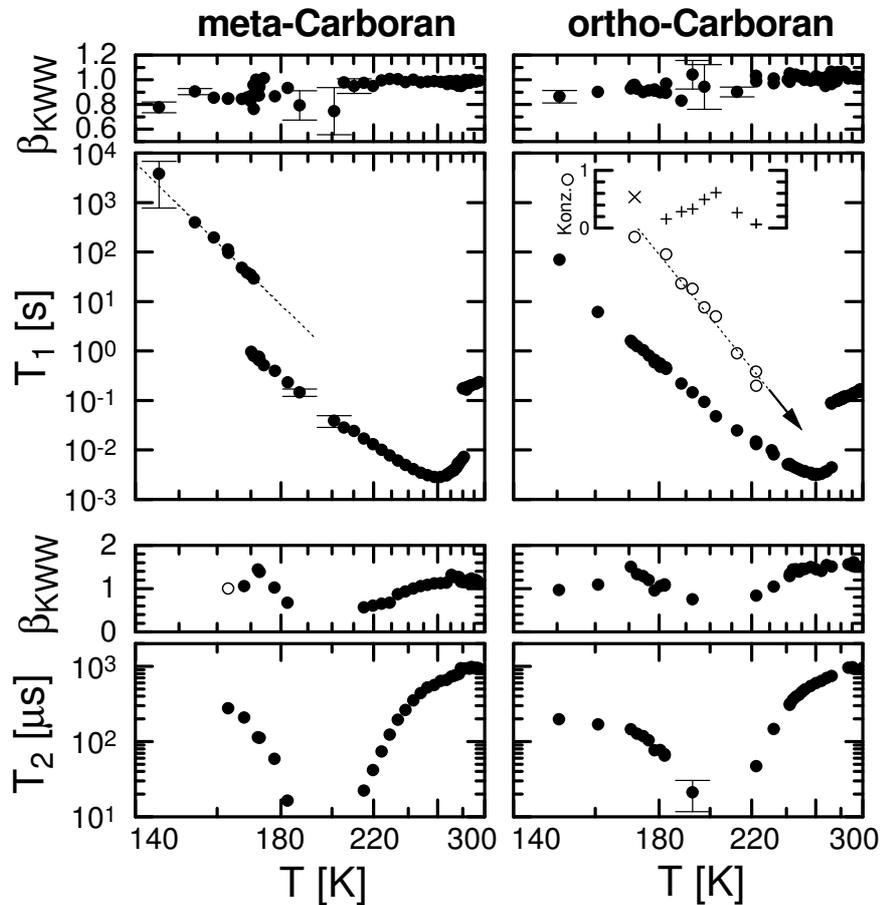


Abbildung 4.10: Parameter von KWW Anpassungen der  $^2\text{H}$   $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxation für ortho- und meta-Carboran bei  $\nu_L = 40.19\text{MHz}$ . Die Temperaturachsen haben reziproke Teilung.

Ortho-Carboran weist eine langsame Relaxation auf (offene Kreise, exponentielle Anpassung). Diese ist erst nach ausreichender vorausgehender Kühlung sichtbar. Der Einschub zeigt den Anteil des langsamen Prozesses. Das Kreuz-Symbol kennzeichnet eine Messung, bei der nach einer raschen Kühlung von Raumtemperatur auf  $T=172\text{K}$ , eine Wartezeit von 15 Tagen folgte (siehe Abbildung (4.13)). Die  $+$  wurden mit einer langsamen Temperatursteigerung von  $6.5\text{K/Tag}$  (durch den Pfeil angedeutet) gemessen mit vorangehender rascher Kühlung von Raumtemperatur auf  $150\text{K}$  und eintägiger Temperierung. Die effektive Energiebarriere dieses Prozesses in der Phase  $\text{IV}_o$  beträgt  $E_B^{\text{eff}}|_{(T_1\text{lang})} = 5250\text{K}$ . Die durch eine unterbrochene Linie angezeigte effektive Energiebarriere in der Phase  $\text{III}_m$  von meta-Carboran beträgt  $4160\text{K}$ .

Parameter: Siehe im Anhang E die Tabellen E.2, E.3, E.4 und E.5.

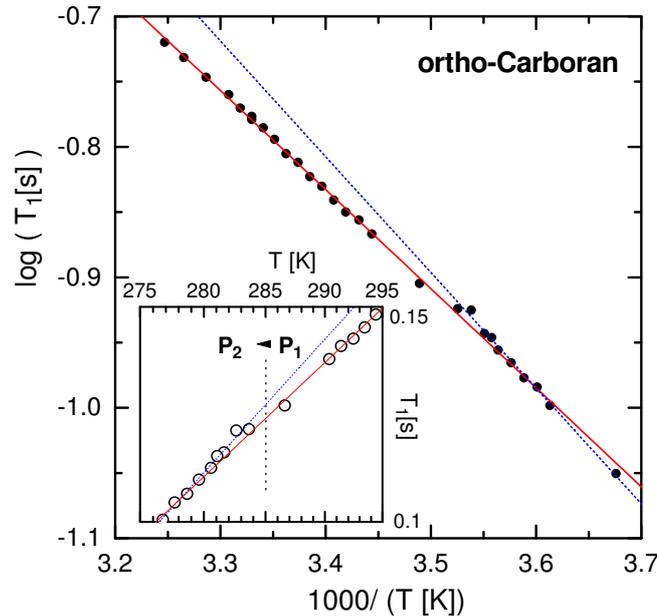


Abbildung 4.11:  $^2\text{H}$   $T_1$ -Relaxation von ortho-Carboran- $d_2$ , gemessen mit der Inversion Recovery Methode. Der strukturelle Phasenübergang  $\text{I}_o \rightarrow \text{II}_o$  von ortho-Carboran bei  $T=285\text{K}$  bewirkt eine geringe Erhöhung der Energiebarriere von 1750K auf 2050K, die über die Steigungen der dargestellten Geraden ermittelt wurden.

Parameter: Aufgetragen sind hier die in Tabelle E.3 angegebenen Parameter  $T_{1\text{IR}}^{\text{exp}}$  von exponentiellen Anpassungen der Magnetisierungsrelaxation.

auf 2050K leicht erhöht wird (siehe Tabelle (3.3)). Dennoch bleibt die Dynamik wesentlich schneller als die hier verwendete Larmorfrequenz von 40.2MHz. Das durch diesen Phasenübergang die Gitterparameter nur wenig geändert werden (siehe Tabelle (3.2)) scheint kompatibel zu dessen geringem Einfluss sowohl auf die Dynamik, als auch auf die Bewegungsgeometrie, denn die Solid-Echo Spektren zeigen weiterhin eine quasi-isotrope Linie.

**Der  $\text{I}_m \rightarrow \text{II}_m$  ( $T=277\text{K}$ ) und  $\text{II}_o \rightarrow \text{III}_o$  ( $T=270\text{K}$ ) Phasenübergang** in die orthorhombische Phase verursacht eine große Änderung der Gitterparameter. Dies wirkt sich deutlich auf die molekulare Reorientierung aus. Die Relaxationsrate wird durch diesen Phasenübergang auf die Größenordnung der Larmorfrequenz reduziert. Das  $T_1$ -Minimum wird bereits kurz unterhalb dieses Phasenübergangs bei  $T=260\text{K}$  erreicht. Die Solid-Echo Spektren zeigen, dass die Reorientierungsgeometrie der Carboran-Moleküle in der orthorhombischen Phase anisotrop ist. Die  $T_1$ -Relaxation bestimmt sich aus der Reorientierungskorrelationsfunktion (siehe Gleichung (2.24)) und ist damit von der Bewegungsgeometrie

abhängig. Ein Modell der anisotropen Carboran-Bewegung als zweifache Konusbewegung wurde im Abschnitt (4.2) vorgeschlagen. Für eine Sprungbewegung zwischen drei äquivalenten Nächste-Nachbarplätzen auf einem Konus mit einem halben Öffnungswinkel  $\beta$  gilt Gleichung (2.37). Die Bewegung der Carborane ist damit aber noch nicht ausreichend berücksichtigt. Im nächsten Abschnitt (4.5) wird ein weiterer experimenteller Hinweis diskutiert, um das Zwei-Konusmodell zu verfeinern. In Kapitel (5.3.5) wird das daraus resultierende sogenannte Kipp-Sprung-Modell in Bezug auf die Spin-Gitter-Relaxation diskutiert.

**Eine isotrope Reorientierung** wird oft angenommen, falls nur wenig über die Bewegungsgeometrie bekannt ist. Im Folgenden soll unter dieser Voraussetzung die  $T_1$ -Relaxation in der orthorhombischen Phase besprochen werden.

Für eine isotrope Bewegung gilt für die  $T_1$ -Relaxation bei Quadrupolwechselwirkung Gleichung (2.39). In Abbildung (4.12) sind Anpassungen der  $T_1$ -Relaxation von ortho- und meta-Carboran durch diese Beziehung gezeigt. Es wurde sowohl die Spektraldichte gemäß einer einzigen Reorientierungskorrelationszeit verwendet (BPP, siehe Gleichung (2.40)), als auch diejenige von Cole-Davidson verteilten Korrelationszeiten (CD, siehe Tabelle (2.2)). Das Temperaturverhalten der Relaxation wurde als thermisch aktiviert angenommen (siehe Gleichung (1.10)). Falls die Reorientierungskorrelationszeit wesentlich kürzer als die inverse Larmorfrequenz ist ( $\omega_L\tau \rightarrow 0$ ), gilt

$$J_{BPP}(\omega, \tau) \simeq \tau \Big|_{\omega\tau \rightarrow 0} \quad J_{CD}(\omega, \tau) \simeq \beta\tau \Big|_{\omega\tau \rightarrow 0} \quad (4.7)$$

Aus diesem Hochtemperaturverhalten kann in beiden Fällen die Energiebarriere aus Gleichung (1.10) durch eine Arrhenius-Auftragung der  $T_1$ -Relaxation gewonnen werden. Im Tieftemperaturlimit ( $\omega\tau \rightarrow \infty$ ) gehen die Spektraldichten in folgende Form über

$$J_{BPP}(\omega, \tau) \simeq \frac{1}{\omega^2} \frac{1}{\tau} \Big|_{\omega\tau \rightarrow \infty} \quad J_{CD}(\omega, \tau) \simeq \frac{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{\omega^{\beta+1}} \frac{1}{\tau^\beta} \Big|_{\omega\tau \rightarrow \infty} \quad (4.8)$$

Es wird deutlich, dass im Fall der CD-Verteilung die Steigung im Tieftemperaturlimit einer Arrheniusauftragung der  $T_1$ -Relaxation gleich der mit dem Breitenparameter multiplizierten Energiebarriere ist.

Nur in meta-Carboran ist es wegen der etwas höheren Phasenübergangstemperatur möglich, beide Flanken der  $T_1$ -Relaxation anzupassen. Die BPP-Anpassung der Hochtemperaturflanke ergibt für meta-Carboran in der Phase  $\text{II}_m$  eine Energiebarriere von 5570K. Beachtenswert ist die geringe Anklopfzeit (siehe Abbildung (4.12)). Das Verhältnis der Energiebarrieren beträgt 0.56 und würde dem CD-Breitenparameter entsprechen, wenn dieser über der Temperatur konstant wäre. Die CD-Anpassung der  $T_1$ -Relaxation des gesamten Temperaturbereichs der orthorhombischen Phase von meta-Carboran führt auf eine höhere

Energiebarriere, einen etwas kleineren Breitenparameter und eine noch weitaus kürzere Anklopffzeit. Die CD-Anpassung des Bereichs in der Nähe des  $T_1$ -Minimums ergibt einen Breitenparameter der mit 0.43 noch wesentlich niedriger ist als der aus der dielektrischen Spektroskopie bestimmte CD-Breitenparameter (siehe Abbildung (3.2)). Dieser beträgt bei  $T=260\text{K}$  für meta-Carboran 0.7 und für ortho-Carboran 0.75. Auch für ortho-Carboran ergibt die CD-Auswertung der  $T_1$ -Relaxation einen viel geringeren Breitenparameter als derjenige der dielektrischen Spektroskopie. Auch hier ist die Anklopffzeit  $\tau_0$  viel geringer als die für Molekülreorientierungen typischen  $10^{-12}\text{s}$ . Dass  $T_1$  im Minimum bei ortho-Carboran mit 3.5ms etwas länger ist als die von meta-Carboran (3.0ms), könnte auf eine breitere Verteilung von Reorientierungskorrelationszeiten hindeuten.

Ortho-Carboran scheint eine Zunahme der Steigung im Tieftemperaturlimites der  $T_1$ -Relaxation aufzuweisen, die in meta-Carboran nicht so deutlich in Erscheinung tritt. Dies zeigt sich daran, dass sich der Tieftemperaturast nicht durch eine einzige Barriere beschreiben lässt, was man an den zwei unterschiedlichen Steigungen der BPP-Anpassung in Abbildung (4.12) erkennt. Eine durch die Vogel-Fulcher Funktion (siehe Gleichung (1.11)) beschriebene Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten würde einen solchen Effekt bewirken. Dass dieser im Vergleich zu unterkühlten Flüssigkeiten eher gering ist, entspricht der niedrigen Fragilität des ortho-Carborans. Allerdings müsste zunächst die Temperaturabhängigkeit des Breitenparameters berücksichtigt werden.

Insgesamt ist es möglich, für die Temperaturen der Relaxationsminima die dortigen mittleren Reorientierungskorrelationszeiten abzuschätzen. Die gute Übereinstimmung der aus der CD-Anpassung der ortho-Carboran  $T_1$ -Relaxation berechneten Rotationskorrelationszeiten mit den experimentellen Korrelationszeiten der Stimulierten-Echomethode (siehe Abbildung (4.14)), erscheint angesichts der falschen Isotropievoraussetzung erstaunlich. Aus dem Vergleich der  $T_1$ -Relaxationszeiten im Minimum ist zu erkennen, dass in ortho-Carboran eine größere Relaxationszeitenverteilung vorliegt als in meta-Carboran.

**Der  $\text{II}_m \leftrightarrow \text{III}_m$  Phasenübergang** bewirkt eine weitere drastische Verlangsamung der molekularen Dynamik. Dies wird am sprunghaften Anstieg der  $T_1$ -Relaxationszeit im Tieftemperaturbereich deutlich. Die Erhöhung der effektiven Energiebarriere von 3150K in Phase  $\text{II}_m$  auf 4160K in Phase  $\text{III}_m$  deutet darauf hin, dass durch den Phasenübergang die Energiebarriere für die Molekülreorientierung vergrößert wird.

Es wird angenommen, dass die Phase  $\text{III}_m$  orientierungsgeordnet ist<sup>8</sup>. Falls die dielektrischen Spektren von meta-Carboran in der Phase  $\text{III}_m$  keine Anteile von Orientierungspolarisation mehr aufweisen [Brand, 2000], kann das zum einen bedeuten, dass keine Reorientierung mehr stattfindet, oder dass die geord-

<sup>8</sup>[Leites, 1992] schließt die Orientierungsordnung der Phase  $\text{III}_m$  aus der Ramanspektroskopie. [Westrum und Henriquez, 1976] leiten diese aus DSC Messungen ab.

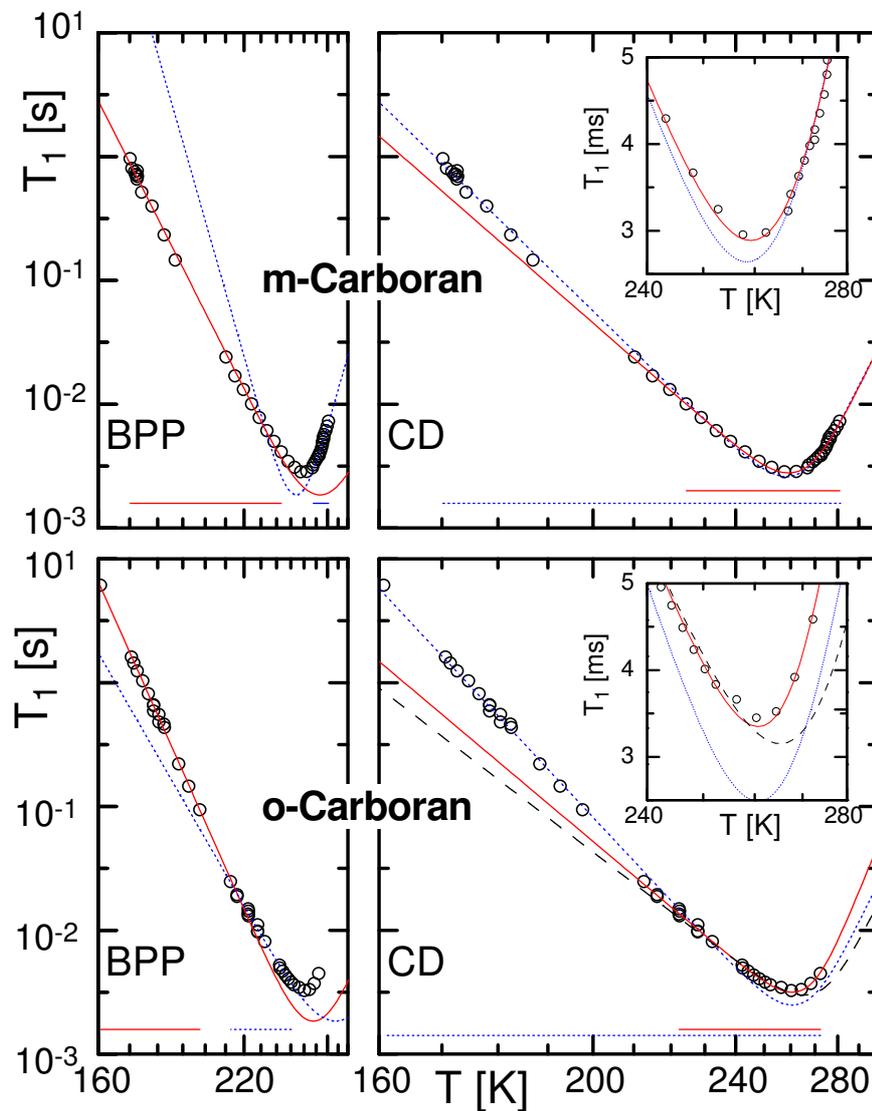


Abbildung 4.12: Deuteronen  $T_1$ -Relaxation in ortho- und meta-Carboran. Gezeigt sind Anpassungen unter Annahme einer isotropen Bewegung mit thermisch aktivierter Korrelationszeit ohne Verteilung (BPP) und mit einer Cole Davidson Verteilung (CD). Die jeweiligen Anpassintervalle sind angegeben.

Parameter der Anpassungen:

meta-Carboran:	BPP	CD
Blaue gestrichelte Linie:	$\tau_0 = 7.35 \cdot 10^{-19} \text{ s}; E_B = 5570 \text{ K}$	$\tau_0 = 8.57 \cdot 10^{-20} \text{ s}; E_B = 6382 \text{ K}; \beta_{CD} = 0.49$
Rote durchgezogene Linie:	$\tau_0 = 2.44 \cdot 10^{-14} \text{ s}; E_B = 3147 \text{ K}$	$\tau_0 = 7.53 \cdot 10^{-20} \text{ s}; E_B = 6463 \text{ K}; \beta_{CD} = 0.43$
ortho-Carboran:	BPP	CD
Blaue gestrichelte Linie:	$\tau_0 = 1.64 \cdot 10^{-13} \text{ s}; E_B = 2766 \text{ K}$	$\tau_0 = 7.27 \cdot 10^{-20} \text{ s}; E_B = 6463 \text{ K}; \beta_{CD} = 0.53$
Rote durchgezogene Linie:	$\tau_0 = 3.80 \cdot 10^{-15} \text{ s}; E_B = 3579 \text{ K}$	$\tau_0 = 6.73 \cdot 10^{-22} \text{ s}; E_B = 7779 \text{ K}; \beta_{CD} = 0.34$
Schwarze unterbrochene Linie:		$\tau_0 = 1.48 \cdot 10^{-19} \text{ s}; E_B = 6463 \text{ K}; \beta_{CD} = 0.38$

nete Orientierungsachse der Moleküle gleich deren Dipolachse ist. Ersteres hätte zur Folge, dass die Spinrelaxation nicht mehr durch die Reorientierungskorrelationsfunktion dominiert ist. In diesem Fall übernehmen Spin-Wechselwirkungen und durch Gitterschwingungen hervorgerufene Fluktuation des EFG die Spin-Relaxation. Phononen bewirken eine quadratische Abhängigkeit der  $T_1$ -Relaxationsraten von der Temperatur  $T_1 \sim T^{-2}$  (siehe [Titze, 2000] und dortige Zitate), bei tiefen Temperaturen geht dies in eine  $T_1 \sim T^{-7}$  Abhängigkeit über. Die lineare Anpassung einer  $\log(T_1[s])$  über  $\log(T[K])$  Auftragung der in Abbildung (4.10) gezeigten  $T_1$ -Relaxationszeiten in der Phase  $\text{III}_m$  ergibt eine Steigung von  $\sim -26$ , weshalb der Phononenbeitrag als führender Effekt für die  $T_1$ -Relaxation ausgeschlossen werden kann. Damit ist gezeigt, dass auch in der Phase  $\text{III}_m$  eine Reorientierungsbewegung der Moleküle stattfindet. Eine fehlende Orientierungspolarisation ließe nur die Dipolachse, also die  $C_2$ -Symmetrieachse von meta-Carboran als Rotationsachse zu.

Würde man auch in der Phase  $\text{III}_m$  noch Orientierungspolarisation messen, wie es sich in den dielektrischen Spektrum bei Frequenzen unter einem Hertz abzeichnen könnte [Brand, 1997], wäre dies ein Hinweis darauf, dass die orientierungsgeordneten Achsen nicht die Dipolachsen sind. So könnten etwa die  $C_3$ -Symmetrieachsen geordnet sein, wobei eine Reorientierungsbewegung der Moleküle um diese Achsen noch eine Orientierungspolarisation hervorrufen würde. Dies wäre mit dem hier vorgestellten Modell der Reorientierungsgeometrie (Kipp-Sprung-Modell) vereinbar.

### Die $T_1$ -Relaxation von ortho-Carboran im Verlauf der Temperaturerhöhung.

Falls die Temperatur des ortho-Carborans unter etwa  $T \sim 175\text{K}$  gesenkt wird, beobachtet man zunächst eine fast exponentielle  $T_1$ -Relaxation und nach einer gewissen Zeit eine zweifache Relaxation mit deutlich verschiedenen Relaxationszeiten. Dies wird vermutlich durch den von [Leites, 1992] für  $T=167\text{K}$  (siehe Abbildung (3.3)) beschriebenen, sehr langsamen Phasenübergang in die Phase  $\text{IV}_o$ <sup>9</sup> hervorgerufen. In Abbildung (4.4) ist diese zeitliche Umwandlung angedeutet. Wird die Temperatur nach der Umwandlung wieder erhöht, bleibt die Zweifachrelaxation bis etwa  $T=220\text{K}$  bestehen. Dies entspricht der von [Reynhardt und Froneman, 1991] angegebenen Phasenübergangstemperatur von  $T=217\text{K}$  (siehe Tabelle (3.2)). Abbildung (4.13) zeigt Magnetisierungskurven der  $T_1$ -Relaxation nach einem Sättigungskamm für zwei Temperaturen (172K und 211K), wodurch diese Abhängigkeit von der Vorgeschichte verdeutlicht wird. Im Bereich des  $T_2$ -Minimums ist die Signalintensität reduziert, was zu einer stärkeren Streuung der Einzelmessungen führt. Der Anteil der langsameren Relaxation an der Gesamtre-

<sup>9</sup>Von [Leites, 1992] wurde die unterkühlte orthorhombische Phase als Phase  $\text{II}_a$  bezeichnet. Die stabile Phase in die sich die unterkühlte Phase nach einer gewissen Wartezeit umwandelt wurde  $\text{III}$  genannt.

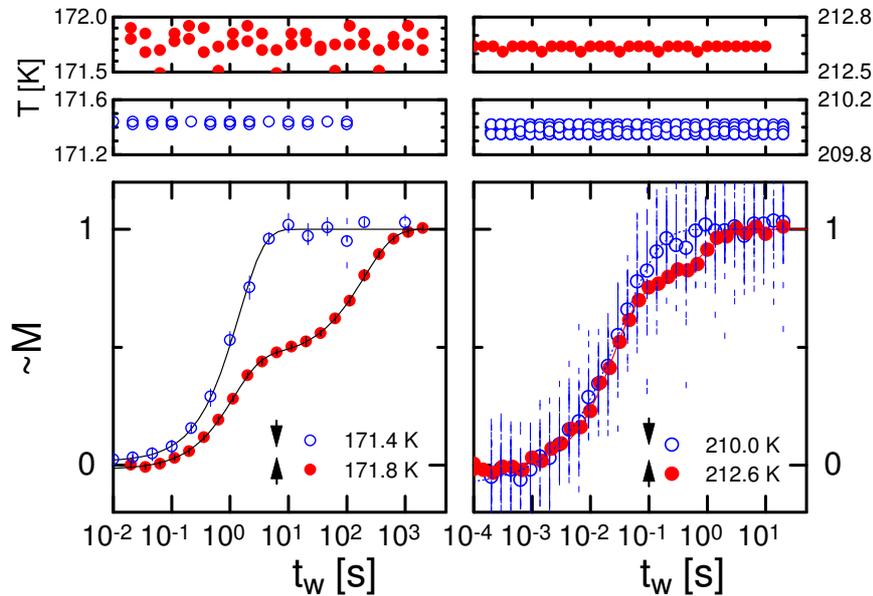


Abbildung 4.13: Vergleich der longitudinalen Magnetisierungsrelaxation nach einer Sättigungspulsfolge von ortho-Carboran zwischen Kühlmessung (Abkühlung von Raumtemperatur, blaue Symbole) und Heizmessung (Erwärmung ab etwa 150K, rote Symbole) für die Temperaturen 172K (linke Graphen) und 211K. Die Daten wurden auf den jeweiligen Anpasswert für  $t_w \rightarrow \infty$  normiert. Die vertikalen Striche sind die (normierten) Resultate einer einzelnen Phasensequenz. Die starke Streuung resultiert aus der Nähe zum  $T_2$ -Minimum und dem damit verbundenen geringen Signal. Das Temperaturverhalten während der jeweiligen Messung ist durch entsprechende Farben in den oberen Graphen aufgetragen.

Parameter: (siehe auch Tabellen E.3 und E.4)

Heizmessung					Kühlmessung		
T [K]	$T_{1,B}^{\text{exp}}$ [s]	$T_{1,A}^{\text{kww}}$ [s]	$\beta_A$	$x_A$	T [K]	$T_1^{\text{kww}}$ [s]	$\beta$
171.8	200.568	1.1426	0.96	0.54	171.40	1.4468	0.95
212.64	0.95490	0.0256	0.90	0.25	210.00	0.0360	0.68

(Bemerkung: Zeitliche Abfolge der Messwerte bei  $T = 171.4\text{K}$  und  $t_w = 100\text{s}$ : 484, 428, 523.  
Es fand demnach während der Messung kein Phasenübergang statt.)

laxation ist im Einschub von Abbildung (4.10) aufgetragen. Dieser Anteil hängt stark von der Vorgeschichte ab. Die verschiedenen Symbole im Einschub gehören zu unterschiedlichen Vorgeschichten, die im Text der Abbildung angegeben sind. Selbst nach einer Wartezeit von fünfzehn Tagen, in der sich der langsame Anteil stärker herausgebildet hat, bleibt der zweistufige Charakter der  $T_1$ -Relaxation erhalten (siehe Abbildung (4.4 d)). Teil e dieser Abbildung scheint darauf hinzuweisen, dass dies die  $T_1$ -Relaxation in der Phase  $\text{IV}_o$  darstellt, da während der letzten drei Tage der Messung keine Änderung mehr stattfand. Falls dies der Fall ist, müsste es zwei sehr unterschiedliche Deuteronenplätze geben, die etwa mit gleicher Häufigkeit besetzt sind. An einem Deuteronenort gibt es eine wesentlich geringere Fluktuation des EFG, als es an dem anderen der Fall ist<sup>10</sup>. Es ist nicht auszuschließen, dass der zweistufige Zerfall Ausdruck einer unvollständigen Phasenumwandlung ist. Die effektive Energiebarriere des langsamen Prozesses beträgt 5250K und ist über 1000K größer als diejenige der vermutlichen  $C_2$ - oder  $C_3$ -Bewegung in der Phase  $\text{III}_m$  des meta-Carborans.

**Zusammenfassend** lässt sich folgendes aus der  $T_1$ -Relaxation der Carborane ableiten. Die Phasenübergänge der Carborane können über die  $T_1$ -Relaxation detektiert werden. In der orthorhombischen Phase scheint meta-Carboran im Vergleich zu dem ortho-Isomer eine etwas schmalere Verteilung der Reorientierungskorrelationszeiten zu besitzen. Zur genaueren Auswertung der  $T_1$ -Relaxation ist es nötig die Anisotropie der Bewegung zu berücksichtigen. Ein Versuch, die  $T_1$ -Relaxation dennoch über eine isotrope Bewegung zu beschreiben, führte im Vergleich mit den dielektrischen Werten zu viel geringeren Breitenparametern der Verteilung und zu sehr niedrigen Anklopzeiten. In der Phase  $\text{III}_m$  findet trotz der Orientierungsordnung eine Reorientierung der meta-Carboran Moleküle statt.

---

<sup>10</sup>Unter der Annahme, dass die ortho-Carboran- $d_2$  Moleküle um zufällig ausgewählte  $C_2$ -Achsen reorientieren, befinden sich im Mittel ein Drittel der Deuteronen  $((2 \cdot 2/30 + 1 \cdot 16/30)/2)$  auf Positionen senkrecht zu dieser Achse. Durch die zweizählige Bewegung werden diese Deuteronen auf ihre inverse Position überführt wodurch keine Änderung des EFG bewirkt wird. Dadurch erhalten diese Deuteronen eine lange  $T_1$ -Relaxation. Dass die langsame Relaxation einen Anteil von 0.46 an der Gesamtamplitude besitzt (siehe Abbildung (4.13)), würde im Rahmen dieser Interpretation eine erhöhte Besetzung dieser Positionen bedeuten. Dagegen spricht, dass die langsame und schnelle Relaxation unterschiedliche effektive Energiebarrieren besitzen.

## 4.5 Zweizeit-Stimulierte-Echoexperimente

Die in diesem Kapitel dargestellten Zweizeit-Stimulierten-Echoexperimente an ortho- und meta-Carboran- $d_2$  ermöglichen einen direkteren Zugang zum molekularen Reorientierungsprozess, als es die zuvor diskutierte Spin-Gitterrelaxation erlaubt<sup>11</sup>. Während für die  $T_1$ -Relaxation nur Bewegungen auf einer Zeitskala der inversen Larmorfrequenz effektiv sind, wird mit der Stimulierten-Echomethode die molekulare Dynamik im Millisekunden- bis Sekundenbereich<sup>12</sup> untersucht.

Zunächst werden die Stimulierten-Echoexperimente in Abhängigkeit von der Temperatur diskutiert. Die dadurch direkt gemessenen Reorientierungskorrelationszeiten werden mit denjenigen verglichen, die aus der  $T_1$ -Relaxation ermittelt werden können. Gerade die Bewegungsgeometrie lässt sich mit der Zweizeit-Stimulierten-Echomethode deutlich besser untersuchen, als es über die  $T_1$ -Relaxation möglich ist. Hierzu werden die Evolutionszeitabhängigkeiten der Korrelationszeit und der Restkorrelation herangezogen.

**Die Dynamik** der molekularen Reorientierungsbewegung der Carborane wurde im vorausgehenden Abschnitt (4.4) über die Spin-Relaxationen charakterisiert. Aus dem  $T_1$ -Minimum, das sich bei etwa  $T = 260\text{K}$  befindet, kann für diese Temperatur qualitativ eine Reorientierungskorrelationszeit von einigen Nanosekunden abgeschätzt<sup>13</sup> werden. Das Minimum der  $T_2$ -Relaxation bei  $T \sim 200\text{K}$  lässt dort auf eine Reorientierungskorrelation im Bereich von Mikrosekunden (Quadrupolkopplung  $\delta_Q = 135\text{kHz}$ ) schließen.

Die Methode der Stimulierten-Echos kann solch kurze Reorientierungszeiten nicht messen (die Korrelation ist bereits während der kleinsten Auflösungszeit des Spektrometers ('Totzeit'  $\sim 10\mu\text{s}$ ) relaxiert). Dass dennoch ein deutliches Echosignal selbst bei Temperaturen über  $200\text{K}$  detektiert werden kann (siehe Abbildung (4.14a)), ist auf die Reorientierungsgeometrie zurückzuführen (siehe unten). Bei Temperaturen unterhalb des  $T_2$ -Minimums ist der Korrelationszerfall der Stimulierten-Echos messbar ( $T < 190\text{K}$ ). In Tabelle (E.6) sind die Parameter von

<sup>11</sup>Die  $T_1$ -Relaxation wird in der Deuteronen-NMR zwar im Wesentlichen durch die Fouriertransformierte der Zweizeitkorrelationsfunktion des elektrischen Feldgradienten (EFG) bestimmt. Sind die Deuteronen an ein Kohlenstoffatom gebunden, wird die Änderung des EFG auch weitgehend durch die Umorientierung dieser Bindungsachse bewirkt. Aber nur die Amplitude der Spektraldichte bei der Larmorfrequenz beeinflusst  $T_1$  (siehe Gleichung (2.21)). Je stärker sich Reorientierungsraten und Larmorfrequenz unterscheiden, desto geringer ist der Einfluss der molekularen Bewegung auf die  $T_1$ -Relaxation. Die 2t-Stimulierten-Echoexperimente hingegen messen direkt die Zweizeitkorrelation (einer Funktion) der Resonanzfrequenz (siehe Gleichung (2.43) und (2.44)), die ebenso durch den EFG und dessen Orientierung bestimmt ist.

<sup>12</sup>Zu kleinen Zeiten ist die Stimulierte-Echomethode begrenzt durch die Spektrometertotzeit, zu großen Zeiten durch die  $T_1$ -Relaxation.

<sup>13</sup>Im Fall der Deuteronen-NMR ist die Reorientierungskorrelationszeit ( $\tau_c$ ) bei der Temperatur des Minimums der  $T_1$ -Relaxation in der Größenordnung der Larmorfrequenz. Für eine isotrope Reorientierung ohne eine Korrelationszeitenverteilung ist das Minimum von Gleichung (2.39) mit (2.40) an der Stelle  $\omega_L\tau_c = 0.6158$ . Aus  $\nu_L = 40.2\text{MHz}$  erhält man  $\tau_c \sim 2\text{ns}$ .

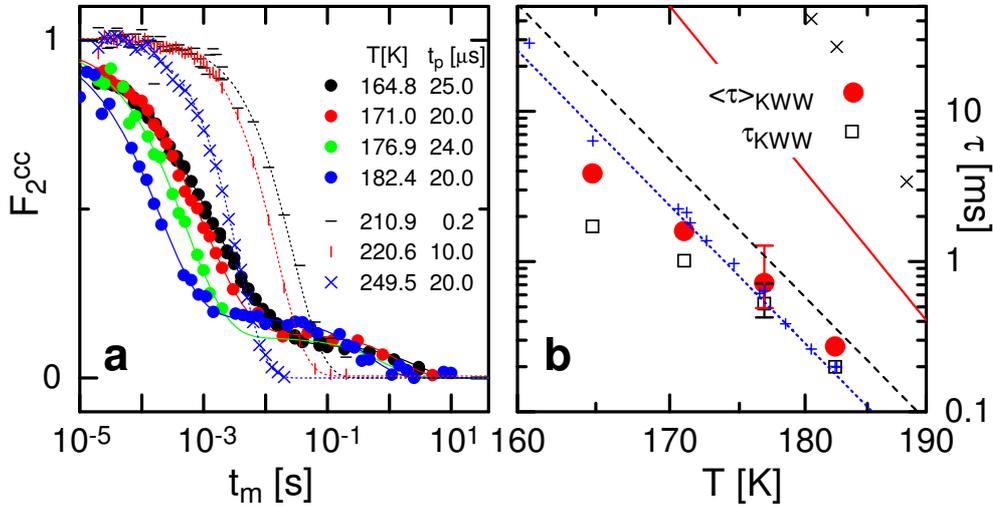


Abbildung 4.14: Zeeman-Messungen ( $F_2^{cc}(t_p, t_m)$ ) an ortho-Carboran bei den in Bild a angegebenen Temperaturen und Evolutionszeiten  $t_p$ .

Bild a zeigt die normierten Messdaten, die für  $T < 200\text{K}$  mit einer Zweifach-KWW-Funktion angepasst wurden. Für die  $T_1$ -Relaxationen wurden Parameter aus  $T_1$ -Messungen verwendet.

Bild b stellt die Korrelationszeit  $\tau_{KWW}$  (Quadrate) und die mittlere Korrelationszeit  $\langle \tau_{KWW} \rangle$  (Kreise) dar, welche durch die in Bild a gezeigten KWW-Anpassungen bestimmt wurden. Da bei  $T = 176\text{K}$  das Plateau nicht gemessen wurde, ist der maximale Fehler angegeben. Hierzu wurde der Plateauwert gleich Null bzw. auf den kleinsten gemessenen Wert festgehalten. Das Kreis-Symbol kennzeichnet den Wert bei variablen Parametern. Die Linien entsprechen einer thermisch aktivierten Temperaturabhängigkeit  $\tau(T)$ , deren Parameter den in Bild (4.12) dargestellten Cole-Davidson Anpassung von  $T_1$  entnommen sind (blaue gestrichelte Linie:  $\tau_0 = 7.27 \cdot 10^{-20}\text{s}$ ,  $E_B = 6463\text{K}$ ; rote durchgezogene Linie:  $\tau_0 = 6.73 \cdot 10^{-22}\text{s}$ ,  $E_B = 7779\text{K}$ ; schwarze unterbrochene Linie:  $\tau_0 = 1.48 \cdot 10^{-19}\text{s}$ ,  $E_B = 6463\text{K}$ ). Durch Festlegung des CD-Breitenparameters wurden die  $T_1$ -Relaxationszeiten anhand der Gleichungen (2.39) und (2.40) in  $\tau$  Werte umgerechnet ( $\delta_Q = 2\pi \cdot 135\text{kHz}$ ; + Symbole:  $\beta_{CD} = 0.53$ , x Symbole:  $\beta_{CD} = 0.38$ ).

Parameter:  $\nu_L = 40.19\text{MHz}$ ,  $t_\pi = 8.0\mu\text{s}$ . Die Parameter der schnellen Relaxation findet man in Tabelle (E.6).

$T_1$ -Parameter:

$T = 164.8\text{K}$ :  $T_1 = 2.78\text{s}$ ,  $\beta = 0.92$ ;  $T = 171.2\text{K}$ :  $T_1 = 1.56\text{s}$ ,  $\beta = 0.93$ ;  $T = 176.9\text{K}$ :  $T_1 = 0.83\text{s}$ ,  $\beta = 0.87$ ;

$T = 182.4\text{K}$ :  $T_1 = 0.45\text{s}$ ,  $\beta = 0.87$ ;

$T = 210.9\text{K}$ :  $T_1 = 27.8\text{ms}$ ,  $\beta = 0.88$ ;  $T = 220.6\text{K}$ :  $T_1 = 15.0\text{ms}$ ,  $\beta = 0.92$ ;  $T = 249.1\text{K}$ :  $T_1 = 3.5\text{ms}$ ,  $\beta = 0.97$ .

gestreckt exponentiellen Anpassungen an Resultate der 2t-Stimulierten-Echoexperimente angegeben. Bei  $T = 182\text{K}$  weist das Zeeman-Experiment eine mittlere Reorientierungskorrelationszeit von etwa  $\langle\tau_c\rangle = \tau_c/\beta^{\text{KWW}}\Gamma(1/\beta^{\text{KWW}}) = 0.3\text{ms}$  auf. Bei  $T = 171\text{K}$  erhält man aus dem Alignment-Experiment  $\langle\tau_c\rangle = 1.6\text{ms}$  (mit einem experimentellen Parameter  $t_p = 0.5\mu\text{s}$ ). Der Temperaturverlauf der Zeeman-Korrelationszeit (bei  $t_p \sim 20\mu\text{s}$ ) ist in Abbildung (4.14b) gezeigt. Zusätzlich sind dort Korrelationszeiten eingetragen, welche aus Anpassungen der  $T_1$ -Relaxation gewonnen wurden (siehe Abbildung (4.12)). Diesen Anpassungen lag ein isotropes Bewegungsmodell mit thermisch aktivierten und Cole-Davidson verteilten Korrelationszeiten zugrunde. Die Korrelationszeiten lassen sich zum einen aus den Anpassparametern des thermisch aktivierten Verhaltens berechnen, zum anderen direkt aus den  $T_1$ -Werten unter Verwendung von  $\beta^{\text{CD}}$ ,  $\delta_Q$  und  $\eta$  (siehe Gleichungen (2.39) und (2.40)). Es zeigt sich, dass die Parameter durch welche die  $T_1$ -Relaxation im Temperaturbereich ( $T < 200\text{K}$ ) angepasst wird, auch die Reorientierungskorrelationszeiten der Stimulierten-Echos wiedergeben (siehe die blaue, gestrichelte Linie und die Plus-Symbole in Abbildung (4.14b)). Allerdings führen gerade diese Parameter im  $T_1$ -Minimum, also dem Bereich der am empfindlichsten von der molekularen Reorientierung beeinflusst wird, zu den größten Abweichungen.

Die Zeeman-Korrelation zeigt, dass die Korrelationszeit  $\tau$  des Stimulierten-Echos und die  $T_1$ -Relaxation sich deutlich voneinander unterscheiden (siehe Abbildung (4.14a)). Dies bedeutet, dass die Spektraldichte im Megahertzbereich (Larmorfrequenz  $\sim 40\text{MHz}$ ) nur eine geringe Amplitude besitzt, falls die langsame durch  $\tau_c$  charakterisierte molekulare Bewegung im Kilohertzbereich stattfindet. Diese deutliche Zeitskalentrennung ist ein starker Hinweis, dass keine Sekundärrelaxation in ortho-Carboran existiert, wie es bereits durch die dielektrischen Spektren nahegelegt wird (siehe Abbildung (3.1)). Unterkühlte Flüssigkeiten hingegen weisen meist einen Wing- oder Johari-Goldstein-Prozess auf. Dementsprechend unterscheiden sich dort  $\tau_c$  und  $T_1$  weitaus weniger. Das Ausbleiben sekundärer Relaxationsprozesse wurde bereits als Charakteristikum von molekular starren plastischen Kristallen vorgeschlagen [Brand u. a., 1999]. Die Streckungsparameter  $\beta^{\text{KWW}}$  der KWW-Anpassungen an die Stimulierten-Echoexperimente werden mit abnehmender Temperatur kleiner (siehe Tabelle (E.6) bei gleichem  $t_p$ ). Dies wird im Allgemeinen über eine Vergrößerung der Verteilungsbreite der Korrelationszeiten bei Senkung der Temperatur gedeutet. Für einen Vergleich mit den aus dielektrischen Spektren resultierenden Verteilungsparametern  $\beta^{\text{CD}}$  (siehe Abbildung (3.2)) müssen die Kohlrauschparameter um-

gerechnet werden<sup>14</sup>. Der aus den Stimulierten-Echos ermittelte Breitenparameter ist etwas kleiner als derjenige der dielektrischen Spektroskopie und nimmt mit sinkender Temperatur stärker ab. Obwohl die beiden Methoden eine andere Korrelationsfunktion detektieren<sup>15</sup>, liegen die Breitenparameter dennoch in der gleichen Größenordnung.

**Die Bewegungsgeometrie** des Reorientierungsprozesses beeinflusst insbesondere die Abhängigkeit der 2t-Stimulierten-Echoexperimente von der Evolutionszeit  $t_p$ . Im Folgenden werden Informationen über die Bewegungsgeometrie der Carborane aus der  $t_p$ -Variation der Korrelationszeit und der Restkorrelation gewonnen.

Je kleiner die elementaren Sprungwinkel sind, umso weniger ändert sich die Resonanzfrequenz  $\omega$ . Dementsprechend größer muss die Evolutionszeit gewählt werden, damit die elementaren Reorientierungssprünge zu einem Korrelationszerfall führen (siehe Gleichung (2.43)). Ist dies der Fall, nimmt die Korrelationszeit ihr Minimum als Sprungwinkelkorrelationszeit an. Die Korrelationszeiten der 2t-Stimulierten-Echoexperimente sind bei ortho-Carboran weniger von der Evolutionszeit abhängig, als etwa bei den unterkühlten Flüssigkeiten<sup>16</sup>. Diese geringe Evolutionszeitenabhängigkeit kann als Anzeichen für eine Reorientierungsgeometrie gedeutet werden, bei der Sprungwinkel überwiegen, die wesentlich größer sind als die meist nur wenige Grad betragenden der unterkühlten Flüssigkeiten. Unter Voraussetzung eines isotropen Bewegungsprozesses mit ei-

<sup>14</sup>[Lindsey und Patterson, 1980] geben folgende Beziehung zwischen  $\beta^{\text{KWW}}$  und  $\beta^{\text{CD}}$  an:

$$\beta^{\text{KWW}} = \begin{cases} 0.970\beta^{\text{CD}} + 0.144 & : 0.2 \leq \beta^{\text{CD}} \leq 0.6 \\ 0.683\beta^{\text{CD}} + 0.316 & : 0.6 \leq \beta^{\text{CD}} \leq 1.0 \end{cases} \quad (4.9)$$

Vergleich von  $\beta^{\text{CD}}$  Breitenparametern von dielektrischen Spektren [Schneider u. a., 2000] mit denjenigen von Zeeman-Korrelationen (siehe Tabelle E.6):

T[K]	$\beta_{\text{Dielektrik}}^{\text{CD}}$	T[K]	$\beta_{F_2^{\text{sc}}(t_p \sim 20\mu\text{s})}^{\text{KWW}}$	$\beta_{F_2^{\text{sc}}(t_p \sim 20\mu\text{s})}^{\text{CD}}$
150.0	0.45	164.8	$0.47 \pm 0.05$	0.34
162.9	0.49	171.0	$0.58 \pm 0.05$	0.45
181.0	0.54	176.9	$0.65 \pm 0.13$	0.52
190.2	0.60	182.4	$0.65 \pm 0.05$	0.52

<sup>15</sup>Die Relaxation der Orientierungspolarisation der Dielektrik (DK) ist durch die Autokorrelation von  $P_1(\cos(\theta_{DK}^i))$  gegeben, wobei  $\theta_{DK}^i$  der Winkel zwischen dem  $i$ 'ten elektrischen Dipol und dem äußeren elektrischen Feld ist (siehe z. B. [Böttcher und Bordewijk, 1992, Seite 175]). Diejenige der Stimulierten-Echos (SE) (Alignment im Grenzfall  $t_p \rightarrow 0$ ) ist durch die Autokorrelation von  $P_2(\cos(\theta_{SE}^i))$  gegeben, wobei  $\theta_{SE}^i$  der Winkel zwischen der EFG-Hauptachse am Ort des  $i$ 'ten Deuterons und dem äußeren magnetischen Feld ist.

<sup>16</sup>Während sich der Alignment-Korrelationszeit bei ortho-Carboran ( $T = 171\text{K}$ , siehe Tabelle (E.6)) zwischen  $t_p = 0.5\mu\text{s}$  und  $t_p = 140\mu\text{s}$  um einen Faktor 5 verringert, findet für Glycerin eine Verringerung um einen Faktor 20 statt [Böhmer und Hinze, 1998]. Es ist allerdings für ortho-Carboran nicht auszuschließen, dass der schnellere Zerfall der Zweizeitkorrelation zu größeren Evolutionszeiten auf Reorientierungen während der Evolutionszeit zurückzuführen ist.

nem konstanten Sprungwinkel kann dieser aus Gleichung (2.46) bei Kenntnis der Sprungwinkelkorrelationszeit  $\tau_{SW}$  und Rotationskorrelationszeit  $\tau_c$  berechnet werden. Allerdings können die Grenzwerte über die diese Korrelationszeiten zugänglich sind anhand der hier durchgeführten Messungen für ortho-Carboran nur annähernd bestimmt werden. Zum einen ist  $t_p \rightarrow 0$  experimentell nicht sehr gut erfüllt, zum anderen ist  $\tau(t_p \rightarrow \infty)$  nicht konstant. Aus den in Tabelle (E.6) angegebenen Alignment-Zerfällen bei  $t_p = 0.5\mu\text{s}$  und  $t_p = 140\mu\text{s}$  kann man  $\langle\tau_c\rangle \sim 1.6\text{ms}$  und  $\langle\tau_{SW}\rangle \leq 0.33\text{ms}$  abschätzen. Damit wäre für eine isotrope Bewegung der konstante Sprungwinkel  $\phi \leq 22^\circ$ . Falls Dynamik während der Evolutionszeit zu einer Verringerung der Korrelationszeit führen würde, müsste der Sprungwinkel entsprechend größer abgeschätzt werden. Dies scheint ein Vergleich der Evolutionszeitabhängigkeit der experimentellen Korrelationszeiten von ortho-Carboran mit einem aus der Restkorrelation gewonnenen Bewegungsmodell nahezulegen<sup>17</sup>. Während das Modell bei ansteigendem  $t_p$  schnell zu einer evolutionszeitunabhängigen Korrelationszeit führt, verkürzt sich diese im Experiment. Es bleibt festzuhalten, dass aufgrund der relativ geringen Evolutionszeitabhängigkeit der Korrelationszeiten die Bewegungsgeometrie der Carborane im Wesentlichen aus Großwinkelsprüngen besteht.

Durch die Auswertung der Evolutionszeitabhängigkeit der Restkorrelation<sup>18</sup> kann die Bewegungsgeometrie recht gut charakterisiert werden. Die auf die Anfangskorrelation normierte Restkorrelation wird in der Literatur wegen der Ähnlichkeit zu dem elastisch inkohärenten Strukturfaktor der Neutronenstreuung (sie-

<sup>17</sup>Das Kipp-Sprung Modell, siehe Kapitel (5.3), besitzt für einen Kippwinkel von  $\Theta_\alpha = 7^\circ$  eine Sprungwinkelverteilung, die zu einem Drittel aus Sprungwinkeln  $\beta$  kleiner  $15^\circ$  mit einem Mittelwert von  $8^\circ$  und zu zwei Dritteln aus Sprungwinkeln im Bereich von  $50^\circ < \beta < 76^\circ$  mit einem Mittelwert von  $64^\circ$  besteht (siehe Abbildung (5.14a),  $x_a = 1$ ). Die Korrelationszeit des Zweizeit-Stimulierten-Echos erreicht bei  $t_p \sim 40\mu\text{s}$  einen Plateauwert und verringert sich zu höheren Evolutionszeiten nicht mehr (siehe Abbildung (5.13c)).

<sup>18</sup>Da die Zeitskalen von  $\tau$  und  $T_1$  bei  $T=170.9\text{K}$  gut getrennt sind, ist es möglich, die Restkorrelation direkt zu messen. Bei festgehaltenem  $t_m = 0.1\text{s}$  wurden  $E_2^{ss}$  und  $E_2^{cc}$  in Abhängigkeit von  $t_p$  gemessen. Diese 'Plateau'-Messungen sind noch von  $T_2$  und  $T_1$  abhängig, deren Einfluss durch geeignete Normierung beseitigt werden muss. Diese Normierung ist in Abbildung (4.15) dargestellt. Zunächst muss  $T_1(t_m)$  bei  $E_2^c$  und  $T_{1Q}(t_m)$  bei  $E_2^{ss}$  berücksichtigt werden ( $t_m = 0.1\text{s}$ ). Durch separate Messungen wurden folgende Parameter bestimmt  $T_1: T_1 = 1554\text{ms}$ ,  $\beta_{T_1} = 0.94$ ;  $T_{1Q}: T_{1Q} = 556\text{ms}$ ,  $\beta_{T_{1Q}} = 0.74$ . Daraus folgen als Normierungsfaktoren 0.93 für  $E_2^{cc}$  und 0.75 für  $E_2^{ss}$ . Die  $T_2$ -Relaxation wurde gemessen und durch

$$T_2(t_p) = A_0 + A_1 \exp\left(-\left(\frac{2t_p}{T_2}\right)^\beta\right) \quad (4.10)$$

angepasst (siehe Abbildung (4.15a)). Parameter der Anpassung:  $T_2: A_0 = 2.97$ ,  $A_1 = 3428.25$ ,  $T_2 = 118.93\mu\text{s}$ ,  $\beta = 1.07$ . Die Messdaten  $E_2^{xx}(t_p)$  wurden durch die auf Eins normierte Anpassung von  $T_2$  ( $T_2(t_p)/(A_0 + A_1)$ ) geteilt. Dies ist in Abbildung (4.15b) gezeigt. Zur Bestätigung der Normierung sind in diesem Bild durch Symbole die Restkorrelationen einer  $E_2^{xx}(t_p, t_m)$  Messreihe gezeigt, deren Anfangskorrelationen durch einen einzigen gemeinsamen Faktor normiert wurden, so dass sich diese im Bereich der im Bild dargestellten theoretischen Werte eines isotropen Pulvers befinden.

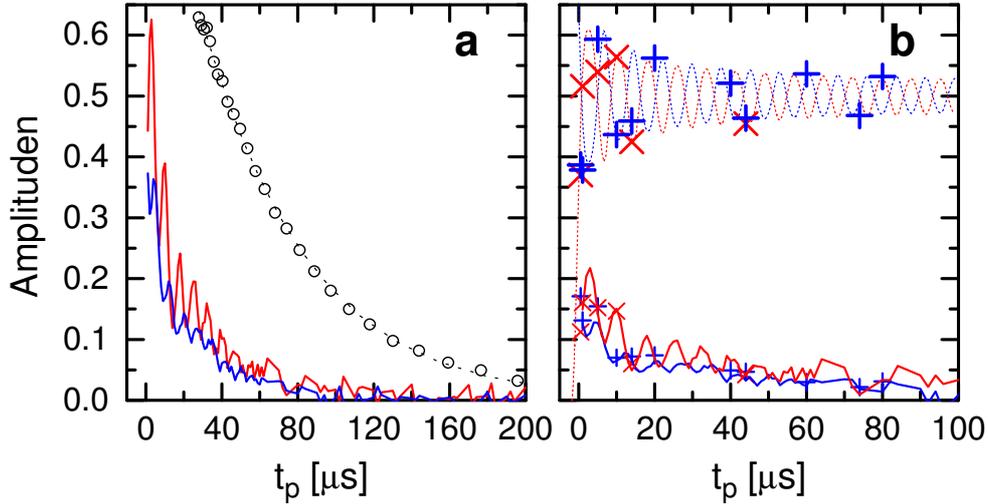


Abbildung 4.15: Normierung der Plateaumessungen  $E_2^{xx}(t_p, t_m = 0.1s)$  an ortho-Carboran bei  $T=170.9K$ . Rote Linien und Symbole gehören zum Alignment ( $xx=ss$ ), blaue zum Zeeman-Experiment ( $xx=cc$ ).

Bild a zeigt  $E_2^{xx}(t_p, t_m = 0.1s)$  Messungen wobei die Rohdaten durch  $NF_{xx}^\infty/3$  geteilt wurden (unten angegeben). Bis  $t_p = 62\mu s$  wurde pro  $t_p$  dreimal akkumuliert, für größere  $t_p$  einmal. Die normierte  $T_2$ -Messung (offene Kreise) mit einer KWW-Anpassung (unterbrochene Linie) ist ebenfalls dargestellt.

Bild b zeigt, durch große Symbole dargestellt, die ( $T_2$  und  $NF_{xx}^0$  korrigierten) Anfangsamplituden von  $E_2^{xx}(t_p, t_m)$  Messungen. Die kleineren Symbole sind die ( $T_2$  und  $NF_{xx}^\infty$  korrigierten) Amplituden dieser Messungen bei  $t_m = 0.1s$ . Die dünnen unterbrochenen Linien sind die theoretischen Amplituden für  $E_2^{xx}(t_p, t_m = 0)$  mit  $\delta_Q = 2\pi \cdot 130kHz$  und  $t_p = 1.9\mu s$ .

Parameter:  $\nu_L = 40.19MHz$ ,  $t_\pi = 8.0\mu s$

$$NF_{ss}^0 = 3600; NF_{ss}^\infty = 3600 \cdot 0.75; (0.75 \equiv T_{1Q}(t = 0.1s))$$

$$NF_{cc}^0 = \frac{4}{3} 3600; NF_{cc}^\infty = \frac{4}{3} 3600 \cdot 0.93; (0.93 \equiv T_1(t = 0.1s))$$

he [Fujara u. a., 1986]) auch EISF genannt. Hier sollen hauptsächlich die Grenzwerte der Anfangsrestkorrelation ( $E_2^{xx}(t_p \rightarrow 0, t_m \rightarrow \infty)$ ) und der Restrestkorrelation ( $E_2^{xx}(t_p \rightarrow \infty, t_m \rightarrow \infty)$ ) diskutiert werden. Zur Anpassung der gesamten Restkorrelation, ist ein detailliertes Modell der Bewegungsgeometrie notwendig (siehe Abschnitt (5.3.2)). Im Folgenden wird die auf die Anfangskorrelation normierte Restrestkorrelation betrachtet (siehe Abbildung (4.16)). Es zeigt sich, dass die normierte Restrestkorrelation von ortho-Carboran bei  $T=171\text{K}$  ungleich Null ist. Daraus lässt sich ableiten, dass die molekulare Bewegung zwischen einer kleinen Anzahl  $N$  (magnetisch inäquivalenter) Positionen stattfindet. Aus der Messung kann  $N = 12$  ermittelt werden, dessen Kehrwert an der rechten Ordinate von Abbildung (4.16c) der experimentellen normierten Restrestkorrelation am besten entspricht. Je größer der Raumwinkelbereich ist, den diese Positionen aufspannen, desto schneller nähert sich die Restkorrelation dem Grenzwert an. Daher zeigt der Vergleich der experimentellen, normierten Restkorrelationen von ortho- und meta-Carboran bei  $T=172\text{K}$  (siehe Abbildung (4.16a,b)), dass die zwölf Orientierungen der EFG-Hauptachsen bei meta-Carboran dichter zusammenliegen, als dies für ortho-Carboran der Fall ist. Falls durch die endliche Zahl möglicher Orientierungen die Korrelationsfunktion der Stimulierten-Echoexperimente auf einen Wert  $1/N$  abfällt, kann eine Echoamplitude detektiert werden, obwohl die Korrelationszeit wesentlich kürzer als der experimentell zugängliche Bereich ist. Dies ist für ortho-Carboran bei  $T > 200\text{K}$  der Fall (siehe Abbildung 4.14) und somit ein Hinweis auf eine endliche Anzahl von Orientierungen die durch die Carboran-Moleküle angenommen werden.

Durch die soeben besprochene normierte Restkorrelation für sehr große Evolutionszeiten konnte die Anzahl unterschiedlicher Orientierungen ermittelt werden. Der entgegengesetzte Grenzwert verschwindender Evolutionszeit enthält Informationen über die Anordnung dieser Orientierungen. Bilden die EFG-Hauptachsen einen Konus auf dessen Rand die Deuteronen sich zwischen äquivalenten Positionen bewegen, lässt sich die normierte Anfangsrestkorrelation aus dem Konusöffnungswinkel (siehe Gleichung (2.47)) berechnen. Falls im idealisierten ikosaederförmigen Carboranmolekül die C-D-Bindungsachsen radial zum Zentrum ausgerichtet sind, ist die Ikosaederdeckbewegung um eine der  $C_x$ -Symmetrieachsen gerade eine solche äquivalente N-Platz Konusbewegung. Der Konusöffnungswinkel ist durch den Winkel zwischen der Symmetrieachse und der C-D-Bindungsachse, die der EFG-Hauptachse entsprechen sollte, gegeben. Die normierte Anfangsrestkorrelation ist von der  $C_x$ -Symmetrieachse und der Deuteronenposition relativ zu ihr abhängig<sup>19</sup>. An der linken Ordinate von Abbildung (4.16c) ist die normierte

<sup>19</sup>Die normierte Anfangsrestkorrelation  $F_2^{xx}(t_p \rightarrow 0, t_m \rightarrow \infty)$  einer äquivalenten N-Platz Konusbewegung ( $AR_N$ ) ist hier mit den Konusöffnungswinkeln berechnet worden (siehe Gleichung (2.47)), die sich aus den Ikosaederdeckbewegungen um die  $C_x$ -Ikosaedersymmetrieachsen ergeben (siehe Seite 45). Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Deuteron von ortho- und meta-Carboran auf einer Position mit einem entsprechenden Öffnungswinkel befindet ist durch  $W$  angegeben. Hierbei wurde vorausgesetzt, dass es keine bevorzugten Positionen gibt.

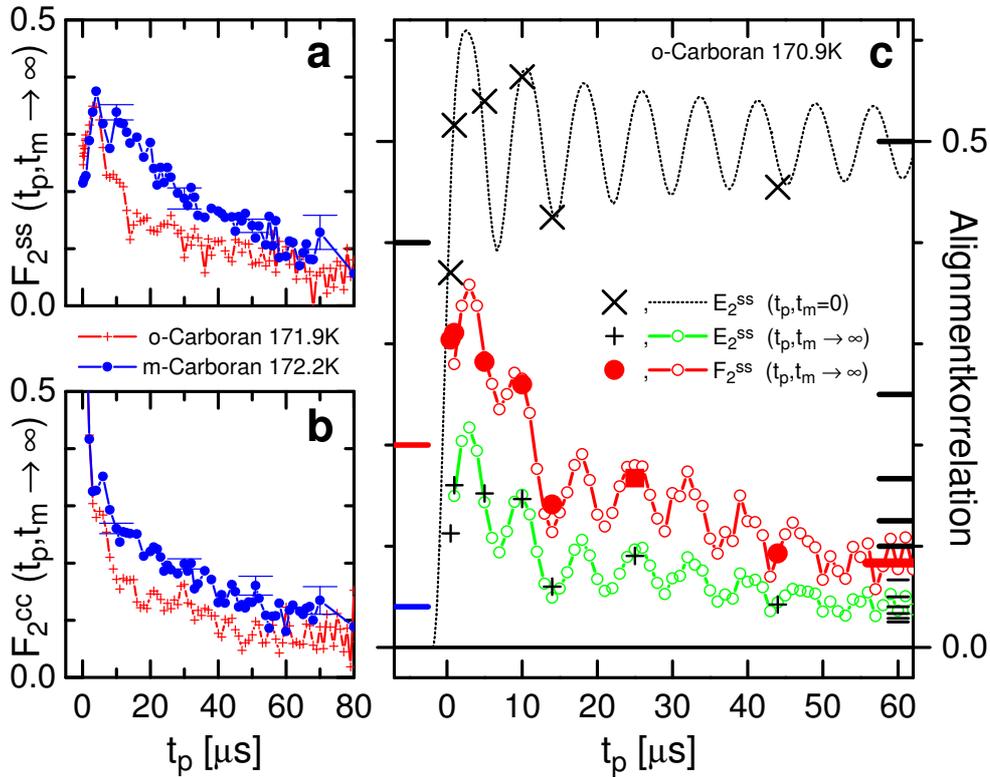


Abbildung 4.16: Dargestellt ist die Restkorrelation ( $t_m \rightarrow \infty$ ) von Zweizeit-Stimulierten-Echoexperimenten an meta- und ortho-Carboran bei  $T \sim 170\text{K}$ .

Bild a zeigt durch geschlossene Kreise die normierte Restkorrelation, die durch Anpassungen an Alignment-Experimenten an meta-Carboran- $d_2$  bei  $T=172.2\text{K}$  gewonnen wurden. Die Balken wurden aus den Parameterfehlern der LM-Anpassungen berechnet. Die normierte Restkorrelation von ortho-Carboran- $d_2$  bei  $T=171.9\text{K}$  ist durch Kreuze dargestellt. Diese wurde nicht aus Anpassungen von vollständigen Alignment-Messungen bestimmt, sondern es wurden nur die Alignment-Amplituden bei  $t_m = 0.1\text{s}$  und  $t_m = 25\mu\text{s}$  gemessen.

Bild b zeigt die normierte Zeeman-Restkorrelation analog zu dem Bild a.

Bild c zeigt die normierte Alignment-Restkorrelation (rote Kreise), die aus der experimentellen Restkorrelation (grüne Kreise) und der theoretischen Anfangskorrelation (unterbrochene Linie) für ortho-Carboran bei  $T=170.9\text{K}$  berechnet wurde (siehe Abbildung (4.15)). Die für  $N$  inäquivalente Orientierungen zu erwartende  $1/N$  Abhängigkeit der normierten Restrestkorrelation ist an der rechten Ordinate von  $N=2$  ausgehend in Zweierschritten ( $N=2,4,6\dots$ ) angegeben.  $N=12$  ist durch einen großen roten Balken markiert. Die theoretische normierte Anfangsrestkorrelation für eine Reorientierung eines Ikosaeders gemäß der Symmetrieachsen ist an der linken Ordinate markiert:  $C_2$ -Achsen: schwarze Linie (0.4 und 1);  $C_3$ -Achsen: rote Linie (0.2);  $C_5$ -Achsen: blaue Linie (0.04 und 1). Zur Berechnung siehe Gleichung (2.47) und die auf Seite 45 angegebenen Winkel.

Anfangsrestkorrelation einer Ikosaederdeckbewegung um die  $C_x$ -Symmetrieachsen für die unterschiedlichen Deuteronenpositionen markiert:  $C_2$ -Achsen: schwarze Linie (0.4, 1);  $C_3$ -Achsen: rote Linie (0.2);  $C_5$ -Achsen: blaue Linie (0.04, 1). Da die normierte Restrestkorrelation ergab, dass mehr als zwei Positionen angenommen werden, müsste auch für die  $C_2$ -Achse die Gleichung (2.47) für den Fall  $N > 2$  verwendet werden. Wird dies berücksichtigt und vorausgesetzt, dass die mit Deuteronen besetzten Positionen gleichwahrscheinlich verteilt sind, ist die normierte Anfangsrestkorrelation im Ensemblemittel gleich 0.2, unabhängig davon, ob die Bewegung zwischen  $N > 2$  Positionen um eine  $C_2$ -,  $C_3$ - oder  $C_5$ -Symmetrieachse stattfindet. Durch das Experiment an ortho-Carboran kann die normierte Anfangsrestkorrelation nur extrapoliert werden. Dennoch zeigt sich, dass die experimentellen Daten mit dem theoretischen Wert von 0.2 für eine äquivalente N-Platz Ikosaedersprungbewegung um eine Symmetrieachse kompatibel sind. Ob eine der  $C_x$ -Symmetrieachsen in der Bewegungsgeometrie von ortho- und meta-Carboran bevorzugt ist, kann aus der normierten Anfangsrestkorrelation nicht geschlossen werden.

**Zusammenfassend** können aus den Zweizeit-Stimulierten-Echoexperimenten folgende qualitative Aussagen über den molekularen Reorientierungsprozess der Carborane getroffen werden. Zunächst zeigt die Übereinstimmung der Reorientierungskorrelationszeiten die durch die Stimulierten-Echoexperimente gewonnen wurden mit denjenigen, die aus der  $T_1$ -Relaxation ermittelt wurden, dass beide Relaxationen durch denselben molekularen Reorientierungsprozess bestimmt werden. Carborane zeigen keinen dem Wing- oder Johari-Goldstein  $\beta$ -Prozess ähnlichen sekundären Relaxationsprozess. Die Zweizeitkorrelationen sind nicht-exponentiell, wodurch auf eine Verteilung der Korrelationszeiten geschlossen werden kann. Die Verteilungsbreite nimmt bei sinkender Temperatur zu. Die Bewegung findet zwischen zwölf (magnetisch inäquivalenten) Positionen statt. Diese Positionen könnten auf einem Konus angeordnet sein, dessen Öffnungswinkel mit denjenigen übereinstimmt, die durch eine Ikosaederbewegung um eine der  $C_2$ -,  $C_3$ - und  $C_5$ -Symmetrieachsen entstehen. Bei  $T=172\text{K}$  liegen diese Positionen bei meta-Carboran enger zusammen als bei ortho-Carboran.

$C_2$	$AR_{N=2}$	$AR_{N>2}$	$W$	$C_3$	$AR_{N>2}$	$C_5$	$AR_{N>2}$	$W$
$31.72^\circ$	0.4	0.343	1/3	$37.38^\circ$	0.2	$0.00^\circ$	1.00	1/6
$58.28^\circ$	0.4	0.007	1/3	$79.19^\circ$	0.2	$63.43^\circ$	0.04	5/6
$90.00^\circ$	1.0	0.250	1/3					

## 4.6 Vierzeit-Stimulierte-Echoexperimente

Die Zweizeitkorrelationsfunktion wie sie mit dem Stimulierten-Echo gemessen wird spiegelt den Reorientierungsprozess des gesamten Ensembles wieder. Ein gestreckt exponentieller Verlauf dieser Zweizeitkorrelation, wie er bei den Carboranen auftritt (siehe Abschnitt (4.5)) lässt auf eine Verteilung von Korrelationszeiten schließen. Dieser Interpretation liegt die Vermutung zugrunde, dass die makroskopische Relaxation durch eine Superposition von separaten Teilprozessen beschrieben werden kann, die zu einem Zeitpunkt unterschiedliche Korrelationszeiten annehmen. Als Nachweis der Existenz solcher Teilprozesse gilt die Möglichkeit etwa durch einen geeigneten Filter Subensemble zu präparieren, die sich von dem Gesamtensemble unterscheiden. In diesem Fall wird das Gesamtensemble als heterogen bezeichnet. Der nicht mehr weiter unterteilbare Prozess wird intrinsischer Prozess genannt. Zur Unterscheidung der Subensemble können Vierzeit-Stimulierte-Echoexperimente der NMR als Filterexperimente verwendet werden.  $G_4$ -Selektionsexperimente dienen dem Nachweis der Existenz von Subensembeln und der Charakterisierung der intrinsischen Prozesse. Über die zeitliche Entwicklung der Subensemble geben die  $F_4$ - und  $L_4$ -Austauschexperimente Auskunft. Diese Experimente werden im Folgenden für ortho-Carboran- $d_2$  dargestellt und qualitativ diskutiert. Sie werden mit  $X_4$ -Experimenten an Dimethylsulfon bei  $T = 315\text{K}$  verglichen, da die Reorientierungsgeometrie der Dimethylsulfon Moleküle aus einer einfachen  $180^\circ$  Umorientierung besteht. Die Relaxation der Zweizeitkorrelation des Gesamtensembles von Dimethylsulfon ist wesentlich exponentieller als diejenige des ortho-Carboran bei  $T = 172\text{K}$ .

Je nachdem auf welche Art die drei Mischzeiten der  $X_4$ -Vierzeitkorrelationsexperimente festgelegt oder variiert werden, erhalten die Experimente einen anderen Namen ( $G_4$ ,  $F_4$ ; siehe Tabelle (2.3)). Sie spiegeln jeweils einen unterschiedlichen Aspekt des Reorientierungsprozesses wieder. Die  $X_4$ -Messungen wurden zu meist mit dem in Abbildung (D.5) gezeigten Siebenpulsexperiment durchgeführt. Für die  $L_4$ -Experimente wurde aufgrund der kleinen Evolutionszeiten die Acht-pulsfolge verwendet (siehe Abbildung (D.6)). Die  $G_4$ - und  $F_4$ -Korrelationen wurden aus der Addition der vier  $X_4^{xyy}$ -Messungen gebildet ( $x, y \in \{\sin, \cos\}$ ; siehe Abschnitt (2.3.2)). Diese  $X_4^{xyy}$ -Korrelationen bestehen jeweils aus der Summation der Echoamplituden der 128 Phasenzyklen (siehe Anhang (D.3)). Vor der Addition der  $X_4^{xyy}$ -Korrelationen muss der Einfluss der  $T_1$ - beziehungsweise  $T_{1Q}$ -Relaxation, berücksichtigt werden (siehe Tabelle (2.4)).

Abbildung (4.17) zeigt die nicht normierten  $X_4^{xyy}$ -Korrelationen einer  $G_4$ - und einer  $F_4$ -Messung an ortho-Carboran und die daraus gewonnenen normierten  $G_4$ - und  $F_4$ -Korrelationen. Weitere  $G_4$ - und  $F_4$ -Messungen an ortho-Carboran sind in Abbildung (4.18) aufgetragen, wobei die Daten dort nicht normiert wurden.  $L_4$ -Experimente an ortho-Carboran zeigt Abbildung (4.19). Die Mess- und Anpassparameter aller in dieser Arbeit an ortho-Carboran und Dimethylsulfon durchgeführten  $X_4$ -Experimente sind in Tabelle (E.7) zusammengefasst. Im Fol-

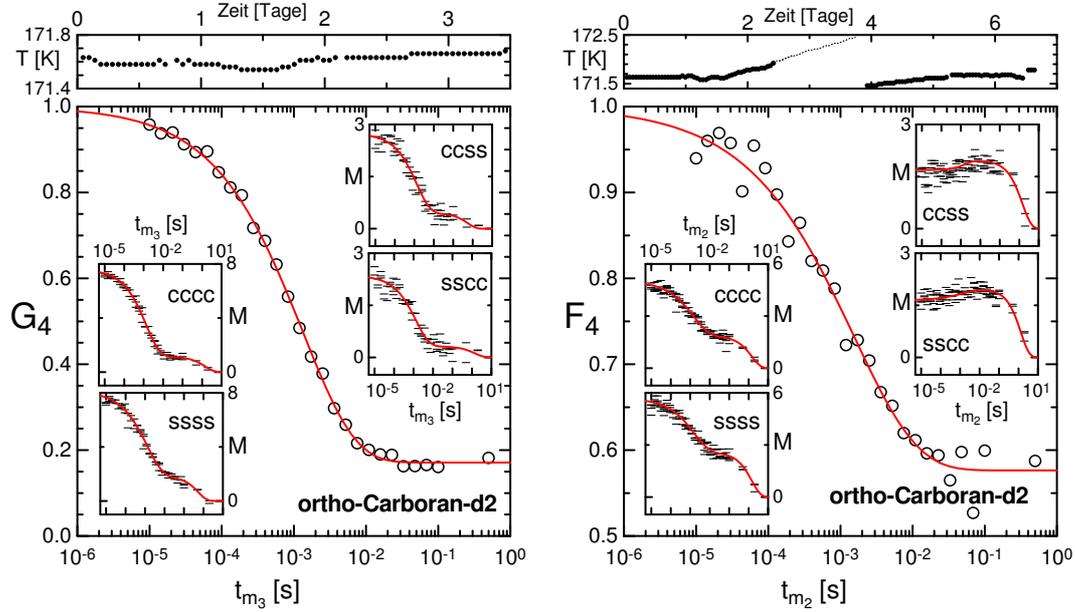


Abbildung 4.17: Experimentelle Daten von  $G_4$ - und  $F_4$ -Vierzeitkorrelationen an ortho-Carboran- $d_2$  bei  $T = 172\text{K}$ . Die Einschübe stellen die nicht normierten Echoamplituden (in gemeinsamer beliebiger linearer Skalierung) für die angegebenen Phasensequenzen dar. Diese Daten wurden durch die  $T_1$  beziehungsweise  $T_{1Q}$ -Relaxation geteilt und unter Berücksichtigung der jeweiligen Normfaktoren addiert (siehe Abschnitt (2.3.2)). Die Parameter von gestreckt exponentiellen Anpassungen an die daraus resultierenden  $G_4$ - und  $F_4$ -Daten sind unten angegeben. Die Bilder zeigen die auf Eins normierten Anpassungen und die dementsprechend normierten Daten. Die Temperatur während der Messzeit ist in den oberen Diagrammen angegeben.  $F_4$ -Daten, die während der durch die kleinen Symbole dargestellten Temperaturen aufgenommen wurden, sind nicht berücksichtigt.

Parameter (siehe auch Tabelle (E.7, oberer Abschnitt)):

$\nu_L = 40.1936\text{MHz}$ ,  $t_\pi = 5.4\mu\text{s}$ , Siebenpulsexperiment (siehe Abschnitt (D.2)).

Versuchsparameter

Anpassparameter

$G_4$ :  $t_p = 25\mu\text{s}$ ,  $t_{m_1} = 650\mu\text{s}$ ,  $t_{m_2} = 25\mu\text{s}$ ,  $t_{m_3}$  variabel;  $\tau = 1.329\text{ms}$ ,  $\beta = 0.60$

$F_4$ :  $t_p = 25\mu\text{s}$ ,  $t_{m_1} = 650\mu\text{s}$ ,  $t_{m_2}$  variabel,  $t_{m_3} = 650\mu\text{s}$ ;  $\tau = 1.547\text{ms}$ ,  $\beta = 0.50$

genden werden diese Vierzeitkorrelationsexperimente qualitativ diskutiert.

**Die  $G_4$ -Selektionsmessungen** dienen zunächst dem Nachweis des heterogenen Charakters des Reorientierungsprozesses. Können Unterschiede der  $G_4$ -Korrelation im Vergleich zu der Zweizeitkorrelation des Gesamtensembles festgestellt werden, gilt dies als Zeichen einer Selektierbarkeit von Subensembles und damit als Kennzeichen der Heterogenität des Gesamtensembles.

Eine wichtige Größe ist das Verhältnis der Relaxationszeit des über den Filterprozess des  $G_4$ -Experimentes detektierten Subensembles zu demjenigen des Gesamtensembles. Hierdurch wird es möglich, den intrinsischen Prozess näher zu charakterisieren. Es ist zu erwarten, dass dieses Verhältnis im Fall der Existenz von Subensembles aufgrund des Tiefpasscharakters des Filterprozesses größer als eins ist. Ein Subensemble sollte auch eine geringere Verteilung von Korrelationszeiten aufweisen, weshalb ein im Vergleich zum Gesamtensemble größerer Breitenparameter zu erwarten ist. Für ortho-Carboran- $\text{d}_2$  ist das  $\tau_{G_4}/\tau_{F_2}$ -Verhältnis bei  $T = 172\text{K}$  in Abbildung (5.1) durch Kreuz-Symbole in Abhängigkeit von der Filtereffizienz aufgetragen. Zunächst wird deutlich, dass es möglich ist Subensemble zu präparieren, die sich durch eine längere Korrelationszeit und zumindest bei Filtereffizienzen  $FE < 0.7$  auch durch einen etwas größeren Breitenparameter vom Gesamtensemble unterscheiden.

Informationen über den Charakter des intrinsischen Prozesses können aus Vergleichen mit Modellrechnungen erhalten werden. Hierbei werden intrinsische Prozesse angenommen, deren Raten durch Verteilungen gegeben sind, die so gewählt werden, dass die Relaxation des Gesamtensembles durch den verteilten intrinsischen Prozess möglichst gut angenähert wird. Dies wird im Kapitel (5) durchgeführt und soll hier nur sehr kurz vorweg zusammengefasst werden.

Zunächst wird vorausgesetzt, dass der Filterprozess effektiv ist. Nur diejenigen Moleküle tragen zum  $G_4$ -Echo bei, die sich während der Filterzeit nicht umorientiert haben. Dies ist gegeben, falls die Moleküle sehr viele Orientierungsmöglichkeiten besitzen und keine erhöhte Rückkehrwahrscheinlichkeit in eine zuvor angenommene Orientierung besitzen (kein Orientierungsgedächtnis). In Abschnitt (1) wurde dieses Szenario diskutiert und das theoretisch erwartete  $\tau_{G_4}/\tau_{F_2}$ -Verhältnis für eine intrinsisch exponentielle Relaxation ( $f_{exp}$ ) angegeben (siehe Gleichung (1.9)). In Abbildung (5.1) stellt die blaue unterbrochene Linie dieses theoretisch erwartete Verhältnis dar. Das experimentelle Verhältnis für ortho-Carboran- $\text{d}_2$  ist deutlich kleiner. Unten den genannten Voraussetzungen könnte man daher auf einen intrinsisch nichtexponentiellen Prozess schließen. Dies wird in Abschnitt (5.1) für verschiedene intrinsische Funktionen diskutiert.

Es muss beachtet werden, dass bisher zur Deutung des  $\tau_{G_4}/\tau_{F_2}$ -Verhältnisses vorausgesetzt wurde, dass Moleküle, welche sich während der Filterzeit  $t_{m_1}$  umorientieren, zu dem  $G_4$  Signal nicht mehr beitragen. Das Zweizeit-Stimulierte Echo zeigt (siehe Kapitel (4.5)), dass die Moleküle nur wenige ( $N \sim 12$ ) Ori-

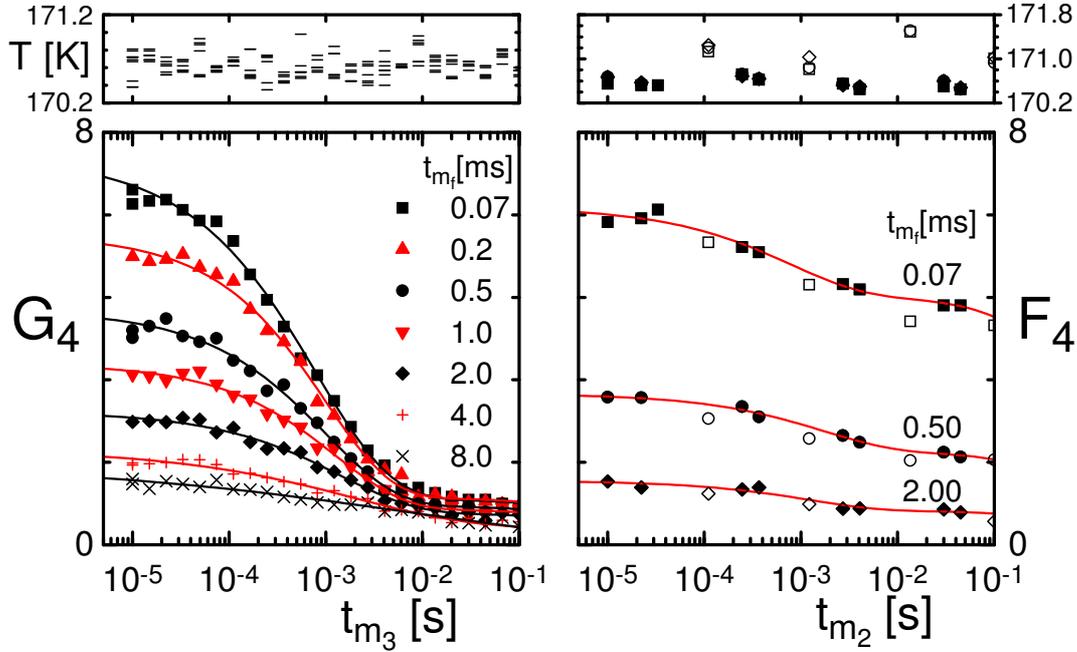


Abbildung 4.18:  $G_4$ - und  $F_4$ -Vierzeitkorrelationen an ortho-Carboran- $d_2$  für verschiedene Filterzeiten bei  $T = 171\text{K}$ . Dargestellt sind die unnormierten Echoamplituden der gewichteten Summe der vier Phasensequenzen ( $X_4^{cccc} + 4/3X_4^{ccss} + 4/3X_4^{sscc} + 16/9X_4^{ssss}$ ) (in gemeinsamer beliebiger linearer Skalierung). Gestreckte exponentielle Anpassungen (mit einem zusätzlichen langsamen Anteil) sind als Linien aufgetragen. Die Temperaturen der Datenpunkte sind in den oberen Diagrammen angegeben.  $F_4$ -Daten, die während der durch die offenen Symbole dargestellten Temperaturen aufgenommen wurden, sind in den Anpassungen nicht berücksichtigt.

Die Parameter der Versuche und der Anpassungen sind in Tabelle (E.7, unterer Abschnitt) angegeben.  $\nu_L = 40.23905\text{MHz}$ ,  $t_\pi = 5.6\mu\text{s}$ , Siebenpulsexperiment (siehe Abschnitt (D.2)). Als Filterzeiten  $t_{m_f}$  werden folgende Mischzeiten bezeichnet:  $G_4$ :  $t_{m_1}$ ;  $F_4$ :  $t_{m_1}$  und  $t_{m_3}$ .

entierungen einnehmen können. Daher kann das Filterprinzip nicht mehr erfüllt werden. Bei genügend großen Filterzeiten wird für Systeme mit einer endlichen Anzahl möglicher Orientierungen die Filterung ineffektiv. Das  $\tau_{G_4}/\tau_{F_2}$ -Verhältnis strebt in diesem Fall gegen eins. Aus diesem Grund ist es im Fall von ortho-Carboran zur Diskussion der  $G_4$ -Korrelation unumgänglich, konkrete Modelle des Reorientierungsprozesses zu betrachten. Dies wird in den Abschnitten (5.2) und (5.3) für zwei unterschiedliche Modelle (Ikosaederdeckbewegung und Kipp-Sprung-Modell) durchgeführt.

**Die  $F_4$ -Austauschexperimente** dienen der Untersuchung der zeitlichen Veränderung der Subensembles. Die hier an ortho-Carboran- $d_2$  durchgeführten  $F_4$ -Experimente sind in den Abbildungen (4.18, 4.20) dargestellt. Die Parameter von Anpassungen der Messdaten durch gestreckt exponentielle Funktionen sind in Tabelle (E.7) aufgeführt.

Zunächst fällt auf, dass die  $F_4$ -Korrelation mit zunehmender Mischzeit  $t_{m_2}$  abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass sich die selektierten langsamen Subensembles während der Mischzeit verändern. Durch gestreckt exponentielle Anpassungen der  $F_4$ -Korrelationen von ortho-Carboran- $d_2$  ergeben sich Korrelationszeiten  $\tau_{F_4}$ , die etwas größer sind als die Zerfallszeit der Zweizeitkorrelation des Gesamtensembles. Mit zunehmender Filterzeit nimmt  $\tau_{F_4}$  zunächst zu und verringert sich bei weiterer Steigerung der Filterzeit wieder. Demnach scheinen sich die Subensembles anfangs umso langsamer zu verändern, je langsamer sie selbst sind. Bei der Diskussion der  $G_4$ -Selektionsexperimente wurde bereits erwähnt, dass der Filterprozess im Fall von ortho-Carboran für große Filterzeiten nicht mehr effizient ist. Dies könnte das Absinken der  $F_4$ -Korrelationszeit zu höheren Filterzeiten erklären. Vorgänge die einen Wechsel der Korrelationszeit hervorrufen werden dynamische Austauschprozesse genannt. Im Allgemeinen wird die  $F_4$ -Dekorrelation nur durch solche dynamischen Austauschprozesse bewirkt. Am Beispiel der Ikosaederdeckbewegung wird in Abschnitt (5.2) gezeigt, wie durch eine Sprunggeometrie mit magnetisch äquivalenten Orientierungen ein solcher Austauschprozess vorgetäuscht werden kann, der zu einer Verringerung der  $F_4$ -Korrelation führt. Dieser Sonderfall trifft wahrscheinlich auf die Reorientierungsgeometrie der ortho-Carboran Moleküle nicht zu. Besser als die Ikosaederdeckbewegung wird diese Geometrie durch das in Abschnitt (5.3) eingeführte Kipp-Sprung-Modell beschrieben. Hier existieren meist keine magnetisch äquivalente Orientierungen. Vielmehr ist die intrinsische Dynamik aus zwei Bewegungsprozessen zusammengesetzt, die unterschiedliche Zeitskalen besitzen können. Dieses Modell führt ebenfalls zu einer  $F_4$ -Dekorrelation. Hierbei können die beiden Prozesse möglicherweise als gegenseitiger dynamischer Austauschprozess interpretiert werden.

**Das  $L_4$ -Austauschexperiment** dient ebenfalls der Analyse der zeitlichen Entwicklung der durch die Filterzeit ausgewählten Subensemble. Es beruht auf der  $F_4^{ssss}$ -Korrelationsfunktion mit der Bedingung, dass die Evolutionszeit gegen null geht [Hinze u. a., 1998b]. Ähnlich dem  $F_4$ -Experiment, ist es ein Experiment zum Nachweis der Existenz von dynamischen Austauschprozessen. Falls sich während der Mischzeit  $t_{m_2}$  die Verteilung der Korrelationszeiten der intrinsischen Prozesse, die ein beliebig ausgewähltes Subensemble bilden, nicht ändert und es demnach keinen dynamischen Austauschprozess gibt, besitzt die normierte  $L_4$ -Korrelation bei sehr großen Mischzeiten den Grenzwert  $L_4(t_f, t_{m_2} \rightarrow \infty) = 7/15$ . Dies gilt unabhängig von der gewählten Filterzeit für quasi-isotrope Reorientierungen.

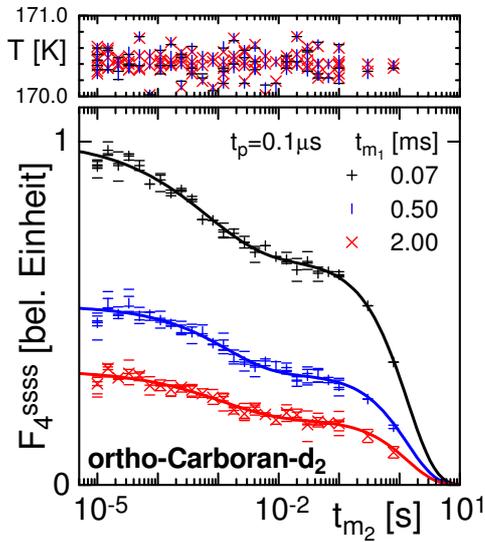


Abbildung 4.19:  $L_4$ -Vierzeitkorrelation  $F_4^{ssss}(t_p = 0.1\mu\text{s}, t_{m_2})$  von ortho-Carboran- $\text{d}_2$  für die im Bild angegebenen Filterzeiten ( $t_{m_1} = t_{m_3}$ ) bei der im oberen Bild dargestellten Temperatur  $T = 170.4 \pm 0.2\text{K}$ . Das Plateau ist für alle Filterzeiten größer als  $7/15$  (siehe Abbildung (5.19)).

Parameter:  $t_\pi = 5.6\mu\text{s}$ ,  $\nu_L = 40.239\text{MHz}$ , Achtpulsexperiment (siehe Abschnitt (D.2)). Versuchs- und Anpassparameter sind in Tabelle (E.7) aufgeführt.

Die in Abbildung (4.19) gezeigten experimentellen  $L_4$ -Austauschexperimente an ortho-Carboran- $\text{d}_2$  besitzen Restkorrelationen, die mit zunehmender Filterzeit kleiner werden (siehe Abbildung (5.4b1)), aber jeweils größer als  $7/15$  sind. Daraus könnte gefolgert werden, dass es ungeachtet der  $F_4$ -Dekorrelation keinen dynamischen Austausch gibt. Dies würde den Ergebnissen entsprechen die in Kapitel (5.2) für eine Ikosaederdeckbewegung dargestellt sind. Die  $L_4$ -Restkorrelation dieser quasi-isotropen Bewegung beträgt  $7/15$ , obwohl eine  $F_4$ -Dekorrelation existiert. Daher scheint die  $L_4$ -Restkorrelation einen besseren Nachweis eines dynamischen Austauschprozesses zu ermöglichen. In Abbildung (5.4b1) ist erkennbar, dass die Bedingung  $t_p \rightarrow 0$  sehr gut erfüllt werden muss. Eine endliche Evolutionszeit führt zu einer Filterzeitabhängigkeit der  $L_4$ -Restkorrelation, die darüberhinaus von dem Verhältnis der Filterzeit zur Reorientierungszeit abhängt. Daraus wird deutlich, dass eine Interpretation der  $L_4$ -Restkorrelation im Fall von ortho-Carboran sehr schwierig ist. Durch die  $L_4$ -Restkorrelation kann hier nicht über die Existenz eines dynamischen Austausches in ortho-Carboran entschieden werden.

Da die Mehrzeitkorrelationen durch die Reorientierungsgeometrie beeinflusst werden, soll hier zum Vergleich mit ortho-Carboran das Dimethylsulfon herangezogen werden. Mehrzeitkorrelationen beider Substanzen werden bei diesen Temperaturen in Abbildung (4.20) gezeigt. Während im ortho-Carboran bei  $T = 171\text{K}$  eine recht komplizierte Reorientierung stattfindet, weist das Dimethylsulfon bei  $T = 315\text{K}$  eine einfache zweizählige Sprungbewegung auf. Eine Gegenüberstellung dieser Substanzen wurde bereits in Kapitel (4.3) für die Endzustandsaustauschspektren präsentiert, wobei dort die Bewegungsgeometrie im Mittelpunkt stand, während in diesem Kapitel die dynamischen Prozesse im Vordergrund stehen. Diese werden hier durch die in Abbildung (4.20) gezeigten  $F_2$ -,  $G_4$ - und  $F_4$ -Stimulierten-Echo-Korrelationsmessungen an beiden Substanzen untersucht. In der Abbildung ist das Dimethylsulfon Molekül dargestellt und auch die durch eine  $180^\circ$  Umlagerung um die zweizählige Molekülsymmetrieachse charakterisierte Reorientierungsgeometrie ist dort angedeutet. Auf der Grundlage dieser einfachen Bewegungsgeometrie und der Annahme eines statischen Markoff-Prozesses ist in Abschnitt (C.1.3) ein Bewegungsmodell des Dimethylsulfon angegeben. Die daraus resultierenden bedingten Wahrscheinlichkeiten zeigen (siehe Gleichung (C.18)), dass sich dieses Modell der Dimethylsulfonbewegung durch einen intrinsisch exponentiellen Prozess auszeichnet. Die in der Abbildung (4.20)

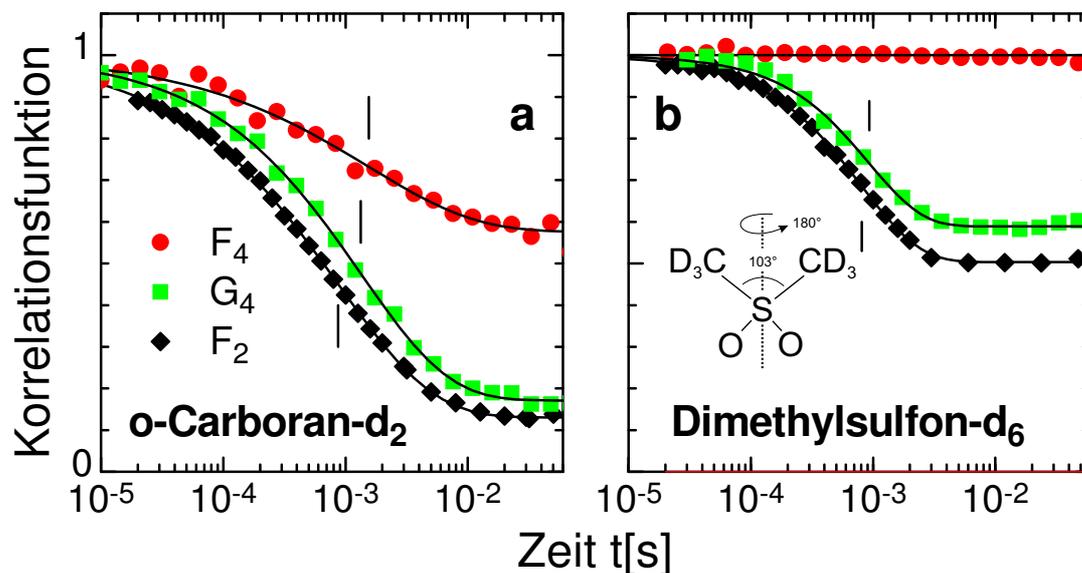


Abbildung 4.20: Zwei- und Vierzeitkorrelationen von ortho-Carboran- $\text{d}_2$  (OC  $T = 172\text{K}$ , Bild a) und Dimethylsulfon- $\text{d}_6$  (DMS  $T = 315\text{K}$ , Bild b). Die Daten wurden durch die Spin-Gitter Relaxationen geteilt. Vertikale Striche kennzeichnen die  $1/e$  Zerfallszeiten. Die Parameter der gestreckt exponentiellen Anpassungen (Linien), sind in Tabelle (E.7) angegeben.

gezeigte  $F_2$ -Zweizeitkorrelation von ortho-Carboran weist einen Streckungsparameter von  $\beta = 0.56$  auf, während derjenige von Dimethylsulfon  $\beta = 0.9$  beträgt. Liegt dieser Nichtexponentialität eine Relaxationszeitenverteilung und somit eine dynamische Heterogenität zugrunde, sollte die Selektion langsamer Subensemble durch die  $G_4$ -Korrelation möglich sein. Diese besitzt für ortho-Carboran ( $FE = 0.58$ ) eine im Vergleich zur Zweizeitkorrelation ( $\tau_{F_2} = 0.87\text{ms}$ ) deutlich größere Relaxationszeit ( $\tau_{G_4} = 1.33\text{ms}$ ). Ein entsprechender Unterschied ist für Dimethylsulfon ( $FE = 0.53$ ) wesentlich kleiner ( $\tau_{F_2} = 0.8\text{ms}$ ,  $\tau_{G_4} = 0.93\text{ms}$ ), aber vorhanden. Die Selektierbarkeit zeigt demnach die Heterogenität der Bewegungsdynamik beider Substanzen. Aus der Annahme der Exponentialität des intrinsischen Prozesses kann anhand Gleichung (1.9) das Verhältnis  $\tau_{G_4}/\tau_{F_2}$  berechnet werden. Hieraus ergibt sich mit den experimentellen Werten  $\beta = 0.9$  und  $FE = 0.53$  für Dimethylsulfon ein Verhältnis von 1.14, welches zu dem experimentellen Wert von 1.16 kompatibel ist. Für Dimethylsulfon kann demnach ein intrinsisch exponentieller Bewegungsprozess angenommen werden<sup>20</sup>. Dies korrespondiert zu dem intrinsisch exponentiellen Prozess des Bewegungsmodells. Das  $F_4$ -Austauschexperiment zeigt im Fall von Dimethylsulfon keine Dekorrelation, während diese für ortho-Carboran vorhanden ist. Die Berechnung der  $F_4$ -Korrelation anhand des Bewegungsmodells für Dimethylsulfon, in dem kein dynamischer Austauschprozess vorhanden ist, weist ebenfalls keine  $F_4$ -Dekorrelation auf (siehe Gleichung (C.27)). Daraus kann für Dimethylsulfon geschlossen werden, dass sich die selektierten Subensemble zeitlich nicht verändern. Daher gibt es in Dimethylsulfon eine statische Heterogenität, auf deren Ursache mit den verwendeten Methoden aber nicht geschlossen werden kann. Die  $F_4$ -Dekorrelation für ortho-Carboran könnte auf einen dynamischen Austauschprozess hinweisen. Dies muss anhand von Modellrechnungen (siehe Kapitel (5.3.4)) genauer untersucht werden.

---

<sup>20</sup>Dies erscheint im Hinblick auf die Diskussion der  $G_4$ -Experimente an ortho-Carboran (siehe dieses Kapitel weiter vorne) erstaunlich, denn das in Gleichung (1.9) vorausgesetzte Filterkonzept ist für Dimethylsulfon ( $N=2$ ) noch schlechter erfüllt als für ortho-Carboran ( $N=12$ ).

**Zusammenfassend** ergibt sich aus den  $X_4$ -Filterexperimenten an ortho-Carboran- $\text{d}_2$  ohne Berücksichtigung eines konkreten Modells folgende Erkenntnis über den Relaxationsprozess. Aus der  $G_4$ -Relaxation, welche im Vergleich zu der  $F_2$ -Relaxation langsamer und exponentieller ist, folgt die Selektierbarkeit eines Subensembles. Damit kann ortho-Carboran als dynamisch heterogenes System bezeichnet werden. Der Reorientierungsprozess beinhaltet verschieden schnelle Anteile, die voneinander unterscheidbar sind.

Weiterführende Interpretationen der  $X_4$ -Experimente an ortho-Carboran- $\text{d}_2$  beruhen auf Annahmen zum Reorientierungsprozess. Unter der Voraussetzung, dass die Moleküle sehr viele Orientierungen einnehmen können ( $N \rightarrow \infty$ ), deutet das  $\tau_{G_4}/\tau_{F_2}$ -Verhältnis auf einen intrinsisch nichtexponentiellen Prozess hin. Dieselbe Voraussetzung führt für intrinsisch exponentielle Prozesse durch die Relaxation der  $F_4$ -Austauschexperimente auf die Existenz eines Ratenaustausches zwischen dynamisch heterogenen Bereichen, dessen Zeitskala in der Größenordnung der Relaxationsrate des Gesamtensembles liegt. Allerdings ist die Voraussetzung für ortho-Carboran- $\text{d}_2$  mit  $N \sim 12$  nicht gut erfüllt, so dass Interpretationen, die über den Nachweis der Existenz der heterogenen Natur der Relaxation hinausgehen, nur durch explizite Modellrechnungen möglich werden. Dies ist Gegenstand des folgenden Kapitels (5).

# Kapitel 5

## Diskussion und Modellbildung

Dieses Kapitel ist der Versuch die für ortho-Carboran- $d_2$  gewonnenen experimentellen Ergebnisse insbesondere der Mehrzeitkorrelationen durch theoretische Modelle zu beschreiben. Aufgrund dieser im vorangegangenen Kapitel (4) dargestellten Ergebnisse, sind isotrope und quasiisotrope Modelle (etwa der Ikosaeder-sprung) von vornherein zur Beschreibung der Carboran Molekülreorientierung nicht geeignet. Ein Modell, das die experimentellen Ergebnisse gut reproduziert, wird im Abschnitt (5.3) dargestellt.

Dennoch ist es zum Vergleich (z. B. mit unterkühlten Flüssigkeiten) interessant, die Auswirkungen von isotropen Modellen mit verschiedenen intrinsischen Funktionen auf Mehrzeitkorrelationen zu studieren, wie es im Abschnitt (5.1) durchgeführt wird.

Im Hinblick auf die näherungsweise Ikosaedersymmetrie der Carboran Moleküle, werden im Kapitel (5.2) insbesondere die Ikosaederdeckbewegung behandelt. Es werden auch einige Varianten dieser Bewegung kurz diskutiert.

### 5.1 Phänomenologie

Für ortho-Carboran wurde im vorangegangenen Kapitel gezeigt, dass es durch ein dynamisches Filterexperiment ( $G_4$ -Experiment bei  $T=172\text{K}$ ) möglich ist, ein Subensemble zu selektieren, welches langsamer relaxiert und exponentieller ist, als das Gesamtensemble. Dies soll in diesem Abschnitt näher untersucht werden. Dabei soll hier die Wirkung unterschiedlicher intrinsischer Relaxationen auf die Filterexperimente im Mittelpunkt stehen und mit dem Experiment verglichen werden.

Der Befund, dass die Bewegung der Carboran Moleküle ( $T=172\text{K}$ ) nur zwischen wenigen Orientierungen stattfindet, wird hier nicht berücksichtigt. Es soll vielmehr vorausgesetzt werden, dass die Anzahl möglicher Orientierungen ( $\Omega_N : N \rightarrow \infty$ ) sehr groß sei, so dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül in eine Orientierung zurückkehrt (Rückkehrwahrscheinlichkeit), gegen null geht. Die in-

trinsischen Funktionen werden hier in phänomenologischer Art ad hoc definiert ohne weitere mikroskopische Begründung. Im Einzelnen werden in diesem Kapitel die Auswirkungen intrinsischer, gestreckt exponentieller Funktionen (KWW) und eines dreifachexponentiellen Prozesses auf das  $G_4$  Experiment behandelt.

Zunächst soll ausgehend von der Gleichung (1.9) eine phänomenologische Funktion für die Relaxation  $G_4$  des durch den Filterprozess ausgewählten Subensembles aufgestellt werden [Böhmer u. a., 1998a]:

$$G_4(t) = \frac{\int g(\tau, f) f(t_{\text{Filter}}, \tau) f(t, \tau) d\tau}{\int g(\tau, f) f(t_{\text{Filter}}, \tau) d\tau} \quad (5.1)$$

Um weitere Aussagen treffen zu können, ist es im Allgemeinen notwendig, die zugrunde liegende Verteilung  $g(\tau, f)$  näher zu definieren. Die Wahl der Verteilung hat im Prinzip sogar qualitative Auswirkungen auf den Filterprozess. So kann das aus einer Gauß-Verteilung gefilterte Subensemble theoretisch beliebig lange Relaxationszeiten besitzen, während das für Verteilungen mit einer oberen Grenze nicht der Fall ist. In dieser Arbeit werden zwei Relaxationszeitenverteilungen behandelt, die generalisierte Gammaverteilung und die log Gauß Verteilung. Beide Verteilungen haben keine obere Grenze, sind mehr oder weniger plausibel, aber nicht streng begründet.

Eine nichtexponentielle Relaxationen des Gesamtensembles lässt sich meist gut durch eine Kohlrauschfunktion anpassen. Daher soll in diesem Abschnitt die dreiparametrische 'generalisierte Gammaverteilung'  $g^{GG}(\tau)$  verwendet werden, die nach [Burger, 1994, Seite 107] eine gute Annäherung der Kohlrauschverteilung darstellt.

$$\tau g^{GG}(\tau) = \frac{\beta_{GG}}{\Gamma(\alpha_{GG})} \left( \frac{\tau}{\tau_{GG}} \right)^{\alpha_{GG}\beta_{GG}} e^{-\left(\frac{\tau}{\tau_{GG}}\right)^{\beta_{GG}}} \quad (5.2)$$

Die Parameter der gewählten Verteilung werden explizit von der intrinsischen Funktion  $f$  abhängen. Sie wurden durch eine Levenberg-Marquardt (LM) Anpassung<sup>1</sup> der Relaxation des Gesamtensembles (welche durch das  $F_2$  Experiment gegeben ist) ermittelt.

Für die Anpassung einer gestreckt exponentiellen Relaxation durch eine generalisierte Gammaverteilung von intrinsisch exponentiellen Prozessen, sind die Verteilungsparameter für einige Streckungsexponenten in Tabelle (5.1) aufgeführt. Die LM-Anpassung liefert eine gute Übereinstimmung zu den von Burger [Burger, 1994] angegebenen Parametern. Für beliebige intrinsische Funktionen wäre ein analytisches Verfahren zu aufwendig<sup>2</sup>. Der LM-Fit erweist sich als flexible und schnelle Möglichkeit, die Parameter der Verteilung zumindest mit der richtigen

<sup>1</sup>Der Levenberg-Marquardt Algorithmus wurde in der Implementierung von [Garbow u. a., 1980] verwendet. Zur Integration über die Verteilung wurde das Gaußsche Quadraturverfahren [Törnig und Spellucci, 1990] der Ordnung 40 [Abramowitz und Stegun, 1972] verwendet.

<sup>2</sup>Bereits für den intrinsisch exponentiellen Prozess sind die Parameter der generalisierten Gammaverteilung nur für  $\beta_{KWW} = 0.5$  analytisch exakt bestimmbar [Burger, 1994].

Tendenz zu bestimmen. Wie auch schon bei der Auswahl der Verteilung selbst, sollen auch bei der Bestimmung ihrer Parameter keine absoluten Maßstäbe angelegt werden. In den nächsten beiden Unterabschnitten wird dieses Verfahren zur Bestimmung der Verteilungsparameter für gestreckt exponentielle intrinsische Funktionen und einer durch die Summe dreier exponentieller Relaxationen definierten intrinsischen Funktion angewendet. Mit Hilfe der so gewonnenen Verteilung wird schließlich die Vierzeitkorrelation  $G_4$  aus der Beziehung (5.1) berechnet und für den Vergleich mit der Zweizeitkorrelation durch eine KWW Funktion angepasst.

$\beta_{\text{KWW}}$	Burger			LM-Anpassung		
	$\alpha_{GG}$	$\beta_{GG}$	$\tau_{GG}/\tau_{\text{KWW}}$	$\alpha_{GG}$	$\beta_{GG}$	$\tau_{GG}/\tau_{\text{KWW}}$
0.10	0.9726	0.1026	2.4133	0.9723	0.1026	2.4696
0.20	0.8989	0.2209	3.0601	0.8807	0.2237	3.4303
0.30	0.7908	0.3751	3.6043	0.7663	0.3830	3.9743
0.40	0.6569	0.6027	3.9406	0.6372	0.6158	4.1601
0.50	0.5000	1.0000	4.0000	0.5000	1.0000	4.0003
0.60	0.3102	1.9843	3.7406	0.3950	1.6016	3.4730

Tabelle 5.1: Anpassung einer durch  $\tau_{\text{KWW}}$  und  $\beta_{\text{KWW}}$  definierten Kohlrauschfunktion durch eine generalisierte Gammaverteilung von Exponentialfunktionen. Die Parameter sind zum einen der Arbeit von [Burger, 1994] entnommen. Zum anderen wurden sie durch das hier verwendete nichtlineare Optimierungsverfahren des Levenberg-Marquardt (LM) Algorithmus mit den Integrationsgrenzen als Parameter ermittelt (bzgl. der LM-Anpassroutine siehe [Garbow u. a., 1980]). Für  $\beta_{\text{KWW}} = 0.5$  sind die von Burger angegebenen Verteilungsparameter analytisch exakt. Für  $\beta_{\text{KWW}} > 0.6$  ist die Verteilung zu größeren Streckungsparametern immer weniger zur Anpassung geeignet.

### 5.1.1 Intrinsisch gestreckt exponentielle Relaxation

Für eine intrinsisch exponentielle Relaxation wurde das Verhältnis der Relaxationszeiten des selektierten zu demjenigen des Gesamtensembles ( $\tau_S/\tau_R$ ) in Abschnitt (1) theoretisch angegeben (Gleichung (1.9)).

Hier soll dieses Verhältnis für intrinsisch gestreckt exponentielle Funktionen mit Streckungsparametern  $\beta_{\text{int}}$  bestimmt werden. Dazu wird die  $G_4$  Relaxation in Abhängigkeit von der Filtereffizienz ( $FE = 1 - \bar{F}_2(t_{\text{Filter}})$ ) aus Gleichung (5.1) berechnet.

Die benötigten Verteilungsparameter sind über die Anpassung der experimentellen Zweizeitkorrelation  $F_2^+(t_m)$ , deren Zeitabhängigkeit ( $\bar{F}_2$ ) für ortho-Carboran bei  $T = 171.6K$  durch  $\exp(-(t_m/\tau_{\text{KWW}})^{\beta_{\text{KWW}}})$  mit  $\tau_{\text{KWW}} = 0.87ms$  und  $\beta_{\text{KWW}} = 0.556$  bestimmt wurde, zu ermitteln. Die Parameter der hier verwendeten generalisierten Gammaverteilung sind für einige  $\beta_{\text{int}}$  in Tabelle (5.2) angegeben. Mit diesen Parametern wurde die  $G_4$  Funktion in Abhängigkeit von der Filtereffizienz berechnet. Für  $\beta_{\text{int}} = 0.9, 0.8, 0.6$  wurde nur die Relaxationszeit  $\tau_4$  bestimmt, nach der  $G_4$  auf  $1/e$  abgefallen ist. Diese Werte sind in Tabelle (5.3) angegeben. Die Tabelle enthält auch die KWW Parameter von Anpassungen an die  $G_4$  Funktionen für  $\beta_{\text{int}} = 1.0, 0.7$ . Je niedriger der intrinsische Streckungsparameter  $\beta_{\text{int}}$  ist, desto kleiner wird der Unterschied der Relaxationszeiten und Streckungsparameter von  $G_4(FE)$  und  $F_2 = G_4(FE = 0)$ . Durch eine intrinsisch gestreckt exponentielle Funktion mit  $\beta_{\text{int}} = 0.7$  lassen sich die experimentellen Daten von ortho-Carboran ( $T=172K$ ) sehr gut anpassen (siehe Abbildung (5.1)).

Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass die hier gefundene intrinsische Funktion (KWW mit  $\beta_{\text{int}} = 0.7$ ) nicht die einzige phänomenologische Funktion ist, mit deren Hilfe die experimentellen Werte beschrieben werden können.

$\beta_{\text{int}}$	$\alpha_{GG}$	$\beta_{GG}$	$\tau_{GG}/\tau_{\text{KWW}}$
1.000	0.450	1.2806	3.143
0.900	0.396	1.5377	3.170
0.800	0.328	2.0513	3.036
0.700	0.283	3.1616	2.452
0.600	0.305	7.1327	1.446
0.556	0.461	1460	0.871

Tabelle 5.2: Für die Beschreibung des dynamischen Anteils von  $F_2^+(t_m)$  durch eine Verteilung von intrinsisch gestreckt exponentiellen Prozessen mit  $\beta_{\text{int}}$ , sind hier die Parameter der generalisierten Gammaverteilung angegeben. Diese wurden durch Anpassung der für ortho-Carboran bei  $T = 171.6K$  experimentellen Relaxation  $F_2^+(t_m) \sim \exp(-(t_m/\tau_{\text{KWW}})^{\beta_{\text{KWW}}})$  mit  $\tau_{\text{KWW}} = 0.87ms$  und  $\beta_{\text{KWW}} = 0.556$  erhalten.

Die Grenzen der Integration über die Verteilung  $\int_{\tau_a}^{\tau_b} g^{GG}(\tau)f(\tau,t) d\tau$  mittels Gaußscher Quadratur der Ordnung 40, wurden für die Anpassung auf  $\ln[(\tau_{ab}/\tau_{GG})^{(\beta_{GG})}] = -15|3$  festgelegt.

FE	$\beta_{\text{int.KWW}}=1.0$		$\beta_{\text{int}}=0.9$	$\beta_{\text{int}}=0.8$	$\beta_{\text{int.KWW}}=0.7$		$\beta_{\text{int}}=0.6$	$\beta_{\text{dreifach exp}}$	
	$\tau_4/\tau_2$	$\beta_4$	$\tau_4/\tau_2$	$\tau_4/\tau_2$	$\tau_4/\tau_2$	$\beta_4$	$\tau_4/\tau_2$	$\tau_4/\tau_2$	$\beta_4$
0.00	0.994	0.556	0.993	0.997	1.036	0.588	1.057	0.929	0.563
0.25	1.501	0.710	1.409	1.330	1.228	0.619	1.090	1.180	0.606
0.50	2.121	0.795	1.909	1.713	1.462	0.644	1.135	1.447	0.632
0.60	2.448	0.829	2.157	1.894	1.568	0.652	1.158	1.587	0.641
0.65	2.630	0.841	2.300	1.997	1.626	0.656	1.172	1.668	0.645
0.70	2.836	0.853	2.459	2.108	1.688	0.660	1.186	1.761	0.649
0.75	3.059	0.860	2.641	2.234	1.758	0.663	1.203	1.867	0.653
0.80	3.355	0.878	2.855	2.380	1.837	0.667	1.222	1.993	0.657
0.85	3.709	0.891	3.122	2.558	1.930	0.671	1.245	2.150	0.661
0.90	4.193	0.905	3.478	2.790	2.050	0.675	1.274		
0.95	4.987	0.922			2.229	0.680		2.702	0.672

Tabelle 5.3: Die Relaxation der Vierzeitkorrelation  $G_4$  für intrinsisch gestreckt exponentielle (KWW) und dreifachexponentielle Funktionen wurden mit KWW Funktionen mit Parametern  $\tau_4$ ,  $\beta_4$  angepasst. Ist nur  $\tau_4$  angegeben, wurde  $G_4(\tau_4) = 1/e$  bestimmt. Deren Abhängigkeit von der Filtereffizienz ist angegeben, wobei die Relaxation der experimentellen Zweizeitkorrelation durch  $\tau_2 = 0.87ms$ ,  $\beta_2 = 0.556$  bestimmt ist.

### 5.1.2 Intrinsisch dreifach exponentielle Relaxation

Im Hinblick auf die Symmetrie des Carboran Moleküls könnte man versucht sein, den unterschiedlichen Symmetrieelementen der Ikosaedergruppe verschiedene Übergangsraten zuzuordnen. Dies wird im folgenden durchgeführt. Es sollte aber schon hier erwähnt werden, dass diese Raten für eine reine Ikosaederdeckbewegung, wodurch die Eckkoordinaten unverändert bleiben und sich nur die Zuordnung ändert, identisch sind (siehe Kapitel (5.2)).

Für eine gestreckt exponentielle intrinsische Funktion  $f(t, \tau) = \exp(-(t/\tau)^\beta)$  hatte der Vergleich mit dem Experiment im letzten Abschnitt einen Streckungsparameter von etwa  $\beta \sim 0.7$  erbracht. Hier soll statt dieser gestreckt exponentiellen intrinsischen Funktion eine Summe dreier Exponentialfunktionen verwendet werden,

$$f_{\text{dreifach exp}}(t) = a_{C_2} \exp(-t/\tau_{C_2}) + a_{C_3} \exp(-t/\tau_{C_3}) + a_{C_5} \exp(-t/\tau_{C_5}) \quad (5.3)$$

deren Raten  $\tau_{S_I}$  den Symmetrieelementen der Ikosaedergruppe zugeordnet sein sollen. Die Gewichte  $a_{S_I}$  wurden auf die (normierte) Anzahl der jeweiligen Symmetrieachsen festgelegt:  $C_2 : 15(\text{Kanten}/2)$ ,  $C_3 : 10(\text{Flächen}/2)$ ,  $C_5 : 6(\text{Ecken}/2)$ . Durch eine Anpassung dieser Funktion an die Kohlrauschfunktion mit  $\beta = 0.7$  wurden die  $\tau_{S_I}$  bestimmt. Bild (5.1 a) zeigt diese intrinsischen Funktionen im Vergleich. Die Parameter der dreifach exponentiellen intrinsischen Funktion und der generalisierten Gammaverteilung der Anpassung an die  $F_2^+$  Relaxation sind dort angegeben. Die mit diesen Parametern aus Gleichung (5.1) berechneten  $G_4$  Korrelationen sind in Bild (5.1 b) gezeigt. Natürlich wird aus einer  $\tau$ -abhängigen dreifach exponentiellen Relaxation auch unter Berücksichtigung einer Verteilung keine exakte gestreckt exponentielle Funktion. Die Übereinstimmung ist aber dennoch so groß, dass eine experimentelle Unterscheidung sehr schwierig wäre.

Die Orientierungsrelaxation von ortho-Carboran ist nach dem hier verwendeten phänomenologischen Ansatz intrinsisch nichtexponentiell. Eine genauere Beschreibung ist mit dieser Methode aber nicht mehr möglich, da man anhand der Bilder (5.1  $c_1$  und  $c_2$ ) erkennt, dass eine dreifach exponentielle intrinsische Funktion und eine intrinsisch gestreckt exponentielle Funktion sehr ähnliche Auswirkungen auf die  $G_4$  Korrelation haben.

Der stetige Anstieg der Relaxationszeit bei wachsender Filtereffizienz ist zum einen der verwendeten Verteilung, zum anderen der verschwindenden Rückkehrwahrscheinlichkeit zu verdanken. Die Zweizeitkorrelation von ortho-Carboran hat gezeigt, dass aufgrund der endlichen Anzahl möglicher Orientierungen gerade die zweite Bedingung fallengelassen werden muss. Modelle mit einer endlichen Zahl möglicher Orientierungen werden in den nächsten Abschnitten beschrieben.

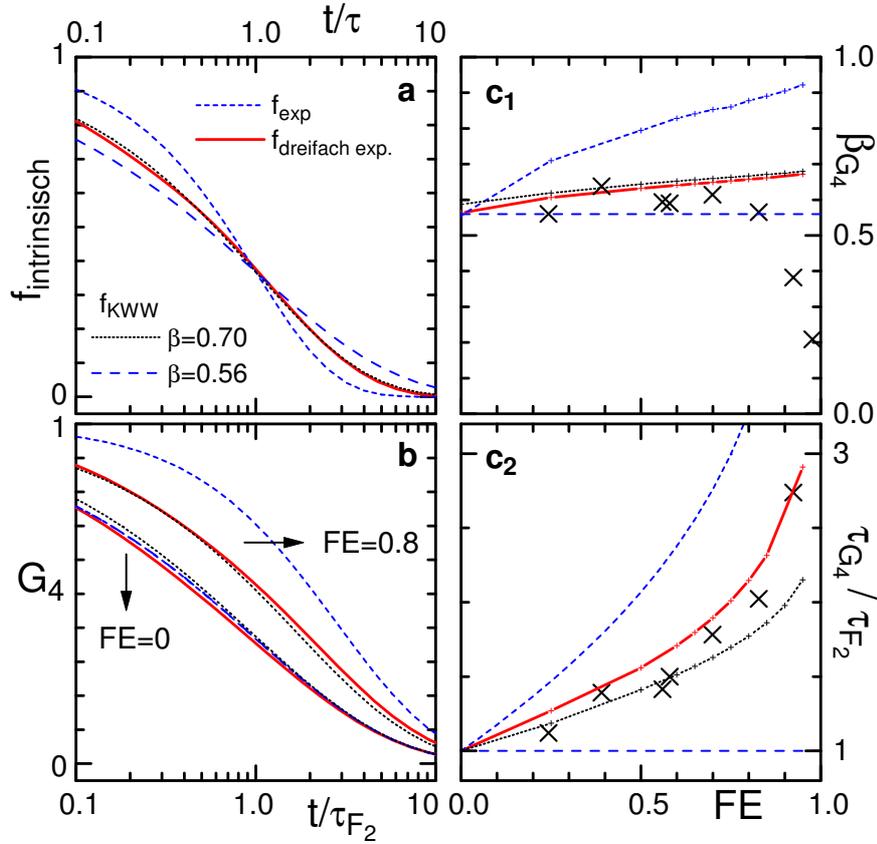


Abbildung 5.1: Für gestreckt exponentielle (KWW) und dreifach exponentielle intrinsische Funktionen (Bild a) wurde die  $G_4$  Korrelation berechnet. Die Zuordnung der Linien ist im Bild a angegeben und gilt ebenso für die anderen Bilder. Bild b zeigt  $G_4$  für Filtereffizienzen ( $FE$ ) von 0 und 0.8. Die intrinsisch exponentielle Funktion lässt sich durch die generalisierte Gamma Verteilung sehr gut auf die  $F_2^+$  Relaxation abbilden (im Bild nicht unterscheidbar). Die anderen intrinsischen Funktionen zeigen geringe Differenzen zu  $F_2^+$ . Die Parameter von KWW Anpassungen an die  $G_4$  Korrelationen sind in Bild  $c_1$  ( $\beta_{KWW}$ ) und  $c_2$  ( $\tau_{KWW}$ ) über  $FE$  aufgetragen. In Bild  $c_2$  wurden die theoretischen  $\tau_{KWW}(FE)$  Werte auf  $\tau_{KWW}(FE = 0)$  normiert. Die Kreuze repräsentieren die experimentellen Werte für ortho-Carboran bei  $T = 172K$ , normiert auf das experimentelle  $\tau_{F_2^+}$ .

Parameter:

$$F_2^+(t_m) : \tau_{F_2^+} = 0.87ms, \beta_{F_2^+} = 0.556; \quad FE = 1 - \exp(-(t_{\text{Filter}}/\tau_{F_2^+})^{\beta_{F_2^+}})$$

$$f_{\text{exp}}(t, \tau) = \exp(-t/\tau); \quad f_{\text{KWW}}(t, \tau) = \exp(-(t/\tau)^\beta)$$

Parameter von  $g^{GG}(\tau)$  für  $f_{\text{exp}}$  und  $f_{\text{KWW}}$  siehe Tabelle (5.2)

$$f_{\text{dreifach exp}}(t, \tau) = \frac{15}{31}e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \frac{10}{31}e^{-\frac{t}{\tau_3}} + \frac{6}{31}e^{-\frac{t}{\tau_5}}, \quad \tau_2 = 1.99\tau, \quad \tau_3 = 0.74\tau, \quad \tau_5 = 0.10\tau;$$

$$g_{f_{\text{dreifach exp}}}^{GG}(\tau): \alpha_{GG} = 0.69, \beta_{GG} = 1.3990, \tau_{GG}/\tau_{\text{KWW}} = 1.7274$$

## 5.2 Die Ikosaederdeckbewegung

Im vorangegangenen Abschnitt (5.1) wurden Kenntnisse über Molekül- bzw. Kristallsymmetrie kaum berücksichtigt. Hier soll die Punktsymmetrie der Moleküle in den Mittelpunkt der Auswertung gestellt werden.

Die Punktgruppen und Ordnungszahlen (Anzahl von Moleküle pro Elementarzelle ( $Z$ )) der kristallinen Phasen der Carborane sind bekannt (siehe Tabelle 3.2), die Raumgruppen aber meist nicht. Daher können keine Potentiale angegeben werden<sup>3</sup>. Die Einflüsse der Kristallsymmetrie auf die Molekülbewegung, obwohl oft der bestimmende Faktor (siehe z. B. die Reorientierungsbewegung der Fullere-ne [Copley, 1993]), bleibt zunächst unberücksichtigt, wird aber im Kapitel (5.3) indirekt vorausgesetzt werden. In diesem Abschnitt (5.2) wird nur die eigentliche Ikosaederdeckbewegung behandelt.

### Das Ikosaeder Modell

**Die Geometrie** Isotrope Reorientierungsmodelle setzen voraus, dass jede Orientierung im gesamten Raumwinkelbereich gleich wahrscheinlich auftritt. Unter 'quasi isotropen' Modellen sollen solche verstanden werden, in denen nur eine endliche Zahl gleich wahrscheinlicher Positionen existiert, so dass die Mittelung der auf diesen Positionen befindlichen EFG-Tensoren dennoch den Nulltensor ergibt. In Abschnitt (2.1.1, Gleichung (2.19)) wurde dies für ein bestimmtes Würfelmodell gezeigt. Für eine schnelle Reorientierung auf Ikosaederplätzen, unter Annahme einer radialen Ausrichtung der EFG-Hauptachsen (C-D Bindungen),  $\eta = 0$  und gleich wahrscheinlicher Positionen, reduziert sich der gemittelte EFG Tensor<sup>4</sup> zum Nulltensor  $\bar{\sigma} = 0$ . Die Ikosaederdeckbewegung gehört daher zu der Kategorie der quasi isotropen Bewegungen.

### Die Zweizeitkorrelation

Die Zweizeitkorrelationsfunktion lässt sich im Fall der Ikosaederdeckbewegung recht einfach angeben. Mit den in der Tabelle (B.4) aufgelisteten Charakteren erkennt man, dass Bedingung (C.38) erfüllt ist. Es treten also alle Gruppenelemente

<sup>3</sup>Eine Abschätzung der Potentiale aus Kenntnis der Raumgruppe von Phase I, wie es [Michel und Copley, 1997] für  $C_{60}$  erfolgreich durchgeführt haben, liegt jenseits der Möglichkeiten dieser Arbeit

<sup>4</sup>Zur Berechnung von  $\bar{\sigma}$  wurden Gleichung (2.18) und (2.17) verwendet. Die benötigten Euler- bzw. Polarwinkel (wegen  $\eta = 0$ :  $\alpha = 0$ ) sind z.B. aus Tabelle (B.2A) abzulesen:

$$\begin{array}{llllll} \beta_1 = \beta_a, & \gamma_1 = \pi; & \beta_5 = \beta_b, & \gamma_5 = \pi/2; & \beta_9 = \pi/2, & \gamma_9 = \pi - \beta_a; \\ \beta_2 = \beta_a, & \gamma_2 = 0; & \beta_6 = \beta_b, & \gamma_6 = \pi 3/2; & \beta_{10} = \pi/2, & \gamma_{10} = \beta_a; \\ \beta_3 = \pi - \beta_a, & \gamma_3 = \pi; & \beta_7 = \pi - \beta_b, & \gamma_7 = \pi/2; & \beta_{11} = \pi/2, & \gamma_{11} = \pi + \beta_a; \\ \beta_4 = \pi - \beta_a, & \gamma_4 = 0; & \beta_8 = \pi - \beta_b, & \gamma_8 = \pi 3/2; & \beta_{12} = \pi/2, & \gamma_{12} = 2\pi - \beta_a; \end{array}$$

mit  $\beta_a = \arctan(a/b)$  und  $\beta_b = \arctan(b/a)$ ,  $a$ : Kantenlänge,  $b$ : Abstand der Über nächsten-Nachbarecken (B.2).

der Ikosaedergruppe gleichwahrscheinlich auf und die Korrelationsfunktion lässt sich nach Gleichung (C.39) mit  $x_i = X(t_p\omega_i)$ ;  $X \in [\sin, \cos]$  und den Indizes der Eckpositionen des Ikosaeders  $i \in [1, \dots, 12]$ , schreiben als

$$E_2^{XX}(t_m) = \langle X(t_p\omega(t_m))X(t_p\omega(0)) \rangle \quad (5.4)$$

$$= \iiint_{\text{Pulver}} \left\{ \left| \frac{1}{n} \sum_i x_i \right|^2 + \left[ \frac{1}{n} \sum_i |x_i|^2 - \left| \frac{1}{n} \sum_i x_i \right|^2 \right] e^{-\frac{t_m}{\tau}} \right\} \quad (5.5)$$

Daraus wird deutlich, dass bei den eigentlichen Deckbewegungen eines idealen Ikosaeders die intrinsische Funktion einfach exponentiell ist. Die im vorherigen Abschnitt eingeführte dreifachexponentielle Funktion lässt sich demnach nicht durch die Molekülsymmetrie begründen. Die Ursache einer mehrfach exponentiellen intrinsischen Funktion könnte in der Kristallsymmetrie der Carborane begründet sein, dessen Potential der Molekülbewegung verschiedene Vorzugsachsen mit unterschiedlichen Reorientierungsraten aufzwingt.

Es wurde gezeigt, dass die normierte Restrestkorrelation gleich dem Inversen der Zahl  $N$  der unterschiedlichen Frequenzen  $\omega_i$  ist.  $\omega$  ist invariant gegenüber Inversion ( $\omega(\theta_{\text{Inversion}}) = P_2(\cos(\theta_{\text{Inversion}})) = P_2(\cos(\theta + \pi)) = \omega(\theta)$ ). Daher gibt es für den Ikosaeder  $N=6$  inäquivalente Positionen. Die Korrelationsfunktion (5.5) berechnet sich für den Grenzfall  $t_p \rightarrow \infty$  zu

$$E_2^{XX}(t_m)|_{t_p \rightarrow \infty} = \frac{1}{12} + \frac{5}{12} e^{-\frac{t_m}{\tau}}. \quad (5.6)$$

Zur Berechnung von Gleichung (5.6) wurden folgende Beziehungen verwendet

$$\begin{aligned} \iiint_{\text{Pulver}} x(\omega_i) x(\omega_j) \Big|_{t_p \rightarrow \infty} &= \frac{1}{2} \quad \forall \{(i = j) \text{ oder } (i \text{ inverse Position von } j)\} \\ &= 0 \quad \text{sonst.} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Damit ist die Bedingung für die normierte Restrestkorrelation erfüllt

$$\frac{E_2^{XX}(t_p \rightarrow \infty, t_m \rightarrow \infty)}{E_2^{XX}(t_p \rightarrow \infty, t_m \rightarrow 0)} = \frac{1}{6} = \frac{1}{N}. \quad (5.8)$$

Der niedrigere experimentelle Wert ( $\sim 1/12$ ) (siehe Abbildung (4.16)) der Zwei-zeit-Stimulierten-Echoexperimente für  $t_p, t_m \rightarrow \infty$  zeigt, dass es sich bei der Reorientierung der Carboranmoleküle im Kristall nicht um eine der Ikosaedersymmetrie angepassten Bewegung handelt. Reine  $N$  Platz Sprungbewegungen um eine festgehaltene  $C_N$  Symmetrieachse, sowie Bewegungen mit  $N \rightarrow \infty$  können aus demselben Grund ausgeschlossen werden.

Eine theoretische Möglichkeit zumindest die normierte Restrestkorrelation erklären zu können, ohne die Vorstellung einer Ikosaederdeckbewegung gänzlich

aufzugeben, ist eine Verkippung der C-D Bindungsachsen gegen die axiale Ausrichtung. Hierzu wurden die Eulerwinkel von sechs Ikosaedereckpositionen ( $k$ ), die nicht durch Inversion ineinander überführbar sind, um  $\Delta\epsilon$  variiert. Das Resultat für  $\beta'_k = \beta_k + \Delta\epsilon$  und  $\gamma'_i = \gamma_i + \Delta\epsilon$  mit  $k \in [1, \dots, 6]$ ;  $\Delta\epsilon \in [0^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 5^\circ]$  ist in Abbildung (5.2 a) dargestellt. Die Restrestkorrelation ist zwar jetzt gemäß Konstruktion kompatibel zu den Messungen, die Anfangsrestkorrelation wird aber deutlich unterschritten. Eine solche Bewegung setzt eine Verkippung der C-D Bindungen während der Reorientierungen voraus, die für jede Eckposition einen festen Wert besitzt. Ein starres Molekül mit verzerrten C-D Bindungen würde bei einer Ikosaederdeckbewegung der Kohlenstoffatome zu sehr viel mehr als zwölf inäquivalenten Deuteronen-Positionen führen, wodurch die Restrestkorrelation entsprechend verringert würde. Man könnte die Verzerrung abschätzen, die maximal erlaubt ist, um bei einer solchen Bewegung im experimentellen Messfenster eine Übereinstimmung der Restrestkorrelation zu erreichen, aber die Unterschreitung der Anfangsrestkorrelation bleibt dennoch bestehen.

Die Schwierigkeit, zwölf nichtäquivalente Positionen durch das Modell der gegen die axiale Richtung verkippten C-D Bindungen zu definieren, entfällt, wenn man eine Art Trans-Gauche Konformation einführt, wie sie etwa bei den Fullerenen [David u. a., 1992][Yan u. a., 1999] existiert. Jedem Molekül würden zwei Einstellmöglichkeiten zugeordnet, wodurch die Zahl der inäquivalenten Positionen verbunden mit der Ikosaederdeckbewegung auf jeder dieser zwei Konformationen,  $N = 2 \cdot 6 = 12$ , dem experimentellen Wert entspräche. Zusätzlich hätte man durch die Austauschrate zwischen den Konformationen eine zweite Zeitskala und könnte dem experimentellen Befund einer intrinsisch nichtexponentiellen Funktion zumindest durch eine biexponentielle Funktion gerecht werden. Dieses Szenario wurde getestet, indem die Restrestkorrelation von Bewegungen zwischen Positionen zweier Ikosaeder berechnet wurde, die zum einen um  $90^\circ$  einer  $C_2$ -Achse, zum anderen um  $30^\circ$  einer  $C_3$ -Achse gegeneinander verdreht sind (siehe Abbildung (5.2 b)). Es zeigt sich, dass zwar die Restrestkorrelation übereinstimmt, die Anfangsrestkorrelation aber wieder deutlich unterschätzt wird.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die kleinere experimentelle Restrestkorrelation des Zweizeit-Stimulierten-Echoexperimentes eine einfache Ikosaederdeckbewegung der Carborane ausschließt. Auch das  $\tau_4/\tau_2$  Verhältnis kann nicht allein durch eine solche Bewegung erklärt werden, da diese exponentiell ist. Ein Trans-Gauche Szenario muss ebenfalls ausgeschlossen werden, da es mit der Anfangsrestkorrelation inkompatibel ist. Der Versuch, die Reorientierung der Carboranmoleküle nur anhand der Ikosaederpunktsymmetrie zu erklären, ist daher nicht erfolgreich.

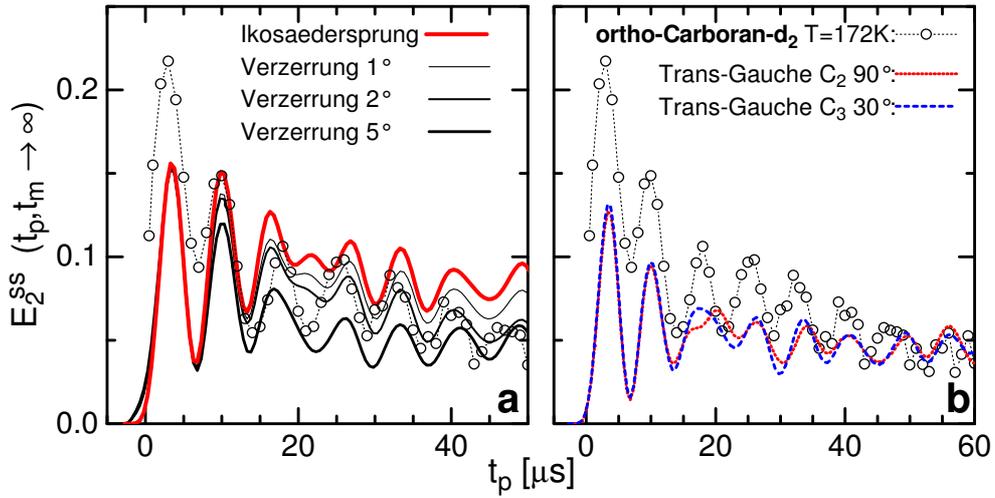


Abbildung 5.2: Die experimentelle Restkorrelation  $E_2^{xx}(t_p, t_m \rightarrow \infty)$  ( $x = \sin$ ) von ortho – Carboran –  $d_2$  bei  $T=172\text{K}$  (offene Kreise; siehe auch Abbildung (4.16)) im Vergleich zu Modellrechnungen von ikosaederartigen Reorientierungen mit  $\delta_Q = 2\pi \cdot 130\text{kHz}$ . Die Ergebnisse der Rechnungen wurden um  $2.7\mu\text{s}$  nach links verschoben.

Bild a zeigt die Simulation für Ikosaederdeckbewegungen, wobei die im Bild angegebenen Verkippungen der C-D Bindung um  $\Delta\epsilon$  angenommen wurde. Die rote Linie entspricht der eigentlichen Ikosaederdeckbewegung ( $\Delta\epsilon = 0$ ).

In Bild b sind zwei Bewegungen zwischen Positionen zweier gegeneinander verdrehter Ikosaeder dargestellt. Zum einen ist ein Ikosaeder gegenüber dem anderen um  $90^\circ$  einer  $C_2$ -Achse gedreht (schwarze punktierte Linie), zum anderen um  $30^\circ$  einer  $C_3$ -Achse (blaue gestrichelte Linie).

### Die Vierzeitkorrelation

Die Zweizeitkorrelation hat gezeigt, dass in ortho-Carboran keine Ikosaederdeckbewegung stattfindet. Im Hinblick auf die experimentelle Methode ist es interessant, die Auswirkungen dieser Bewegung auf Vierzeitkorrelationen unter einfachen Bedingungen zu untersuchen. Allerdings konnte das im vorherigen Kapitel angewandte gruppentheoretische Verfahren für die Berechnung von Zweizeitkorrelationen unter Berücksichtigung der Ikosaedersymmetrie nicht auf Vierzeitkorrelationen übertragen werden, obwohl auch hier Symmetrieargumente eine Rolle spielen werden. Die Korrelationsfunktionen werden im Folgenden nach der im Anhang (C.1) beschriebenen Methode berechnet.

Für die Ikosaederdeckbewegung wird jetzt ein stationärer Markoff-Prozess zwischen gleichwahrscheinlichen Positionen  $W_{\Omega_i} = 1/12$  angenommen. Die Wechsel der Ikosaederpositionen sind durch die Übergangsratenmatrix  $\Pi_{k,i} = r - 12r\delta_{k,i}$  mit der Übergangsrate  $r$  beschrieben. Mit Hilfe dieser Matrix lässt sich nach Gleichung (C.15) die bedingte Wahrscheinlichkeit, dass nach einer Zeit  $t_m$  ein Wechsel der Position von  $i$  nach  $k$  stattfindet, angeben ( $\tau = 1/(12r)$ ):

$$\begin{aligned} P(\Omega_k, t_m | \Omega_i) |_{i=k} = P_{ii} &= \frac{1}{12} + \frac{11}{12} e^{-\frac{t_m}{\tau}} = P^1 \\ P(\Omega_k, t_m | \Omega_i) |_{i \neq k} = P_{ki} &= \frac{1}{12} - \frac{1}{12} e^{-\frac{t_m}{\tau}} = P^2 \end{aligned} \quad (5.9)$$

Zunächst sollen die Zweizeitkorrelationen  $E_2^{XX}(t_m)$  der Stimulierten-Echos (Zeeman:  $X = \cos$ ; Alignment:  $X = \sin$ ) berechnet werden. Man kann diese schreiben als

$$\begin{aligned} E_2^{XX}(t_m) &= \langle X(\omega(t_m)t_p) X(\omega(0)t_p) \rangle \\ &= \sum_{ki} \underbrace{\left[ \int \int \int_{\text{Pulver}} X(\omega_k t_p) X(\omega_i t_p) \right]}_{I_{ki}^{XX}} P(\Omega_k, t_m | \Omega_i) W_{\Omega_i} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Aufgrund der Symmetrie des Moleküls und Inversionssymmetrie von  $\omega$  gibt es für die Ikosaederdeckbewegung nur zwei nichtäquivalente Integrale<sup>5</sup>  $I_{ki}$ . Diese Integrale lassen sich mit Hilfe der Gleichung (2.15) und den aus Tabelle (B.2) bestimmbaren Eulerwinkeln numerisch berechnen. Durch Einsetzen der bedingten

---

<sup>5</sup>Keine Ikosaedereckposition ist gegenüber einer anderen ausgezeichnet, daher kann oBdA  $I_{ki} = I_{k1}$  gesetzt werden. Wegen der Inversionssymmetrie von  $\omega$  ( $\omega_i = \omega_{i'}$ ) ist  $I_{11} = I_{1'1}$ . Jede der fünf Nächste-Nachbarpositionen sind zueinander äquivalent und durch die Inversionssymmetrie auch zu den fünf äquivalenten Übernächsten-Nachbarpositionen und man kann  $I_{ki} |_{k \neq (i, i')} = I_{21}$  setzen.

Wahrscheinlichkeiten (5.9) schreibt sich (5.10) zu

$$E_2^{XX}(t_m) = \sum_{ki} I_{ki}^{XX} P_{ki}(t_m) W_i \quad (5.11)$$

$$= [P^1 (12I_{11}^{XX}) + P^2 (12I_{11}^{XX} + 120I_{21}^{XX})] \frac{1}{12} \quad (5.12)$$

Für  $t_p \rightarrow \infty$  ist  $I_{11}^{XX} \simeq 1/2$  und  $I_{12}^{XX} \simeq 0$ , und damit erhält man für die normierte Restrestkorrelation wieder  $1/6$ .

Zur Berechnung der Vierzeitkorrelationen ist die Forderung entscheidend, dass die Reorientierung ein Markoff-Prozess sei. Damit kann die vereinigte Wahrscheinlichkeit  $W_4$  in bedingte Wahrscheinlichkeiten aufgeteilt werden, für die die Lösungen (für den äquivalenten Ikosaedersprung) bereits durch die Gleichungen (5.9) gegeben sind. Die Vierzeitkorrelation lässt sich dadurch wie folgt formulieren ( $X, Y \in \{\sin, \cos\}$ ):

$$X_4^{XXYY}(t_0, t_{m_1}, t_{m_2}, t_{m_3}; t_p) = \langle X(\omega(t_0)t_p) X(\omega(t_{m_1})t_p) Y(\omega(t_{m_2})t_p) Y(\omega(t_{m_3})t_p) \rangle$$

$$= \sum_{ijkl} \underbrace{\left[ \int \int \int \int_{\text{Pulver}} X_i X_j Y_k Y_l \right]}_{I_{ijkl}^{XXYY}} W_i(t_0) P(j, t_{m_1}|i) P(k, t_{m_2}|j) P(l, t_{m_3}|k) \quad (5.13)$$

$$= \frac{1}{12} \sum_{ijkl} I_{ijkl}^{XXYY} P_1^{(1|2)} P_2^{(1|2)} P_3^{(1|2)} \quad (5.14)$$

wobei der Index  $x$  in  $P_x^{(1|2)}$  die Mischzeit  $t_{m_x}$  bezeichnet. Eine Eins im oberen Index bedeutet, dass kein Positionswechsel während dieser Zeit stattfindet. Entsprechend kennzeichnet eine Zwei einen Positionswechsel (siehe Gleichung (5.9)).

Die Anzahl ( $12^4$ ) der Integrale  $I_{ijkl}^{XXYY}$  reduziert sich durch Berücksichtigung der Symmetrie der Korrelationsfunktion (XXXX bzw. XXYY) und der Symmetrie der Reorientierung<sup>6</sup>. Aus solchen Überlegungen und dem Vergleich der Integrale, kann die Vierzeit-Korrelationsfunktion für eine Ikosaederdeckbewegung durch 14 nichtäquivalente Integrale angegeben werden, die in Abbildung (5.3) als Funktion

<sup>6</sup> Es ist zum Beispiel keine Ikosaedereckposition ausgezeichnet, so dass sich Gleichung (5.14) schreiben lässt als  $\frac{12}{12} \sum_{lkj1} I_{lkj1}^{YYXX} P_3^{(1|2)} P_2^{(1|2)} P_1^{(1|2)}$ . Da die  $I^{XXXX}$  Integrale nicht von der Anordnung der Indizes abhängen, kann man folgenden Satz anwenden [Bronstein und Semendjajew, 1989, Seite 112]. Die Anzahl aller voneinander verschiedenen Kombinationen mit Wiederholungen von  $k$  Elementen der Ordnung  $r$  ist:

$$\binom{k+r-1}{r} = \frac{(k+r-1)!}{r!(k-1)!}. \quad (5.15)$$

Daher reduziert sich die Zahl der möglichen unterschiedlichen Integrale nur durch diese Eigenschaft von  $12^4 = 20736$  mit  $k = 12$  und  $r = 4$  auf 1365. Die Zahl unterschiedlicher  $I^{XXYY}$  Integrale ergibt sich dementsprechend zu  $78 \cdot 78 = 6084$ .

von  $t_p$  dargestellt sind. Die Ikosaederpositionen sind mit Indizes gekennzeichnet. Die Positionen 2-6 sind die fünf Nachbarpositionen von 1, die Positionen 7-11 die fünf Übernächsten-Nachbarpositionen und Position 12 ist die zu 1 inverse Position (siehe Abbildung (B.1)).

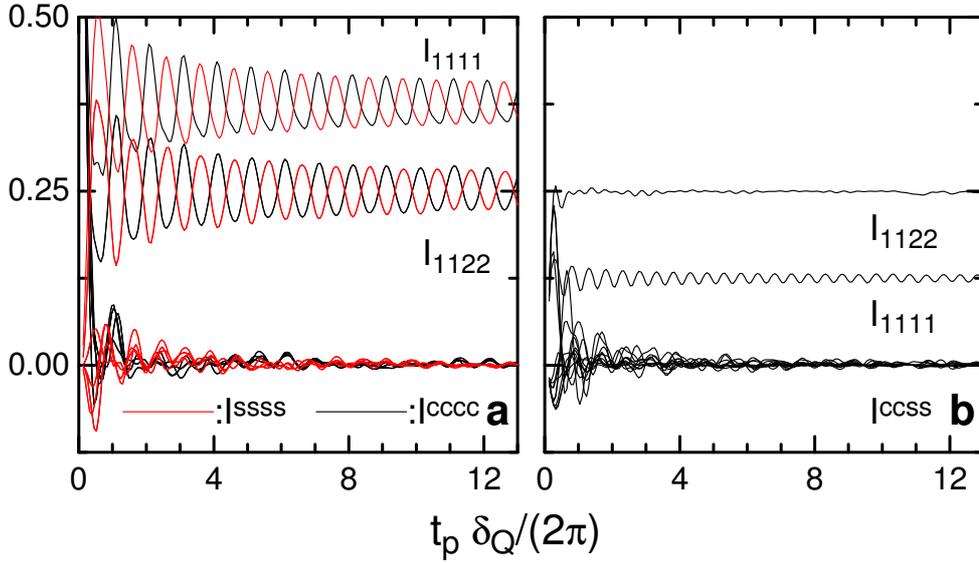


Abbildung 5.3: Der geometrische Anteil  $I_{ijkl}^{XXYY}$  der Vierzeitkorrelation  $\langle X(\omega_1 t_p) X(\omega_2 t_p) Y(\omega_3 t_p) Y(\omega_4 t_p) \rangle$  mit  $X, Y \in [\sin, \cos]$  für die Ikosaederdeckbewegung im Pulvermittel. Mit anwachsendem  $t_p$  gehen alle Integrale gegen null. Nur die wenigen explizit bezeichneten Integrale streben gegen die Grenzwerte  $1/8$ ,  $2/8$  und  $3/8$ .

Mit Hilfe der Integrale lässt sich aus Gleichung (5.16) die  $X_4$  Korrelation berechnen. Abbildung (5.4) zeigt die berechneten Plateauwerte der Vierzeitkorrelationen  $F_4$  und  $L_4 (= F_4^{ssss})$  im Vergleich zu den für ortho-Carboran experimentell bestimmten Werten.

Der für die  $L_4$  Korrelation erwartete Wert ( $7/15$ ) ist im geforderten Limes  $t_p \rightarrow 0$  erfüllt, aber schon nach wenigen Mikrosekunden weicht  $F_4^{ssss}(t_p)$  davon ab. Die in Abbildung (5.4 b1) gezeigten experimentellen Werte sind zwar mit  $t_p = 0.1 \mu s$  gemessen worden. Allerdings wurde in Kapitel (4.5) deutlich, dass die wirkliche Evolutionszeit durch den Einfluss endlicher Pulslängen ( $t_\pi \sim 6 \mu s$ ) effektiv noch etwa drei Mikrosekunden länger ist. Dieser Wert wurde zur Darstellung der experimentellen Werte verwendet. Aus diesem Grund ist das  $L_4$  Experiment nicht geeignet, die Existenz eines Austauschprozesses für eine Ikosaederdeckbewegung zweifelsfrei nachzuweisen.

$$\begin{aligned}
& X_4^{XXYY}(t_0, t_{m_1}, t_{m_2}, t_{m_3}; t_p) = \\
& \frac{12}{12} \left[ 1 \cdot \sum_{1,1,k,l} P_1^1 P_2^{(1|2)} P_3^{(1|2)} I_{1,1,k,l}^{XXYY} + 1 \cdot \sum_{1,12,k,l} P_1^2 P_2^{(1|2)} P_3^{(1|2)} I_{1,12,k,l}^{XXYY} + \right. \\
& \left. 5 \cdot \sum_{1,2,k,l} P_1^2 P_2^{(1|2)} P_3^{(1|2)} I_{1,2,k,l}^{XXYY} + 5 \cdot \sum_{1,7,k,l} P_1^2 P_2^{(1|2)} P_3^{(1|2)} I_{1,7,k,l}^{XXYY} \right] \\
& = P_1^1 P_2^1 P_3^1 [ I_{1111} ] + \\
& P_1^1 P_2^1 P_3^2 [ I_{1111} + 10I_{1112} ] + \\
& P_1^1 P_2^2 P_3^1 [ I_{1111} + 10I_{1122} ] + \\
& P_1^1 P_2^2 P_3^2 [ I_{1111} + 10I_{1122} + 30I_{1112} + 40I_{1123} + 40I_{1124} ] + \\
& P_1^2 P_2^1 P_3^1 [ I_{1111} + 10I_{1211} ] + \\
& P_1^2 P_2^1 P_3^2 [ I_{1111} + 10I_{1112} + \\
& 10I_{1211} + 20I_{1212} + 40I_{1213} + 40I_{1214} ] + \\
& P_1^2 P_2^2 P_3^1 [ I_{1111} + 10I_{1122} + 30I_{1211} + 40I_{1233} + 40I_{1244} ] + \\
& P_1^2 P_2^2 P_3^2 [ I_{1111} + 10I_{1122} + 30I_{1112} + 30I_{1211} + \\
& 40I_{1123} + 40I_{1124} + 40I_{1233} + 40I_{1244} + 60I_{1212} + \\
& 80I_{1236} + 80I_{1245} + 280I_{1213} + 280I_{1214} + 320I_{1234} ] \\
& \tag{5.16}
\end{aligned}$$

Es ist erstaunlich, dass die  $F_4$  Korrelation überhaupt für die Ikosaederdeckbewegung, welche ein intrinsisch exponentieller Prozess ohne Austausch ist, abfällt. Allgemein (siehe z. B. [Sillescu, 1996]) wird ein Abfall dieser Korrelation als Hinweis auf die Existenz eines dynamischen Austauschprozesses gedeutet. Dabei wird implizit vorausgesetzt, dass sich die Resonanzfrequenz bei jeder Reorientierung ändert, während der Austausch für eine Änderung der Zeitskala sorgt. Bei einer endlichen Zahl möglicher Positionen führt die Existenz einer Untermenge von inversen Positionen mit äquivalenter Resonanzfrequenz dazu, dass es zwei Arten von Reorientierungen gibt, wobei solche ohne Frequenzänderung formal als Austauschprozess gedeutet werden können.

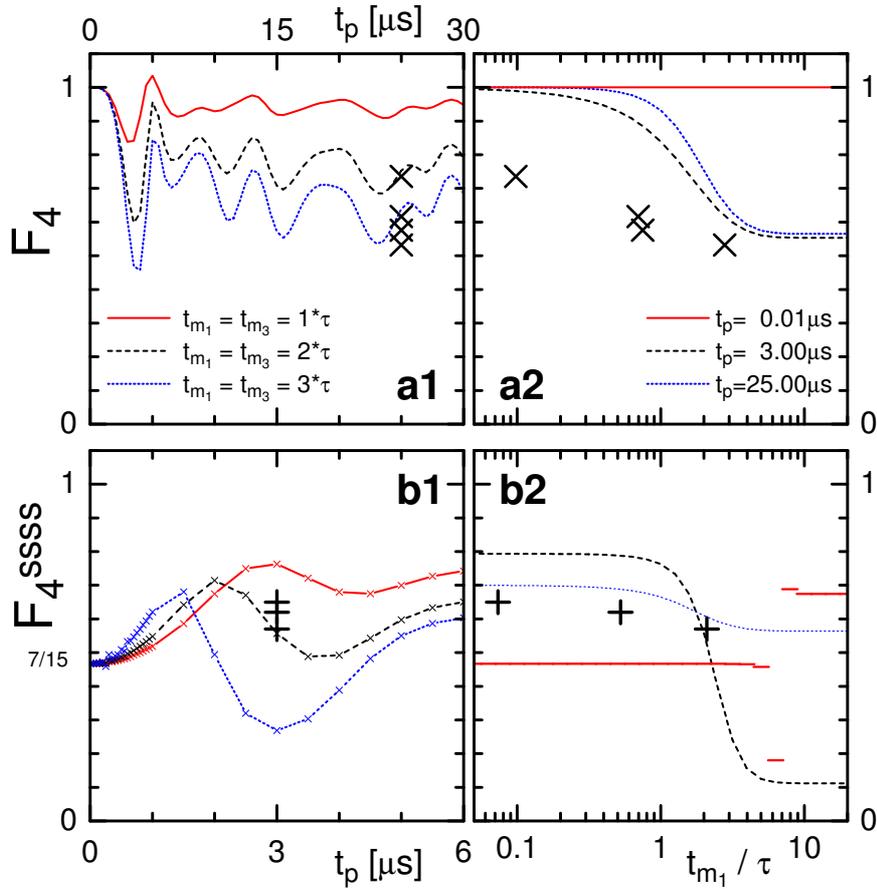


Abbildung 5.4: Die Plateauwerte ( $t_{m_2} \rightarrow \infty$ ) der Vierzeitkorrelationen  $F_4$  (Bilder a) und  $F_4^{ssss}$  (Bilder b) für ortho-Carboran (Kreuz- und Plus-Symbole) und einer Ikosaederdeckbewegung mit exponentiellem Zerfall der bedingten Wahrscheinlichkeit (Zerfallszeit  $\tau$ ). Die  $t_p$ -Abhängigkeit zeigen die Bilder a1 und b1 für drei konstante Verhältnisse  $t_{m_1}/\tau$ , die in Bild a1 angegeben sind.

Parameter der experimentellen Werte siehe Tabelle (E.7)

**Die  $X_4$  Korrelation** kann für  $t_p \rightarrow \infty$  leicht angegeben werden, da in diesem Limes nur noch wenige Integrale von null verschieden sind<sup>7</sup>. Aus Gleichung (5.16) erhält man

$X_4^{XXXX}$		$X_4^{XYY} \Big _{X \neq Y}$	
$\frac{3}{8}$	$P^{111}$	$\frac{1}{8}$	
$\frac{3}{8}$	$P^{112}$	$\frac{1}{8}$	
$\frac{23}{8}$	$P^{121}$	$\frac{21}{8}$	
$\frac{23}{8}$	$P^{122}$	$\frac{21}{8}$	(5.17)
$\frac{3}{8}$	$P^{211}$	$\frac{1}{8}$	
$\frac{43}{8}$	$P^{212}$	$\frac{1}{8}$	
$\frac{23}{8}$	$P^{221}$	$\frac{21}{8}$	
$\frac{143}{8}$	$P^{222}$	$\frac{21}{8}$	

$$\begin{aligned}
 X_4^+ \Big|_{t_p \rightarrow \infty} &= \frac{1}{2} (X_4^{XXXX} + X_4^{YYXX}) \\
 &= \frac{1}{4} [P^{111} + P^{112} + P^{211}] + \frac{11}{4} [P^{121} + P^{122} + P^{212} + P^{221}] + \frac{41}{4} P^{222}
 \end{aligned}
 \tag{5.18}$$

Im Limes  $t_p \rightarrow \infty$  vereinfacht sich die Berechnung der Vierzeitkorrelation der Markoff-Ikosaederdeckbewegung. Bei Berücksichtigung einer Korrelationszeitenverteilung ist dies eine große Erleichterung. Bevor die Berechnung der Selektionskorrelation durchgeführt wird, sollen zunächst Plateauwerte der Vierzeitkorrelationen angegeben werden.

Für das Austauschexperiment  $F_4$  des Markoff-Ikosaedersprungs erhält man im Limes  $t_p \rightarrow \infty$  für  $t_{\text{Filter}} \rightarrow 0$

$$E_4^+(t_p \rightarrow \infty, t_m = 0) = \frac{1}{4} \quad ; \quad E_4^+(t_p \rightarrow \infty, t_m \rightarrow \infty) = \frac{1}{4}$$

Daher zerfällt die  $F_4$  Korrelation in diesem Limes nicht. Im Grenzfall  $t_{\text{Filter}} \rightarrow \infty$  berechnet man folgende Plateaus

$$E_4^+((t_p \rightarrow \infty, t_m = 0)) = \frac{14}{4 \cdot 144} \quad ; \quad E_4^+((t_p \rightarrow \infty, t_m \rightarrow \infty)) = \frac{22}{3 \cdot 4 \cdot 144}$$

---

<sup>7</sup>Im Limes  $t_p \rightarrow \infty$  sind fast alle Integrale gleich null. Außer diejenigen ohne Positionswechsel bzw. beliebige Wechsel in die inverse Position, für die gilt:  $I^{XXXX} \simeq 3/8$  und  $I^{XYY} \Big|_{X \neq Y} \simeq 1/8$ . Findet während der ersten und dritten Mischzeit kein Positionswechsel bzw. ein Wechsel in die inverse Position statt, während der zweiten Mischzeit ein Wechsel in eine zur zweiten Position nicht inversen Position, so sind die Integrale ungefähr gleich  $1/4$ . Weiterhin muss man die Vertauschbarkeit der ersten und zweiten bzw. dritten und vierten Position in den  $I^{XYY}$  und aller Positionen in den  $I^{XXXX}$  Integralen beachten.

Damit fällt das  $F_4$  Experiment für eine Ikosaederdeckbewegung im Limes  $(t_p, t_{\text{Filter}}) \rightarrow \infty$  auf 11/21 ab. Abbildung (5.4 a2) zeigt, dass dieser Grenzwert bereits für  $t_p \sim 3\mu\text{s}$  und  $t_{\text{Filter}} \geq 5\tau$  erreicht wird.

Der Plateauwert von  $G_4$  für  $t_p \rightarrow \infty$  eines exponentiellen intrinsischen Prozesses ohne Verteilung der Korrelationszeit, lässt sich (mit  $P_2^1(t_{m_2} \rightarrow 0) = 1, P_2^2(t_{m_2} \rightarrow 0) = 0$ ) angeben zu

$$G_4^{\text{Plateau}} = \frac{G_4(t_p \rightarrow \infty; t_{m_2} \rightarrow 0; t_{m_3} \rightarrow \infty)}{G_4(t_p \rightarrow \infty; t_{m_2} \rightarrow 0; t_{m_3} \rightarrow 0)} = \frac{\frac{1}{144}(7 + 5 e^{-\frac{t_{m_{\text{Filter}}}}{\tau}})}{\frac{1}{12}(1 + 5 e^{-\frac{t_{m_{\text{Filter}}}}{\tau}})} \quad (5.19)$$

Für  $t_{m_{\text{Filter}}} \rightarrow 0$  ist  $G_4^{\text{Plateau}} = 1/6$  und entspricht der Zweizeitkorrelation (also der normierten Restrestkorrelation). Mit größerer Mischzeit  $t_{m_1}$  wächst der Plateauwert von  $G_4$  stetig an auf  $G_4^{\text{Plateau}}(t_{m_{\text{Filter}}} \rightarrow \infty) = 7/12$  (siehe die unterbrochene Linie in Abbildung (5.5 c1)).

Natürlich ist das Verhalten von  $G_4$  insbesondere für eine Verteilung von Korrelationszeiten interessant. Die intrinsische Funktion  $f_i$  für die Ikosaederdeckbewegung ist durch Gleichung (5.18) gegeben. Der Einfachheit halber wird in diesem Abschnitt nur  $f_i(t_p \rightarrow \infty)$  betrachtet, wobei folgende Formulierung besonders für die  $G_4$  Korrelation geeignet ist:

$$\begin{aligned} X_4 |_{t_p \rightarrow \infty} &= \frac{1}{2} (X_4^{XXXX} + X_4^{YYYY}) \\ &= \frac{1}{4} P_3^1 [P_1^1 P_2^1 + P_1^2 P_2^1 + 11P_1^2 P_2^2 + 11P_1^1 P_2^2] + \\ &\quad \frac{1}{4} P_3^2 [P_1^1 P_2^1 + 11P_1^1 P_2^2 + 11P_1^2 P_2^1 + 41P_1^2 P_2^2] \\ &= X_4'(t_{m_1}, t_{m_2}) + X_4''(t_{m_1}, t_{m_2}) e^{-\frac{t_{m_3}}{\tau}} \end{aligned} \quad (5.20)$$

Da die Ikosaederdeckbewegung ein intrinsisch exponentieller Prozess ist ( $f_i \sim e^{-\frac{t_{m_3}}{\tau}}$ ), können die Verteilungsparameter der generalisierten Gammaverteilung  $g^{GG}$  (siehe Gleichung (5.2)) für  $\beta_{\text{int}} = 1$  verwendet werden, durch die bereits in Kapitel (5.1.1) die experimentelle Zweizeitkorrelation angepasst wurde. Die Parameter sind in Tabelle (5.3) angegeben. Die Verteilung ist in Abbildung (5.5 a) aufgetragen. Ist die Filterzeit gleich null, stimmt der aus der Verteilung berechnete dynamische Anteil der  $G_4$  Korrelation sehr gut mit der KWW-Anpassung der Zweizeitkorrelation überein (waagrechte Striche in Abbildung (5.5 b)). Mit zunehmender Filterzeit ( $t_{m_1}$ ) bzw. Filtereffizienz wird die  $G_4$  Korrelation zunächst in Übereinstimmung zur phänomenologischen Abschätzung für intrinsisch exponentielle Prozesse (Gleichung (1.9)) langsamer und exponentieller (Abbildung (5.5 c2)). Sie bleibt aber bei höheren Filterzeiten schneller als erwartet und kehrt für sehr große Filterzeiten schließlich wieder zu dem Verhalten zurück, das dem ungefilterten Ensemble entspricht (senkrechte Striche in Abbildung (5.5 b)). Dies ist Ausdruck der Unzulänglichkeit des Filterprozesses, falls nur eine endliche Anzahl von Positionen vorhanden ist. Schon gefilterte schnelle Deuteronen kehren unweigerlich wieder auf ihren ursprünglichen Platz zurück und sind dadurch wieder Teil des gefilterten Ensembles, das daher für lange Filterzeiten wieder gleich dem Gesamtensemble ist.

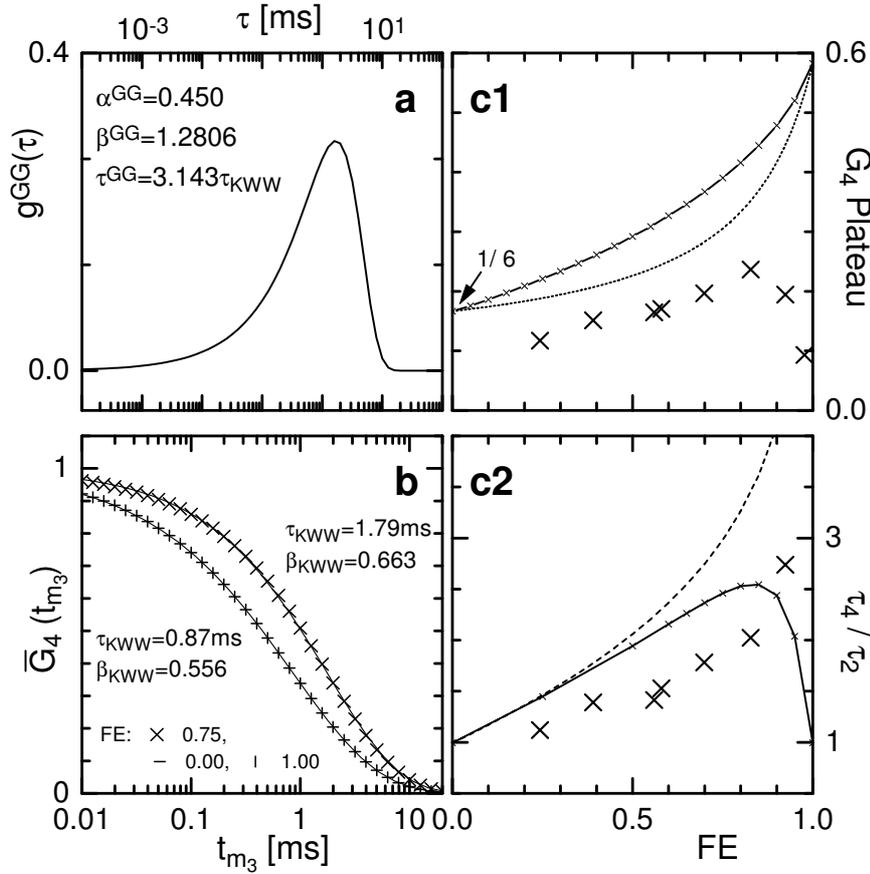


Abbildung 5.5: Die Auswirkung der Filterzeit auf die Vierzeitkorrelation  $G_4$  von ortho-Carboran bei 172K und dem Modell der Ikosaederdeckbewegung für  $t_p \rightarrow \infty$ .

Bild a zeigt die aus der experimentellen Zweizeitkorrelation gewonnene Verteilung  $g^{GG}$ . Mit dieser Verteilung wurden  $G_4$  Korrelationen für die Ikosaederdeckbewegung berechnet. Für drei charakteristische Filterzeiten ist der normierte dynamische Anteil  $\bar{G}_4(t_{m_3}) = (G_4(t_{m_3}) - G'_4)/(G_4(0) - G'_4)$  mit  $G'_4 = G_4(t_{m_3} \rightarrow \infty)$  in Bild b dargestellt (die Parameter von KWW Anpassungen sind angegeben).

Bild c zeigt in Abhängigkeit der Filtereffizienz. In c1 erkennt man den  $G_4$  Plateauwert ( $G_4(t_{m_3} \rightarrow \infty)/G_4(t_{m_3} \rightarrow 0)$ ) für das Experiment (Kreuz-Symbole) und das Modell mit (durchgezogene Linie) und ohne Verteilung (unterbrochene Linie).

In Bild c2 ist das Verhältnis der Korrelationszeit von Vier- zu Zweizeitkorrelation aufgetragen. Die unterbrochene Linie repräsentiert einen exponentiellen Prozess mit unendlich vielen Positionen  $N$ , ( $N \rightarrow \infty$  : verschwindende Rückkehrwahrscheinlichkeit). Die durchgezogene Linie kennzeichnet den Ikosaedersprungprozess ( $N = 12$  : endliche Rückkehrwahrscheinlichkeit) und die Kreuz-Symbole stellen die experimentellen Werte für ortho-Carboran dar.

### 5.3 Das 'Kipp-Sprung'-Modell

Die vorangegangenen Abschnitte dieses Kapitels haben gezeigt, dass die Reorientierung von ortho-Carboran in der orthorhombischen Kristallphase weder durch ein isotropes phänomenologisches Modell, noch durch die alleinige Berücksichtigung der näherungsweise Ikosaedersymmetrie des Moleküls befriedigend beschrieben werden kann. Es ist zu vermuten, dass die Bewegung der Moleküle wesentlich von dem unbekanntem Kristallpotential beeinflusst wird. Um dennoch ein Reorientierungsmodell zu entwickeln, das den experimentellen Befunden an ortho-Carboran (siehe Kapitel 4) gerecht wird, sollen diese unter dem Aspekt der Reorientierungsgeometrie und im Hinblick auf die Modellbildung kurz zusammengefasst werden.

Die 1D Deuteronen-Spektren (Abschnitt (4.2)) und Zweizeit-Stimulierten-Echoexperimente (Abschnitt (4.5)) deuten auf eine nichtisotrope Reorientierung hin. Das 2D Austauschspektrum ist kompatibel zu einer der Ikosaedersymmetrie angepassten Bewegung mit zusätzlichen kleinwinkligen Reorientierungssprüngen (siehe Abschnitt (4.3)). Die 1D Spektren können durch eine Reorientierung um eine quasi Symmetrieachse des Moleküls mit einer zusätzlichen temperaturabhängigen Mittelung (z.B. einer Konusbewegung) beschrieben werden. Die durch eine Bewegung um eine quasi  $C_3$ -Symmetrieachse resultierende Verschmälerung liegt näher am experimentellen Wert als diejenige, die durch eine Bewegung um die echte  $C_2$ -Symmetrieachse hervorgerufen wird (siehe Abbildung (4.6)). Insbesondere ist auch der Anfangswert ( $t_p \rightarrow 0$ ) der Alignment-Restkorrelation eher zu einer  $C_3$ -, als zu einer  $C_2$  Bewegung kompatibel (siehe Abbildung (4.16)). Der Wert der normierten Restrestkorrelation der Zweizeit-Stimulierten-Echos von etwa  $1/12$  weist auf 12 inäquivalente (ungleiche Resonanzfrequenzen) Orientierungen hin.

Ein Bewegungsmodell, das diesen experimentellen Beobachtungen an ortho-Carboran Rechnung trägt, könnte aus einem Dreiplatzsprung um vier gegeneinander verkippte quasi Ikosaeder  $C_3$ -Symmetrieachsen bestehen. Dieses sogenannte 'Kipp-Sprung'-Modell wird in diesem Kapitel definiert und diskutiert.

Nachdem im nächsten Abschnitt die Definition des Modells erfolgt ist, werden die Zweizeit-Stimulierten-Echos verwendet, um die geometrischen und dynamischen Modellparameter an die experimentellen Ergebnisse für ortho-Carboran- $d_2$  anzupassen. Im Anschluss wird das experimentelle Endzustand-Austauschspektrum mit einer Simulation mit diesen angepassten Parametern des Kipp-Sprung-Modells verglichen. Das Endzustand-Austauschspektrum dient insbesondere bei Großwinkelsprüngen selbst oft zur Charakterisierung der Reorientierungsgeometrie. Da es für ortho-Carboran schwer zu messen ist (vergleiche Abschnitt (4.3)), wird das 2D Spektrum hier nur zur qualitativen Bestätigung der aus der Restkorrelation gewonnenen Parameter herangezogen. Mit Hilfe der gewonnenen Modellparameter ist es möglich, die Vierzeitkorrelationen insbesondere der Selektions- und Austauschexperimente von ortho-Carboran mit Modellrechnungen zu ver-

gleichen. Zum Abschluss wird auf die Spin-Gitter Relaxation im Rahmen dieses Modells eingegangen.

### 5.3.1 Die Definition des Modells

Die Definition des Kipp-Sprung Reorientierungsmodells erfolgt in zwei Abschnitten. Nachdem die Geometrie festgelegt ist, erfolgt die Definition der Dynamik als ein spezieller stochastischer Prozess.

#### Die Geometrie des Modells

Die vier gegeneinander verkippten  $C_3$ -Symmetrieachsen  $\alpha \in [1, 2, 3, 4]$  und Iko-saederorientierungen werden ausgehend von einem Ikosaeder mit einer zu der z-Achse eines kartesischen Koordinatensystems parallelen  $C_3$ -Symmetrieachse, durch eine Drehung um die z-Achse mit dem Winkel  $\gamma_\alpha$  (siehe Abbildung (5.6 links)) und anschließender Verkippfung der  $C_3$ -Achse in vier unterschiedliche Raumrichtungen  $\Omega_\alpha$  mit den Polarwinkeln  $\Theta_\alpha$  und  $\varphi_\alpha$  gewonnen (siehe Abbildung (5.6 rechts)). Die in Raumrichtungen  $\Omega_\alpha$  orientierten Moleküle sollen einen Dreiplatzsprung zwischen den Positionen  $i \in [1, 2, 3]$  ausführen.

Die Eckkoordinaten des Ursprungskosaeders sind durch die in Tabelle (B.2 B) angegebenen definiert. Es gibt zwei unterschiedliche Eckpositionen relativ zu der  $C_3$ -Symmetrieachse des Ikosaeders. Solche, die mit dieser Achse einen spitzen Winkel ( $37.4^\circ$ ) bilden, sollen Position A genannt werden (Positionen 1,2 und 3 in Tabelle (B.2 B)) und sind in Abbildung (5.6 links) durch schwarze Kugeln gekennzeichnet. Solche mit einem Winkel von  $79.2^\circ$  (rote Kugeln in Abbildung (5.6 links)) werden mit Position B gekennzeichnet (Positionen 4,6 und 7 in Tabelle (B.2 B)). Für das ortho Isomer gibt es von den zehn quasi dreizähligen Symmetrieachsen zwei Achsen mit zwei durch Deuteronen besetzten Typ A Plätzen, zwei Achsen mit zwei durch Deuteronen besetzten Typ B Plätzen und sechs Achsen mit Deuteronen auf Typ A und B Plätzen. Im statistischen Mittel von unvoreingenommen ausgewählten  $C_3$ -Symmetrieachsen kommen Typ A und Typ B Positionen gleichwahrscheinlich vor. Die in dem Bild gezeigten offenen Kreise sind zu den Positionen A und B invers und damit für die Deuteronen-NMR äquivalent.

Damit hat das Modell mit vier  $C_3$ -Symmetrieachsen, die um einen Winkel  $\Theta$  in positive und negative x und y Richtung verkippt sind, ohne eine zusätzliche Rotation um diese Achsen die folgenden Parameter:  $\Theta_\alpha = \Theta$ ,  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ,  $\gamma_\alpha = 0$ , wobei man zusätzlich noch die Konzentration der Positionen A und B, also z. B.  $x_A$  angeben muss.

Die Geometrie des Modells ist demnach durch 13 Parameter definiert. Es wird sich zeigen, dass diese Parameter nicht eindeutig durch das NMR Experiment festgelegt werden können. Eine Verteilung der Parameter, wie man sie insbesondere für ein ungeordnetes System erwartet, liegt außerhalb der experimentellen

Auflösung.

### Die Dynamik des Modells

Durch die Definition der Übergangsratenmatrix  $\Pi$  des Modells ist die zeitliche Entwicklung des Sprungprozesses festgelegt. Zunächst sollen alle Positionen ( $\alpha \in [1, 2, 3, 4], i \in [1, 2, 3]$ ) dieselbe Gleichgewichtswahrscheinlichkeit  $W_{\alpha i} = 1/12$  besitzen. Weiter soll der Wechsel zwischen den ( $\alpha = \text{const}, i$ ) Positionen durch eine einheitliche Sprungrate  $s$  beschrieben sein. Ebenso sei die Übergangsrates  $k$  von einer Kippachsenposition ( $\alpha, i$ ) zu einer anderen ( $\beta \neq \alpha, j$ ) konstant und weder von den jeweiligen Kippachsen ( $\alpha, \beta$ ) noch von den Positionen ( $i, j$ ) abhängig. Durch eine Verkippung wird demnach mit gleicher Wahrscheinlichkeit eine der neun Positionen auf den anderen Kippachsen angesprungen. Mit  $S = 3s + 9k$  lautet die Ratenmatrix

$$\Pi_{(\alpha,i|\beta,j)} = \{s - S\delta_{ij}\} \delta_{\alpha\beta} + k(1 - \delta_{\alpha\beta}) \quad (5.21)$$

In der Matrixform erkennt man leichter den Aufbau von  $\Pi$ :

$$\Pi_{(\alpha,i|\beta,j)} = \begin{pmatrix} s-S & s & s & k & k & k & k & k & k & k & k & k & k \\ s & s-S & s & k & k & k & k & k & k & k & k & k & k \\ s & s & s-S & k & k & k & k & k & k & k & k & k & k \\ k & k & k & s-S & s & s & k & k & k & k & k & k & k \\ k & k & k & s & s-S & s & k & k & k & k & k & k & k \\ k & k & k & s & s & s-S & k & k & k & k & k & k & k \\ k & k & k & k & k & k & s-S & s & s & k & k & k & k \\ k & k & k & k & k & k & s & s-S & s & k & k & k & k \\ k & k & k & k & k & k & s & s & s-S & k & k & k & k \\ k & k & k & k & k & k & k & k & k & s-S & s & s & s \\ k & k & k & k & k & k & k & k & k & s & s-S & s & s \\ k & k & k & k & k & k & k & k & k & s & s & s-S & s \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

Die Eigenwerte  $\lambda$  von  $\Pi$  lauten:  $\{0, 12k, 12k, 12k, 3(s+3k), 3(s+3k), 3(s+3k), 3(s+3k), 3(s+3k), 3(s+3k), 3(s+3k), 3(s+3k), 3(s+3k)\}$ . Der normierte Eigenvektor  $\tilde{V}^{(0)}$  zum Eigenwert  $\lambda = 0$  enthält, wie durch Gleichung (C.16) gefordert, die Wurzel der Gleichgewichtswahrscheinlichkeiten:  $\tilde{V}^{(0)} = \sqrt{1/12}\{1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1\}$

Die übrigen orthonormierten Eigenvektoren  $\tilde{V}^{(i)}$  werden hier nicht explizit aufgeführt. Es ist aufgrund der Eigenwerte klar, dass die hier durch die bedingten Wahrscheinlichkeiten definierte intrinsische Funktion für das Kipp-Sprung-Modell eine zweifach exponentielle Funktion ist.

Die bedingten Wahrscheinlichkeiten sollen für ein etwas allgemeineres Modell angegeben werden, in dem die vier Kippachsen  $\alpha$  unterschiedliche Gleichgewichtswahrscheinlichkeiten  $W_\alpha$  besitzen. Hier sollen die drei Positionen auf einer Achse

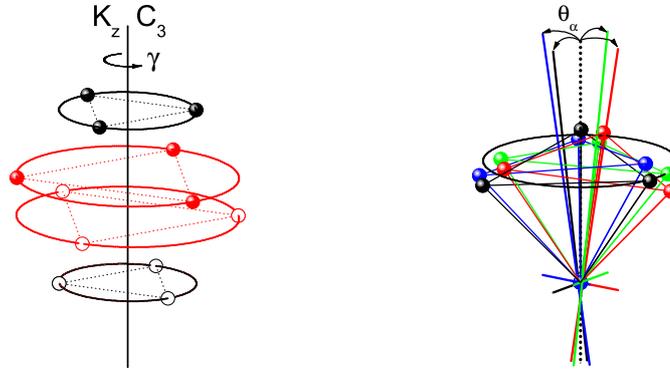


Abbildung 5.6: Geometrie des Kipp-Sprung-Modells. Aus einem vorgegebenen Ikosaeder werden durch Drehung um die  $K_z$ -Achse mit einem Winkel  $\gamma_\alpha$  (linkes Bild) und nachfolgender Verkippung dieser Achse um die Polarwinkel  $\Theta_\alpha$  und  $\varphi_\alpha$  (rechtes Bild mit  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$  und  $\Theta_\alpha = 7^\circ$ ) vier Ikosaederorientierungen  $\alpha \in [1, 2, 3, 4]$  definiert. Diese Ikosaeder sollen jeweils einen Dreiplatzsprung  $i \in [1, 2, 3]$  um die durch die verkippete  $K_z$ -Achse definierte  $C_3$ -Symmetrieachse ausführen. Im linken Bild sind die bzgl. der  $C_3$ -Achse unterschiedlichen Ikosaederpositionen A (schwarze Kugeln) und B (rote Kugeln) dargestellt. Das rechte Bild zeigt nur die A Positionen der vier Ikosaeder.

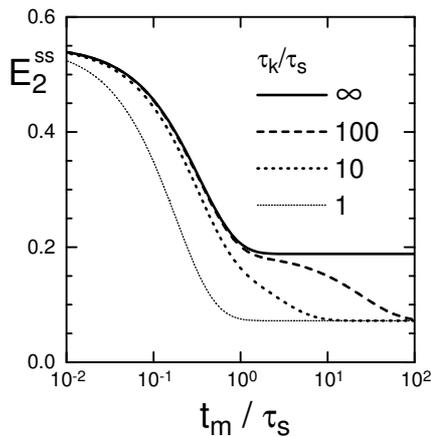


Abbildung 5.7: Alignment-Korrelation des Kipp-Sprung-Modells mit einem Kippwinkel  $\Theta = 7^\circ$  im Pulvermittel bei verschiedenen Verhältnissen zwischen der Kippzeit  $\tau_k$  und der Sprungzeit  $\tau_s$ .

Parameter:  $\delta_Q = 2\pi \cdot 130\text{kHz}$ ;  
 $x_A = 0.5$ ;  $t_p = 27.5\mu\text{s}$ ;  
 $\Theta_\alpha = 7^\circ$ ;  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ;  $\gamma_\alpha = 0^\circ$

weiterhin gleichwahrscheinlich verteilt seien,  $W_i = 1/3$ . Dieses Modell lässt sich besonders einfach lösen, wenn man folgende Beziehung für die Rate des Übergangs von einer Kippachsenposition  $(\alpha, i)$  zu einer anderen  $(\beta \neq \alpha, j)$  annimmt

$$k_{\alpha\beta} = W_\beta k \quad (5.23)$$

Gilt Gleichung (5.23), bezeichnet man das Modell als Randomly Connected Model (RCM). Unter den genannten Bedingungen lautet die Übergangsratenmatrix mit  $P_\alpha(i|j) = s - 3s\delta_{ik}$ ,

$$\Pi_{(\alpha,i|\beta,j)} = \left[ P_\alpha(i|j) - \sum_\gamma k_{\alpha\gamma} \right] \delta_{\alpha\beta} + k_{\alpha\beta} W_i (1 - \delta_{\alpha\beta}). \quad (5.24)$$

Aus der Übergangsratenmatrix lassen sich die bedingten Wahrscheinlichkeiten nach dem in Abschnitt (C.1) angegebenen Verfahren bestimmen, wobei diese Matrix zunächst nach Gleichung (C.12) mit Hilfe von  $W_{\alpha i, \beta j} = W_\alpha \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}$  symmetrisiert werden muss. So erhält man den nichtentarteten Eigenwert  $\lambda_1 = 0$ , die dreifach entarteten Eigenwerte  $\lambda_a = k$  und die vier jeweils zweifach entarteten Eigenwerte  $\Gamma_\alpha$  von  $\Pi$ :

$$\Gamma_\alpha = 3s + k(1 - W_\alpha) \quad (5.25)$$

Die bedingten Wahrscheinlichkeiten lauten für dieses Modell:

$$\begin{aligned} P(\alpha, i; t|\beta, i) &= \frac{1}{3} G_{\alpha\beta}^0(t) + \frac{2}{3} G_{\alpha\beta}^1(t) \\ P(\alpha, i; t|\beta, j) &= \frac{1}{3} G_{\alpha\beta}^0(t) - \frac{1}{3} G_{\alpha\beta}^1(t) \quad i \neq j \end{aligned} \quad (5.26)$$

mit

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta}^0(t) &= W_\alpha + (\delta_{\alpha\beta} - W_\alpha) e^{-kt} \\ G_{\alpha\beta}^1(t) &= \delta_{\alpha\beta} e^{-\Gamma_\alpha t} \end{aligned} \quad (5.27)$$

Mit diesen bedingten Wahrscheinlichkeiten können zum Beispiel Zweizeitkorrelationen nach Gleichung (C.17) berechnet werden. In Abbildung (5.7) ist die Alignment-Korrelation ( $\langle \sin(t_p \omega(t=0)) \sin(t_p \omega(t_m)) \rangle$ ) des Kipp-Sprung-Modells für verschiedene Verhältnisse von Kipptrate  $k$  zu der Sprungrate  $s$  dargestellt. Der Kehrwert der Kipptrate wird im Folgenden als Kippzeit  $\tau_k = 1/k$  derjenige der Sprungrate als Sprungzeit  $\tau_s = 1/s$  bezeichnet. Man sieht, dass durch den Sprungprozess alleine (Kipptrate  $\rightarrow 0$ ), die Korrelationsfunktion gleich derjenigen eines Dreiplatzsprunges ist. Die Reorientierung bleibt solange eingeschränkt, bis alle Positionen durch die Verkippung erreicht werden und die Korrelationsfunktion den Plateauwert für einen Zwölfplatzsprung annimmt. Dieser Wert wird insbesondere alleine durch die Verkippung erreicht. Ist der Sprungprozess gegenüber der Verkippung sehr langsam, spielt er für die Korrelationsfunktion keine Rolle mehr. Die Verkippung kann man auch als Austauschprozess ansehen, der den Wechsel zwischen den Dreiplatzsprungprozessen definiert.

### 5.3.2 Zweizeitkorrelation

In diesem Abschnitt werden die Zweizeit-Stimulierten-Echokorrelationen  $E_2^{XX}(t_m)$  anhand des Kipp-Sprung-Modells berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen an ortho-Carboran verglichen. Dabei wird zunächst die Reorientierungsgeometrie diskutiert und im Anschluss wird auf die dynamischen Aspekte der Korrelation eingegangen.

$E_2^{XX}(t_m)$  lässt sich mit  $(\alpha, \beta) \in [1, 2, 3, 4]; (k, i) \in [1, 2, 3]$  schreiben als (siehe Gleichung (C.19))

$$\begin{aligned} E_2^{XX}(t_m) &= \langle X(\omega(t_m)t_p)X(\omega(0)t_p) \rangle \\ &= \sum_{\alpha\beta ki} \underbrace{\left[ \int \int \int_{\text{Pulver}} X(\omega_{\alpha k}t_p)X(\omega_{\beta i}t_p) \right]}_{I_{\alpha\beta ki}^{XX}} P(\Omega_{\alpha k}, t_m | \Omega_{\beta i}) W_{\Omega_{\beta i}} \quad (5.28) \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der bedingten Wahrscheinlichkeit des Kipp-Sprung-Modells (siehe Gleichung 5.26) kann dies umgeschrieben werden zu

$$E_2^{XX}(t_m) = A_0 + A_1 e^{-K t_m} + \sum_{\alpha} A_2^{\alpha} e^{-\Gamma_{\alpha} t_m} \quad (5.29)$$

Hier sind die Faktoren  $A_0$ ,  $A_1$  und  $A_2$  Funktionen der Integrale  $I_{\alpha\beta ki}^{XX}(t_p)$  (siehe Gleichung C.20). Für lange Mischzeiten  $t_m$  erreicht die Zweizeitkorrelation ein Plateau, das durch  $A_0$  gegeben ist. Da  $A_0$  nur von der Reorientierungsgeometrie abhängig ist, lässt sich diese aus Untersuchungen der  $t_p$  Abhängigkeit der Restkorrelation<sup>8</sup> ermitteln. Dies soll im folgenden Teilabschnitt durchgeführt werden.

**Reorientierungsgeometrie** Die Abhängigkeit der Restkorrelation vom Kippwinkel ist in Abbildung (5.8 a) gezeigt. Man sieht, dass ohne eine Verkippung  $\Theta_{\alpha} = 0$  (und  $\gamma_{\alpha} = 0$ ) die Restkorrelation eines Dreiplatzsprunges resultiert. In diesem Fall sind die Restkorrelationen der Position A bzw. B (vergleiche Abbildung 5.6) identisch. Erst durch die Verkippung unterscheiden sich die Restkorrelationen von A und B, wie es im Bild (5.8 b) für eine Verkippung von  $7^{\circ}$  zu sehen ist. Die experimentelle Restkorrelation von ortho-Carboran wird schon recht gut durch diese Verkippung von  $7^{\circ}$  um zueinander senkrechte Kippachsen ( $\varphi = 90^{\circ}(\alpha - 1)$ ) beschrieben. Die Verschiebung  $\Delta t_p$  der experimentellen Werte gegenüber der Theorie wird (siehe auch [Geil, 1993]) durch die endliche experimentelle Pulslänge bewirkt.

---

<sup>8</sup>Meist wird in der Literatur die normierte Restkorrelation (EISF) betrachtet, da diese experimentell besser zugänglich ist. In Abschnitt (4.5) wurde die Restkorrelation von ortho-Carboran ermittelt, die alle Informationen über die Reorientierungsgeometrie enthält und hier für die Auswertung herangezogen werden soll.

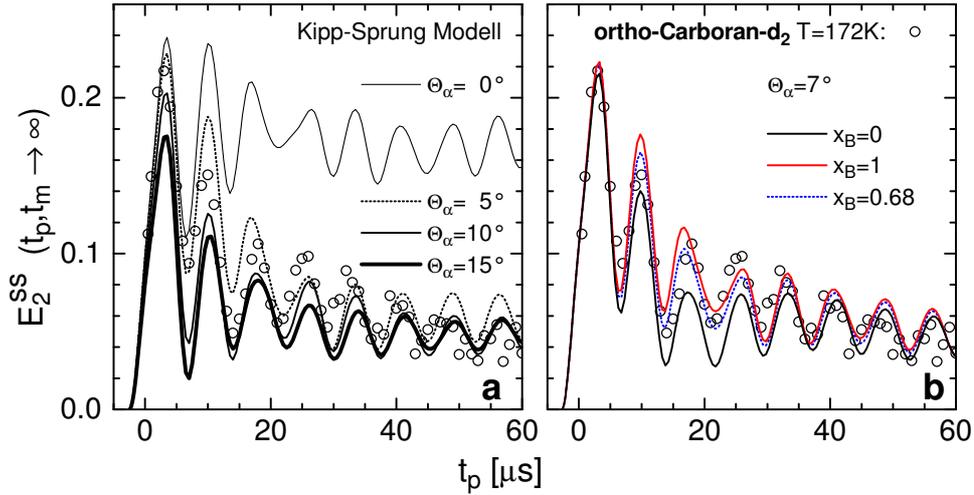


Abbildung 5.8: Die Restkorrelation  $E_2^{ss}(t_p, t_m \rightarrow \infty)$  von ortho-Carboran- $d_2$  ( $T=172\text{K}$ ) und des Kipp-Sprung-Modells bei Variation des Kippwinkels  $\Theta_\alpha$ . Bild a zeigt die Restkorrelation in Abhängigkeit des Kippwinkels, wobei  $\Theta_\alpha = 0^\circ$  der Dreiplatzsprungbewegung um eine  $C_3$  Symmetrieachse eines Ikosaeders entspricht. Hier ist die Restkorrelation unabhängig von den unterschiedlichen Positionen A und B. Diese Entartung wird für Kippwinkel ungleich null aufgehoben. Bild b zeigt dies für den Kippwinkel  $\Theta_\alpha = 7^\circ$  durch die schwarze- (Position A) und rote Linie (Position B). Zusätzlich ist für diesen Kippwinkel das Anpassergebnis mit  $x_B = 0.68$  dargestellt (unterbrochene blaue Linie).

Modellparameter:  $\delta_Q = 2\pi \cdot 130\text{kHz}$ ;  $\gamma_\alpha = 0$ ;  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$

Bild a: Gleiche Konzentration der Positionen ( $x_A = x_B = 0.5$ );  $\Delta t_p = 2.50\mu\text{s}$ ;

Bild b:  $\Delta t_p = 2.73\mu\text{s}$ .

Im Folgenden wird der Versuch beschrieben, durch Variation der geometrischen Parameter des Kipp-Sprung-Modells die experimentelle Restkorrelation anzupassen. Zunächst wurde der Kippwinkel  $\Theta_\alpha = \Theta$  in Schritten von einem Grad von null auf  $20^\circ$  erhöht ( $\varphi = 90^\circ(\alpha - 1)$  und  $\gamma_\alpha = 0$ ) und durch eine Levenberg-Marquardt Anpassung mit  $\Delta t_p$  und  $x_B$  als variable Parameter eine optimale Anpassung gesucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung (5.10 blaue Linien) gezeigt, wobei die beste Anpassung durch  $\Theta = 7^\circ$  und  $x_B = 0.68$  erzielt wurde.

Dem gegenübergestellt wurde eine Geometrie ohne Verkippung ( $\Theta_\alpha = 0$ ). Hier wurden die Ikosaeder um die feste  $K_z$ -Achse mit einem Winkel  $\gamma_\alpha = \gamma(\alpha - 1)$  gegeneinander verdreht. Auch hier wurde der Winkel  $\gamma$  in Eingradschritten von null bis zwanzig Grad erhöht. Das Resultat ist ebenfalls in Abbildung (5.10 rote Linien) gezeigt, wobei hier die beste Anpassung durch  $\gamma = 6^\circ$  und  $x_B = 0.61$  erreicht wurde.

Die besten Anpassungen dieser beiden Verfahren sind in Abbildung (5.10 b1) dargestellt. Man erkennt, dass durch eine sehr unterschiedliche Wahl der Parameter, ähnliche Restkorrelationen erhalten werden. Dass der Wert  $x_b$  in beiden

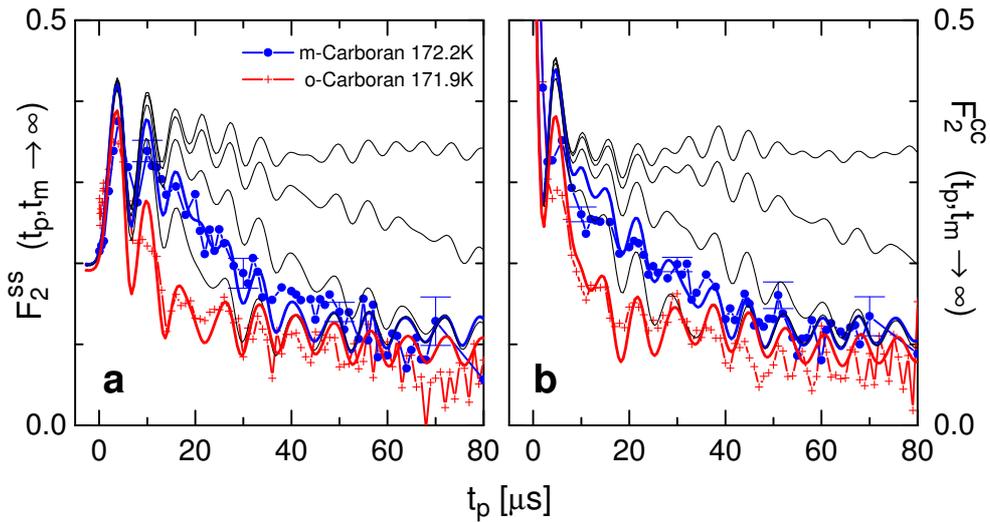


Abbildung 5.9: Die Abhängigkeit der normierten  $F_2^{xx}$ -Restkorrelation  $F_2(t_p, t_m \rightarrow \infty)$  von der Evolutionszeit  $t_p$  ist für ortho- und meta-Carboran bei  $T = 172\text{K}$  dargestellt. Ebenso sind anhand des Kipp-Sprung-Modells berechnete normierte  $F_2^{xx}$ -Restkorrelationen für die Kippwinkel  $\Theta_t = 0^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 4^\circ$  und  $7^\circ$  gezeigt. Bild a zeigt die normierten Alignment-Restkorrelationen und Bild b zeigt die normierten Zeeman-Restkorrelationen.

Parameter:

Kipp-Sprung-Modell:  $\delta_Q = 2\pi \cdot 130\text{kHz}$ ;  $W_\alpha = 1/4$ ;  $x_A = x_B = 0.5$ ;

$\theta_\alpha = \Theta_t$ ,  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ,  $\gamma_\alpha = 0^\circ$ ;

Fällen größer  $1/2$  ist, kann nicht einer Eigenschaft des realen ortho-Carboran Kristalls zugeordnet werden. Dies wird deutlich, wenn man in Erweiterung der beiden beschriebenen Verfahren  $\Theta_\alpha$  bzw.  $\gamma_\alpha$  als variable Anpassparameter verwendet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung (5.10) durch entsprechend gefärbte unterbrochene Linien dargestellt. Man erkennt in Bild b2 die gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Aber für die kippwinkelabhängige Geometrie wurde  $x_B = 0$  bestimmt. Man erkennt, dass eine eindeutige Festlegung der Geometrieparameter des Kipp-Sprung-Modells durch Anpassung der Restkorrelation nicht möglich ist.

Im Hinblick auf die temperaturabhängige Verschmälerung der 1D Spektren soll im Folgenden die Verkippung gegenüber der Verdrehung den Vorzug erhalten. Denn aus der Temperaturabhängigkeit des Kippwinkels folgt diejenige der Verschmälerung, wogegen eine Variation der Verdrehung keinen Einfluss auf die Reduktion der Quadrupolkopplung hat (siehe Abschnitt (2.1.1)).

Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass die experimentelle Restkorrelation von ortho-Carboran- $d_2$  bei  $T=172K$  gut durch eine Verkippung von  $\Theta = 7^\circ$  ( $\varphi = 90^\circ(\alpha - 1)$  und  $\gamma_\alpha = 0$ ) angepasst werden kann, wobei die Positionen A und B etwa gleichwahrscheinlich auftreten. Dieses Ergebnis wird später der Analyse der Vierzeitkorrelationen zugrunde gelegt. Allerdings sollte dies immer unter dem Vorbehalt gesehen werden, dass die Parameter aus der Restkorrelation keineswegs eindeutig bestimmbar sind. Um die Orientierungen der vier Achsen zu bestimmen, wäre die Durchführung von Röntgen- oder Neutronenstreuuntersuchungen nötig.

Die Messung der Zweizeitkorrelation an ortho-Carboran bei  $T=250K$  (vergleiche Abbildung (5.11)) lässt sich in gleicher Weise auswerten. Man kann davon ausgehen, dass durch die kurze Korrelationszeit bei dieser Temperatur nur noch der Plateauwert im experimentellen Messbereich liegt, und somit die Anfangskorrelation unbekannt ist. Daher ist die Amplitude der Restkorrelation nur bis auf einen Normierungsfaktor bestimmt. Das Ergebnis der Auswertung im Rahmen des Kipp-Sprung-Modells mit konstantem Kippwinkel ist in Abbildung (5.11) gezeigt. Das lokale Minimum bei  $\Theta = 33^\circ$  ist nicht inkompatibel zu der Abschätzung des Konusöffnungswinkels (entspricht hier dem Kippwinkel) aus den 1D Spektren (siehe Abbildung (4.7)).

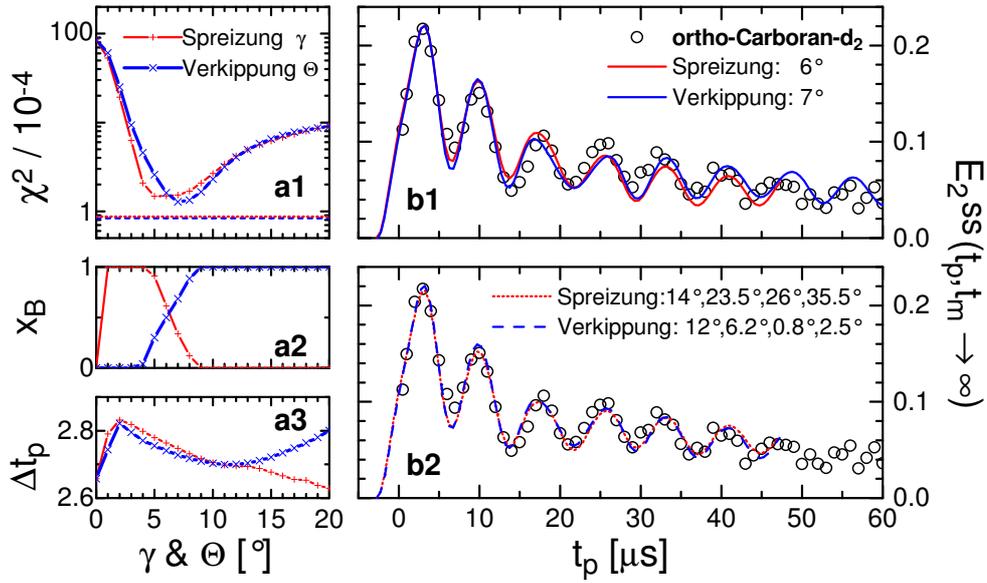


Abbildung 5.10: Anpassung der Restkorrelation  $E_2(t_p, t_m \rightarrow \infty)$  von ortho-Carboran- $d_2$  ( $T=172\text{K}$ ) durch das Kipp-Sprung-Modell. Zum einen wurde der Kippwinkel  $\Theta_\alpha = \Theta$  variiert (blaue Linien), wobei  $\gamma_\alpha = 0$  und  $\varphi_\alpha = 90^\circ(1 - \alpha)$  festgehalten wurden. Zum anderen wurde  $\gamma_\alpha = \gamma(1 - \alpha)$  verändert und  $\Theta_\alpha = 0$  festgehalten. Die Variation der Winkel  $\Theta$  und  $\gamma$  erfolgte von null bis zwanzig Grad in Eingradschritten. Die Anpassgüte  $\chi^2$  und die Parameter  $x_B$  und  $\Delta t_p$  zeigen die Bilder a. Die besten dieser Anpassungen sind in Bild b1 aufgetragen. Zwei Anpassungen mit variablen Parametern  $\gamma_\alpha$  (rote unterbrochene Linie) und  $\Theta_\alpha$  (blaue unterbrochene Linie) sind in Bild b2 dargestellt, wobei deren Anpassgüte in Bild a1 eingetragen ist.

Modellparameter:  $\delta_Q = 2\pi \cdot 130\text{kHz}$ ;  $W_\alpha = 1/4$

Bild b1: blaue Linie:  $x_b = 0.68$ ,  $\Delta t_p = 2.73\mu\text{s}$ ;  $\chi^2 = 1.28 \cdot 10^{-4}$

$\gamma_\alpha = 0^\circ$ ;  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ;  $\Theta_\alpha = 7^\circ$

rote Linie:  $x_b = 0.61$ ,  $\Delta t_p = 2.76\mu\text{s}$ ;  $\chi^2 = 1.49 \cdot 10^{-4}$

$\Theta_\alpha = \varphi_\alpha = 0^\circ$ ;  $\gamma_\alpha = 6^\circ(\alpha - 1)$

Bild b2: gestrichelte blaue Linie:  $x_b = 0.00$ ,  $\Delta t_p = 2.74\mu\text{s}$ ;  $\chi^2 = 0.83 \cdot 10^{-4}$

$\gamma_\alpha = 0^\circ$ ;  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ;  $\Theta_1 = 12.0^\circ$ ,  $\Theta_2 = 6.2^\circ$ ,  $\Theta_3 = 0.8^\circ$ ,  $\Theta_4 = 2.5^\circ$

gepunktete rote Linie:  $x_b = 0.66$ ,  $\Delta t_p = 2.75\mu\text{s}$ ;  $\chi^2 = 0.87 \cdot 10^{-4}$

$\Theta_\alpha = \varphi_\alpha = 0^\circ$ ;  $\gamma_1 = 14.0^\circ$ ,  $\gamma_2 = 23.5^\circ$ ,  $\gamma_3 = 26.0^\circ$ ,  $\gamma_4 = 35.5^\circ$

Mittlerer quadratischer Fehler:  $\chi^2 = (\sum_i (x_i - y_i)^2) / (N_i - N_{\text{Parameter}})$

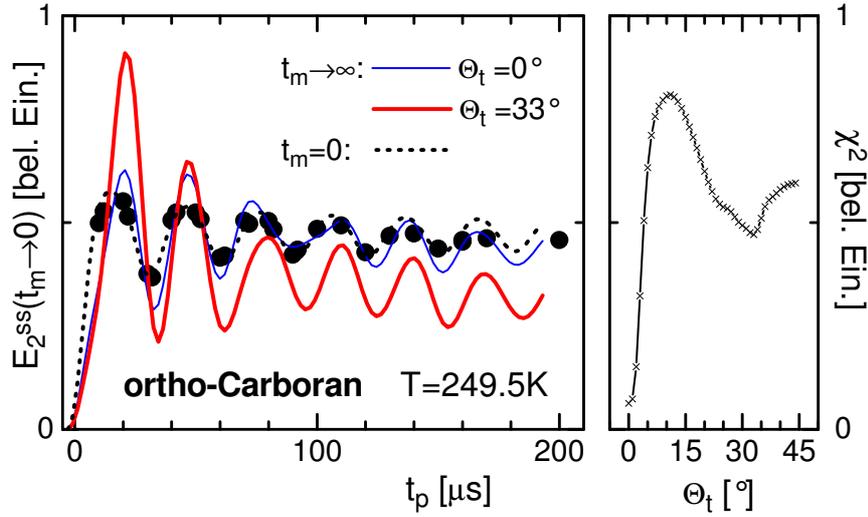


Abbildung 5.11:  $E_2^{ss}(t_p, t_m \rightarrow 0)$ -Plateaus von Zweizeit Alignment-Messungen an ortho-Carboran bei  $T = 249.5K$ . Im linken Bild bezeichnen die Kreise die beliebig normierten und  $T_2$  korrigierten Amplituden von KWW Anpassungen bei  $t_m = 0$ . Die gepunktete Linie ist die normierte theoretische Anfangskorrelation. Das rechte Bild zeigt den normierten quadratischen Fehler von Anpassungen durch das Kipp-Sprung-Modell mit einem Normfaktor als einzigen freien Parameter. Zu beachten ist hier das (lokale) Minimum in  $\chi^2$  bei  $\Theta_t = 33^\circ$ . Für  $\Theta_t = 0^\circ$  und  $\Theta_t = 33^\circ$  sind die Anpasskurven des Modells im linken Bild durch die blaue schmale bzw. rote dicke Linie aufgetragen.

Parameter:

Kipp-Sprung-Modell:  $x_A = x_B = 0.5$ ,  $\theta_\alpha = \Theta_t$ ,  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ,  $\gamma_\alpha = 0^\circ$   
 $\Delta t_p = 2.74\mu\text{s}$ ,  $\bar{\delta}_Q = 2\pi \cdot 33.2\text{kHz}$ .

**Reorientierungsdynamik** Der vorangegangene Abschnitt diente zur Festlegung der geometrischen Parameter des Kipp-Sprung-Modells. Es hat sich gezeigt, dass eine Verkippung von etwa  $\Theta = 7^\circ$  die experimentelle Restkorrelation von ortho-Carboran bei  $T=172\text{K}$  gut anpassen kann. Dieses Ergebnis wird hier zugrundegelegt, um auch dynamische Parameter des Modells an das Experiment anzupassen. In Abschnitt (5.3.1) wurde deutlich, dass man die Dynamik des Kipp-Sprung-Modells als einen intrinsisch biexponentiellen Prozess auffassen kann. Es ist hier die Aufgabe, den experimentellen gestreckt exponentiellen Korrelationszerfall durch geeignete Verteilungen dieser intrinsisch biexponentiellen Relaxation anzupassen.

Die generalisierte Gammaverteilung wurde in Abschnitt (5.1) mit dem Argument eingeführt, dass sie sehr gut zur Anpassung von gestreckt exponentiellen Funktionen mit verteilten exponentiellen Funktionen geeignet ist. Es wird sich zeigen, dass eine gestreckt exponentielle Funktion sehr gut durch die hier relevante biexponentielle Funktion mit log Gauß verteilten Raten angepasst werden kann. Der Log-Gauß-Verteilung kann man eine physikalisch plausible Ursache zuschreiben, denn eine Gauß-Verteilung der Energiebarrieren führt zu einer Log-Gauß-Verteilung der Raten<sup>9</sup>. Die Log-Gauß-Verteilung ist wie folgt definiert

$$\tau g^{LG}(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{LG}}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_{LG}}}; \quad x = \ln\left(\frac{\tau}{\tau_{LG}}\right) \quad (5.30)$$

In diesem Abschnitt soll die Sprungzeit  $\tau_s = 1/s$  (siehe Gleichung 5.25) als Konstante festgehalten werden. Die Kippzeit  $\tau_k = 4/K$  soll einerseits über eine generalisierte Gammaverteilung und andererseits durch eine Log-Gauß-Verteilung definiert sein, wobei die Verteilungsparameter durch Anpassungen an die experimentelle Zweizeitkorrelation von ortho-Carboran (bei  $T=172\text{K}$ )  $E_2^+(t_p = 25\mu\text{s}, t_m)$  mit  $\tau_{KWW} = 0.87\text{ms}$  und  $\beta_{KWW} = 0.556$  gewonnen werden. Eine Verteilung von Kipp- und Sprungzeit wird in Abschnitt (5.3.4) behandelt. Die Anpassungen mit konstanter Sprungzeit sind in Abbildung (5.12) dargestellt. Hierbei wurde nur der normierte dynamische Anteil der Zweizeitkorrelation verwendet (siehe Gleichung (5.29)) mit den Faktoren  $A_i = 1/2(A_i^{ss}(x_B = 0.5) + A_i^{cc}(x_B = 0.5))$  bei  $t_p = 27.5\mu\text{s}$ :  $A_1 = 0.107$ ,  $A_2 = 0.335$ , ( $A_0 = 0.058$ ). Wird die festgehaltene Sprungzeit zu kurz gewählt, kann keine Anpassung erfolgen (siehe Abbildung (5.12 b1)). Ist die Sprungzeit hingegen sehr lang, erfolgt die Relaxation alleine durch den Kipp-Prozess und die intrinsische Funktion ist mit  $f \sim e^{-4t_m/\tau_k} + e^{-3t_m/\tau_k}$  fast monoexponentiell. Es zeigt sich wie erwartet auch in Abbildung (5.12 a1 und b1), dass die generalisierte Gammafunktion für diesen Fall eine etwas bessere Anpassung liefert. Die Verteilungsparameter sind in Abhängigkeit von der festgehaltenen Sprungzeit in Tabelle (5.4) angegeben.

Für eine auf  $10/3\text{ms}$  festgehaltene Sprungzeit wurde die Zeeman-Korrelation in Abhängigkeit von  $t_p$  für das Kipp-Sprung-Modell mit Kippwinkel  $\Theta = 7^\circ$  be-

<sup>9</sup>Zu diesem Zusammenhang und der Definition der Log-Gauß-Verteilung siehe z. B. [Geil, 1993]

rechnet und durch gestreckte exponentielle Funktionen angepasst. Die Anpassparameter werden mit den experimentellen Werten für ortho-Carboran in Abbildung (5.13) verglichen. Sowohl die experimentellen als auch die aus dem Modell bestimmten Relaxationszeiten steigen bei kurzen  $t_p$  zunächst an. Während diese für das Modell in ein Plateau münden, fallen die experimentellen Zeiten zu größeren  $t_p$  wieder ab. Die Ursache des Anstiegs ist die  $t_p$  Abhängigkeit der Vorfaktoren  $A_1$  und  $A_2$ , die in Abbildung (5.13 a1 und a2) aufgetragen ist. Ein Erklärung, weshalb die experimentellen Relaxationszeiten zu längeren  $t_p$  wieder abfallen, könnte in der Dynamik liegen, die während  $t_p$  stattfindet. Diese Dynamik wird in dem Modell vernachlässigt.

Für unterkühlte Flüssigkeiten findet man meist einen Abfall der Korrelationszeit mit  $t_p$ , der Aussagen über die Größe von Sprungwinkeln ermöglicht [Böhmer und Hinze, 1998]. Diese Substanzen sind meist durch einen größeren Anteil von Kleinwinkelsprüngen gekennzeichnet, durch die die Resonanzfrequenz nur wenig verändert wird. So führt bei großem  $t_p$  jeder Sprung zu einem Korrelationszerfall, während bei kleinem  $t_p$  mehrere Kleinwinkelsprünge dafür erforderlich sind. Kleinwinkelsprünge sind im Kipp-Sprung-Modell zwar auch durch einen Kipp-Prozess einer  $(\alpha, i)$  in eine benachbarte  $(\beta, k)$  Position möglich, haben aber gegenüber den Großwinkelsprüngen nur eine geringe Wahrscheinlichkeit.

$\tau_s [ms]$	$\tau_{GG} [ms]$	$\alpha_{GG}$	$\beta_{GG}$	$\tau_{IG} [ms]$	$\sigma_{IG}$
100	10.14	0.50	1.16	2.16	1.76
50	7.64	0.82	0.72	2.58	2.04
10	3.14	1.40	0.45	3.31	2.33
5	5.70	1.35	0.40	5.52	2.76
10/3	69.69	0.45	0.89	8.60	2.98
2	140.83	0.38	1.05		

Tabelle 5.4: Verteilungsparameter von generalisierten Gamma- und Log-Gauß-Verteilungen der Kippzeit  $\tau_k$ , die bei festgehaltener Sprungzeit  $\tau_s$  durch Anpassung der Zweizeitkorrelation des Kipp-Sprung-Modells an die experimentelle Korrelation mit  $\tau_{KWW} = 0.87ms$ ,  $\beta_{KWW} = 0.556$  ermittelt wurden.

Parameter des Kipp-Sprung-Modells:  $\theta_\alpha = 7^\circ$ ,  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ,  $\gamma_\alpha = 0^\circ$ ;  
 $\delta_Q = 2\pi \cdot 130kHz$ ;  $W_\alpha = 1/4$ ;  $x_A = x_B = 0.5$ ;  $t_p = 27.5\mu s$

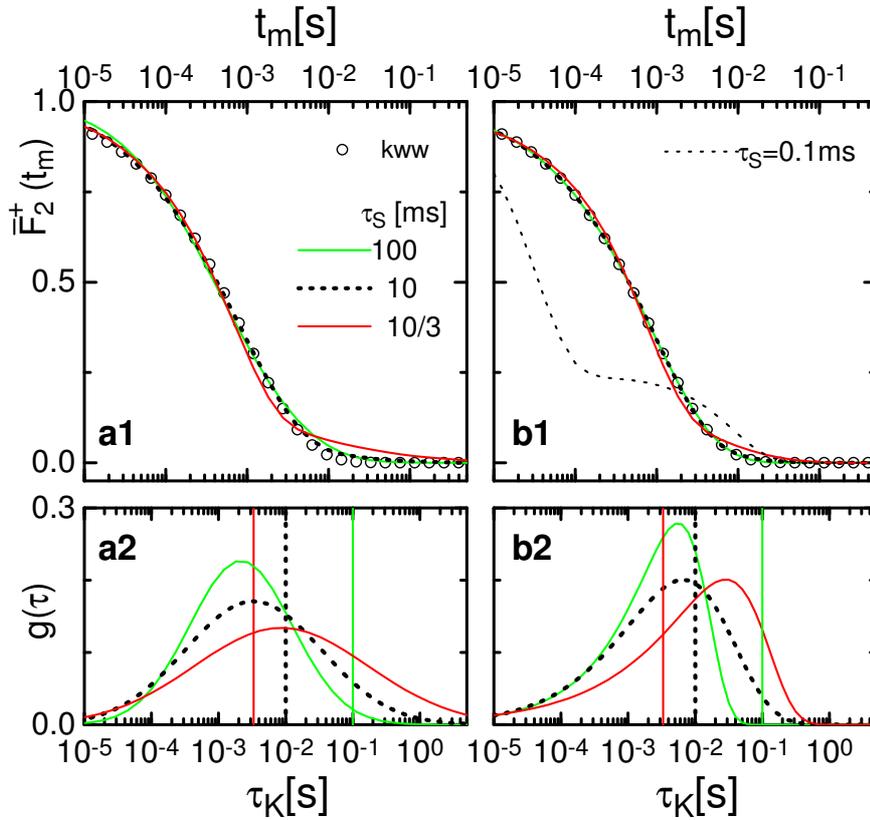


Abbildung 5.12: Die Anpassung von  $F_2^+(t_m)$  durch das Kipp-Sprung-Modell. Hier wurde die Sprungzeit auf einen Wert  $\tau_s$  festgelegt, während die Kippzeiten durch eine Log-Gauß-Verteilung (Bild a2) bzw. eine generalisierte Gamma Verteilung (Bild b2) gegeben ist, deren Parameter zur Anpassung an den dynamischen Teil der experimentellen  $F_2^+$  Korrelation von ortho-Carboran ( $T=172\text{K}$ ) variiert wurden. Die Verteilungen (Bilder a2, b2) und die resultierenden  $\bar{F}_2^+$  Korrelation (Bilder a1, b1) sind für drei  $\tau_s$  Zeiten angegeben. Bild b1 zeigt  $\bar{F}_2^+$  für eine Sprungzeit  $\tau_s = 0.1\text{ms}$  (dünne unterbrochene Linie), woran zu sehen ist, dass diese Zeit für die Anpassung nach unten begrenzt ist. Nach oben ist  $\tau_s$  nicht begrenzt, da bei langen  $\tau_s$  die Verteilung der Kippzeit die Korrelation vollständig dominiert.

Parameter: KWW:  $\tau_{KWW} = 0.87\text{ms}$ ,  $\beta_{KWW} = 0.556$

Kipp-Sprung-Modell:  $\bar{\delta}_Q = 2\pi \cdot 130\text{kHz}$ ;  $W_\alpha = 1/4$ ;  $x_A = x_B = 0.5$ ;  $t_p = 27.5\mu\text{s}$

$\theta_\alpha = 7^\circ$ ,  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ,  $\gamma_\alpha = 0^\circ$ ;

Für die Verteilungsparameter von  $g^{GG}(\tau_k)$  und  $g^{LG}(\tau_k)$  siehe Tabelle (5.4).

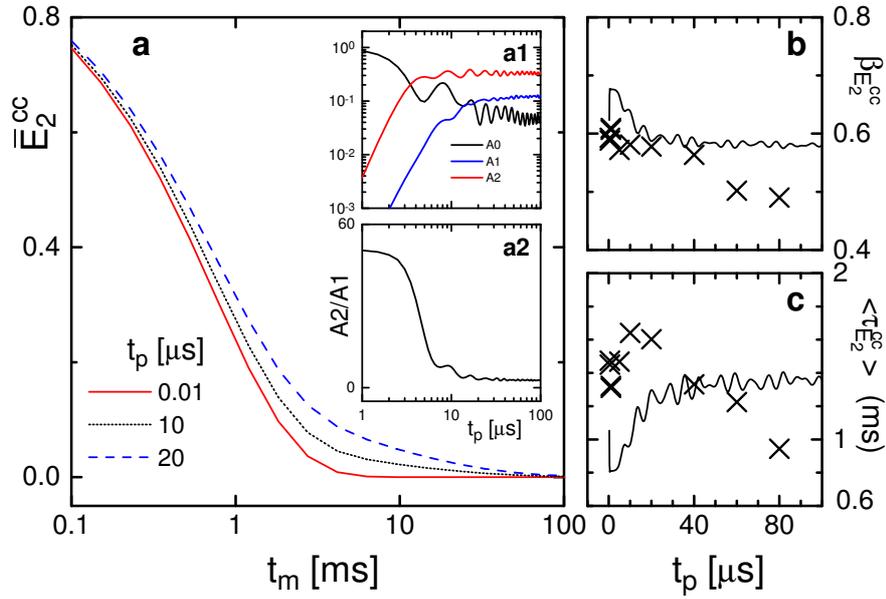


Abbildung 5.13: Die Abhängigkeit von  $E_2^{cc}(t_p, t_m)$  von der Evolutionszeit  $t_p$ . In Bild a ist der normierte  $t_m$  abhängige Anteil an  $E_2$  des Kipp-Sprung-Modells mit dem Kippwinkel  $\Theta = 7^\circ$  für drei Evolutionszeiten gezeigt. Die KWW-Parameter von gestreckt exponentiellen Anpassungen an die Modellrechnungen sind über der Evolutionszeit in den Bildern b und c (Linien) aufgetragen. In diesen Bildern sind auch die Fitparameter von  $F_2^{cc}$  Messungen an ortho-Carboran- $d_2$  ( $T=172\text{K}$ ) durch Kreuze dargestellt. Die Ursache für die  $t_p$ -Abhängigkeit liegt in der unterschiedlichen Gewichtung der Raten, die in Bild a2 durch die Auftragung des Verhältnisses von A2 zu A1 verdeutlicht wird. Bild a1 zeigt die  $t_p$ -Abhängigkeit aller aus den Integralen bestimmten Vorfaktoren.

Parameter:

Kipp-Sprung-Modell:  $\bar{\delta}_Q = 2\pi \cdot 130\text{kHz}$ ;  $W_\alpha = 1/4$ ;  $x_A = x_B = 0.5$ ;

$\theta_\alpha = 7^\circ$ ,  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ,  $\gamma_\alpha = 0^\circ$ ;  $\tau_s = 10/3\text{ms}$ ;

General. Gammaverteilung für  $\tau_k$ :  $\tau_{GG} = 69.70\text{ms}$ ,  $\alpha_{GG} = 0.45$ ,  $\beta_{GG} = 0.89$ .

### 5.3.3 2D Austauschpektren

Eine gute Darstellung der molekularen Bewegungsgeometrie ist im Fall der Deuteronen-NMR durch das 2D Austauschspektrum  $S(\omega_1, \omega_2)$  möglich ([Schmidt-Rohr und Spiess, 1994]). Dieses Experiment wird im Prinzip mit derselben Pulsfolge durchgeführt (siehe Abbildung (D.4)), die auch für das Zweizeit-Stimulierte-Echoexperiment verwendet wird (Abbildung (D.3)). Letzteres wurden bereits im vorausgehenden Abschnitt (5.3.2) zur Charakterisierung der Bewegungsgeometrie herangezogen. Durch das Auswerteverfahren der zweidimensionalen Fouriertransformation beinhalten die 2D Austauschpektren in grafisch anschaulicher Weise, welche Orientierungen mit anderen über elementare molekulare Reorientierungen verbunden sind und welche Reorientierungswinkelverteilung vorliegt.

Die Reorientierungswinkelverteilung kann besonders einfach aus dem Austauschspektrum ermittelt werden, falls der Asymmetrieparameter  $\eta$  gleich null ist. Dies ist für die C-D-Bindungen der deuterierten Carborane gut erfüllt und soll hier im Folgenden vorausgesetzt werden. Als Reorientierungswinkel  $\beta$  wird hier derjenige Winkel bezeichnet, der durch die EFG-Hauptachse am Ort des Deuterons an zwei Zeitpunkten gebildet wird ( $\beta \leq 180^\circ$ ). Daher ist die Reorientierungswinkelverteilung  $R(\beta, t_m)$  eine Funktion der Differenz dieser Zeitpunkte, welche im Experiment durch die Mischzeit  $t_m$  festgelegt wird. Ist  $t_m$  viel größer als die Relaxationszeit der Reorientierungskorrelationsfunktion, dann ist die Information über die Reorientierungsgeometrie in die Reorientierungswinkelverteilung  $R(\beta, t_m \gg \tau_c)$  des Endzustandsaustauschspektrums projiziert. Allerdings sind in der Reorientierungswinkelverteilung die Reorientierungswinkel  $\beta$  äquivalent zu  $180^\circ - \beta$ , so dass diese dort nicht unterschieden werden können. Die Reorientierungswinkelverteilung  $R(\beta, t_m)$  ist am direktesten im Schnitt des 2D Austauschspektrums bei  $\omega_1 = \delta_Q$  abgebildet. Dort ist die Orientierung der EFG-Hauptachse vor der Mischzeit parallel zu dem äußeren  $B_0$ -Feld ( $\theta = 0$ ). Findet während der Mischzeit eine Reorientierung statt, entspricht der Reorientierungswinkel  $\beta$  dem für die Resonanzfrequenz relevanten Winkel  $\theta$  zwischen  $B_0$ -Feld und der Hauptachsenorientierung und es gilt  $\omega = \delta_Q \frac{1}{2} (3 \cos^2(\beta) - 1)$ . Aus dem Prinzip  $S(\delta, \omega) d\omega = R(\beta) d\beta$  folgt die Beziehung

$$R(\beta) = S(\omega_1(\theta = 0) = \delta_Q, \omega_2(\beta)) \sin(2\beta) \frac{3}{2} \delta_Q \quad (5.31)$$

Anhand dieser Formel wurden die in Abbildung (5.14) gezeigten Reorientierungswinkelverteilungen aus dem experimentellen Endzustandsaustauschspektrum von ortho-Carboran (siehe Abschnitt (4.3)) und zweier gemäß dem Kipp-Sprung-Modell simulierter 2D Spektren ermittelt. Die diskrete Reorientierungswinkelverteilung des Modells ist in der Abbildung durch Plus-Symbole angegeben. Es wurden die Modellparameter (siehe Abbildung (5.6)) verwendet, durch welche die Restkorrelation des Stimulierten-Echoexperimentes gut angepasst wurde ( $\Theta_\alpha = 7^\circ$ ,  $\phi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ,  $\gamma_\alpha = 0$ ).  $R(\beta)$  ist für beide Deuteronenpositionen in Abbildung (5.14-a: Position A, -b: Position B) dargestellt. Dass diese nicht diskret

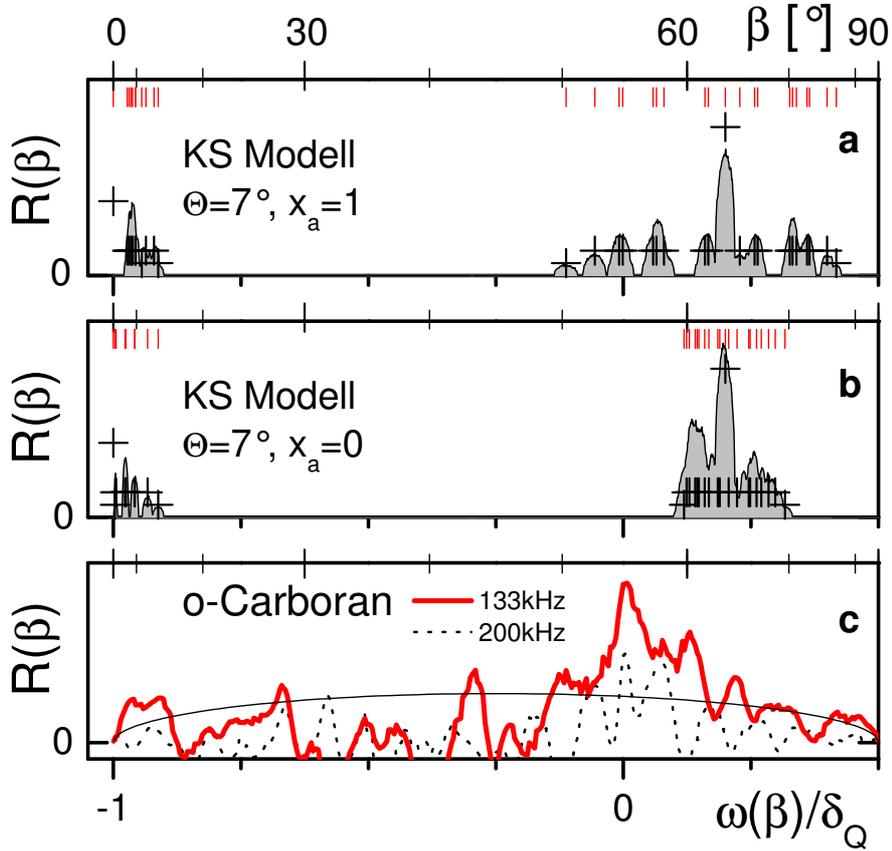


Abbildung 5.14: Dargestellt sind Reorientierungswinkelverteilungen  $R(\beta)$  die aus dem  $S(\delta_Q, \omega_2)$ -Schnitt an simulierten Endzustandsaustauschspektren des Kipp-Sprung-Modells (Bild a für Position A ( $x_a = 1$ ) und Bild b für Position B) und am experimentellen Austauschspektrum von ortho-Carboran bei  $T=172\text{K}$  (Bild c) bestimmt wurden (in willkürlichen linearen Einheiten). Die vertikalen Striche markieren die Modellsprungwinkel  $\beta$ , deren relative Verteilung durch die Plus-Symbole angegeben ist. Bild c zeigt zusätzlich das Ergebnis der  $R(\beta)$ -Berechnung für  $S(\nu_1 = 200\text{kHz}, \omega_2)$ .

Parameter:

Kipp-Sprung-Modell:  $\Theta_\alpha = 7^\circ$ ,  $\phi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ,  $\gamma_\alpha = 0$ ,  $P(\alpha, i; t_m \rightarrow \infty | \beta, j) = 1/12$   
 ortho-Carboran:  $T=172\text{K}$ ,  $t_m = 1\text{ms}$ ,  $\delta_Q = 2\pi \cdot 135\text{kHz}$ ; (siehe Abbildung (4.9))

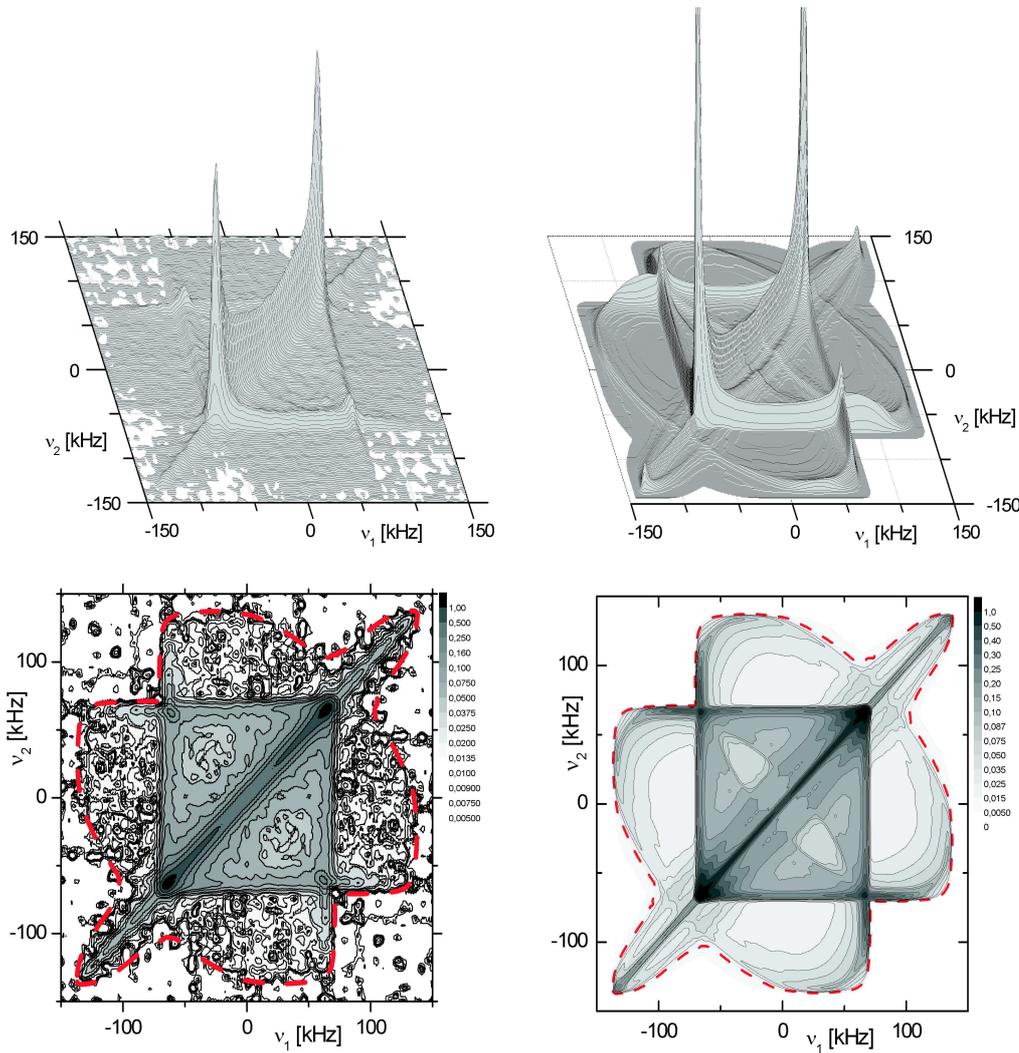
und verbreitert erscheint, ist auf die endlichen Frequenzauflösung der simulierten Spektren von 131Hz zurückzuführen. Die Simulation der Dipolverbreiterung über eine Faltung mit einer 2D Gauß-Funktion wurde hier nicht vorgenommen. Durch die dreizählige Sprungbewegung um die  $C_3$ -Symmetrieachse wechselt ein Deuteron auf eine Nächste-Nachbarposition des Ikosaeders. Der dadurch gebildete Reorientierungswinkel von  $63.4^\circ$  tritt im Modell am häufigsten auf. Die in Abbildung (5.14c) gezeigte experimentelle Reorientierungswinkelverteilung von ortho-Carboran wurde aus dem  $S(\omega_1 = 2\pi \cdot 133\text{kHz} \sim \delta_Q, \omega_2(\beta))$ -Schnitt des in Abbildung (5.15) gezeigten Austauschspektrums über Gleichung (5.31) berechnet. Die Rauschamplitude des experimentellen Austauschspektrums wird in  $R(\beta)$  durch die dünne Linie wiedergegeben. Darüber besitzt  $R(\beta)$  von ortho-Carboran einen Anteil<sup>10</sup> bei Sprungwinkeln um  $5^\circ$  und einen zwischen  $50^\circ$  und  $60^\circ$ . Dies entspricht zumindest qualitativ den zwei Sprungwinkelbereichen des Kipp-Sprung-Modells.

Der Reorientierungswinkel von  $63.4^\circ$  besitzt in der aus  $S(\delta_Q, \omega_2)$  gewonnenen experimentellen Sprungwinkelverteilung von ortho-Carboran keine signifikante Amplitude. In der Konturdarstellung des Austauschspektrums (Abbildung (5.15)), scheint sich die durch diesen Reorientierungswinkel im Pulveraustauschspektrum entstehende Ellipse (siehe Gleichung (4.6)) dennoch abzuzeichnen. Im simulierten Austauschspektrum des Kipp-Sprung-Modells ist die  $63.4^\circ$  Ellipse aufgrund des großen Anteils dieses Winkels an der Reorientierungswinkelverteilung deutlich sichtbar.

Die Gegenüberstellung des experimentellen Austauschspektrums von ortho-Carboran mit demjenigen Spektrum des Kipp-Sprung-Modells zeigt ein qualitativ ähnliches Erscheinungsbild. Die im vorausgehenden Kapitel (5.3.2) über die Restkorrelation des Stimulierten-Echoexperimentes bestimmte Reorientierungsgeometrie von ortho-Carboran bei  $T = 172\text{K}$  wird durch das Austauschspektrum zumindest nicht widerlegt.

---

<sup>10</sup>Die Konturdarstellung des experimentellen Spektrums in Abbildung (5.15) legt nahe, dass zumindest der Anteil von  $R(\beta)$  bei  $43^\circ$  ein Artefakt des Spektrums ist. Dies gilt vermutlich ebenso für den Anteil bei  $28^\circ$ .



ortho-Carboran

Kipp-Sprung-Modell

Abbildung 5.15: Das experimentelle Austauschspektrum von ortho-Carboran Pulver und dessen Konturbild im Vergleich zu dem Pulver-Endzustandsaustauschspektrum das zum Kipp-Sprung-Modell korrespondiert. Die rote, unterbrochene Linie im Konturbild von ortho-Carboran entspricht derjenigen in der Simulation.

Parameter:

ortho-Carboran:  $T = 172K$ ;  $t_m = 1ms$ ;  $t_s = 29.8\mu s$ ;  $t_{\Pi} = 5.6\mu s$ ;  
 Gauß Apodisation:  $\sigma = 100\mu s$ ; Symmetrisiert;  
 $f_1 : 0 - 1023\mu s$ ,  $\Delta f_1 : 1\mu s$ , Nullerweiterung bis  $2046\mu s$ ;  
 $f_2 : 0 - 127\mu s$ ,  $\Delta f_2 : 2\mu s$ , Nullerweiterung bis  $508\mu s$ ;

Kipp-Sprung-Modell:  $\Theta_{\alpha} = 7^{\circ}$ ;  $\gamma_{\alpha} = 90^{\circ} \cdot \alpha$ ;  $x_A = x_B = 0.5$ ;  
 $\delta_Q = 2\pi \cdot 135kHz$ ; Gauß Faltung:  $\sigma = 2kHz$ ;

### 5.3.4 Vierzeitkorrelation

Wird vorausgesetzt, dass die molekulare Reorientierung einem diskreten, stationären Markoff-Prozess zwischen  $N$  Orientierungen entspricht, kann eine Vierzeitkorrelation in der Form von Gleichung (5.13) geschrieben werden. Durch die Separation der vereinigten Wahrscheinlichkeit in bedingte Wahrscheinlichkeiten ist der dynamische Anteil der Vierzeitkorrelationen bereits durch diese bestimmt. Für das Kipp-Sprung-Modell ist die bedingte Wahrscheinlichkeit durch die Gleichungen (5.26, 5.27) gegeben. Die Bewegungsgeometrie äußert sich in den Vorfaktoren  $I_{ijkl}^{X^{XYY}}$ , die explizit berechnet werden müssen<sup>11</sup>. Hierzu wird angenommen, dass die Resonanzfrequenzen  $\omega(\Omega_{HL})$  in Abhängigkeit der molekularen Orientierung des EFG-Hauptachsensystems zum  $B_0$ -Feld durch Gleichung (2.15) gegeben ist. Für diese Arbeit wurden die Integrale aufgrund der Anpassung der  $E_2$ -Restkorrelation des Kipp-Sprung-Modells an diejenige des ortho-Carboran-d<sub>2</sub> bei  $T = 172\text{K}$  (siehe Abschnitt (5.3.2)) für die folgenden Parameter berechnet:  $\delta_Q = 2\pi \cdot 130\text{kHz}$ ;  $W_\alpha = 1/4$ ;  $\theta_\alpha = 7^\circ$ ,  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ,  $\gamma_\alpha = 0^\circ$ ,  $x_A = 1$  und  $x_B = 0$ . Da die Vierzeitkorrelationen insbesondere zu Aussagen über die Natur der Dynamik des Ensembles herangezogen werden, müssen die dynamischen Parameter des Kipp-Sprung-Modells definiert werden. Hierzu werden für die Kippzeiten  $\tau_k$  und für die Sprungzeiten  $\tau_s$  bestimmte Verteilungen angenommen. Die Parameter dieser Verteilungen werden entsprechend den geometrischen Modellparametern ebenfalls durch Anpassungen der  $F_2$ -Zweizeitkorrelation des Kipp-Sprung-Modells an diejenige des ortho-Carboran-d<sub>2</sub> bei  $T = 172\text{K}$  (siehe Tabelle (E.7)) bestimmt. Im Folgenden werden zur Berechnung der Vierzeitkorrelationen die generalisierte Gamma-Verteilung (Gleichung (5.2)) und die Log-Gauß-Verteilung (Gleichung (5.30)) verwendet. Zunächst zeigt die Abbildung (5.16) die aus dem Kipp-Sprung-Modell berechnete  $G_4$ -Vierzeitkorrelationen, wobei für beide dynamischen Parameter der gleiche Verteilungstyp verwendet wurde. Darauf folgend zeigen die Abbildungen (5.17, 5.18, 5.19)  $X_4$ -Korrelationen, zu deren Berechnung eine konstante Sprungzeit  $\tau_s$  und entweder eine Log-Gauß- oder eine generalisierte Gamma-Verteilung der Kippzeit  $\tau_k$  zugrunde lag.

Die  $G_4$ -Vierzeitkorrelationen, die unter Verwendung von Log-Gauß-Verteilungen für Sprung- und Kippzeiten berechnet wurden, sind in Abbildung (5.16) für eine Reihe von Filterzeiten  $FE$  dargestellt. Die verwendeten Verteilungen und deren Parameter sind in der Abbildung gezeigt. Die  $G_4(FE = 0)$ -Korrelation ist in der Abbildung durch horizontale blaue Strich-Symbole wiedergegeben. An ihr zeigt es sich, dass das Modell die gestreckt exponentielle Funktion sehr gut wiedergibt, die zur Anpassung der Verteilungsparameter verwendet wurde. Diese aus der Anpassung der experimentellen  $F_2$ -Zweizeitkorrelation erhaltene gestreckt exponentielle

<sup>11</sup>Da das Kipp-Sprung-Modell im Allgemeinen keine leicht erkennbare einschränkende Symmetrie aufweist, wie es zum Beispiel bei der Ikosaederdeckbewegung der Fall ist, müssen alle  $1365 I^{XXXX}$  beziehungsweise  $6084 I^{XYY}$  Integrale berechnet werden (siehe hierzu auch Fußnote (6) im Abschnitt (5.2)).

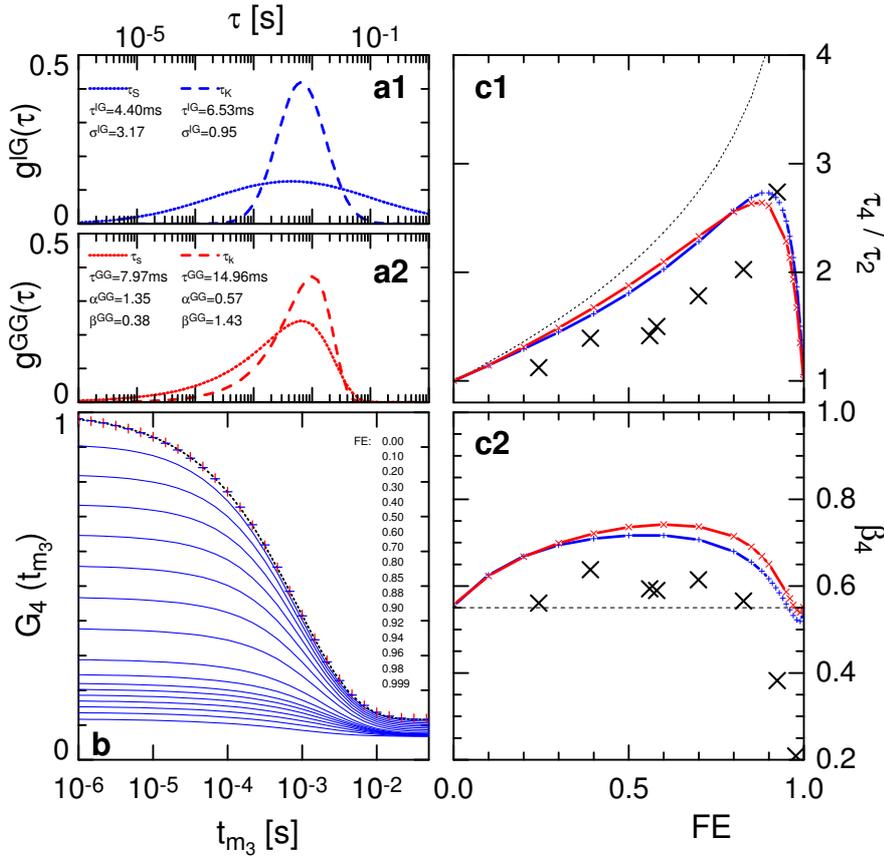


Abbildung 5.16: Dargestellt sind anhand des Kipp-Sprung-Modells (Modellparameter siehe Abbildung (5.17)) berechnete  $G_4$ -Korrelationen für verschiedene Filtereffizienzen  $FE$ , die in einer den  $G_4(FE)$ -Amplituden entsprechenden Anordnung angegeben sind (Bild b). Für die Berechnung wurden die in Bild a1 aufgetragenen Log-Gauß-Verteilungen (Gleichung (5.30)) der Sprungzeit  $\tau_s$  und der Kippzeit  $\tau_k$  des Kipp-Sprung-Modells verwendet. Die Verteilungsparameter sind in den Bildern a1 und a2 angegeben und wurden über eine Anpassung der aus dem Modell resultierenden  $F_2^+$ -Korrelation an die experimentelle  $F_2^+$ -Zweitzeitkorrelation von ortho-Carboran bei  $T=172\text{K}$  ( $\tau_2 = 0.87\text{ms}$ ,  $\beta^{\text{KWW}} = 0.556$ ; in Bild b durch die (schwarze) unterbrochene Linie dargestellt) bestimmt. Die theoretische  $G_4(FE=0)$ -Korrelation ist in Bild b durch horizontale (blaue) Striche angegeben. Die dort durch vertikale (rote) Striche dargestellte  $G_4(FE=0)$ -Korrelation wurde über die in Bild a2 gezeigten generalisierten Gammaverteilungen (Gleichung (5.2)) berechnet. Die Parameter von gestreckt exponentiellen Anpassungen an die  $G_4$ -Korrelationen sind in der Farbe der zugrundeliegenden Verteilungen in den Bildern c1 und c2 in Abhängigkeit von der Filtereffizienz angegeben, wobei  $\tau_2 = 0.87\text{ms}$  verwendet wurde. Die unterbrochene Linie in Bild c1 stellt das theoretische  $\tau_{G_4}/\tau_{F_2}$  Verhältnis eines intrinsisch exponentiellen Prozesses dar (Gleichung (1.9)). Die Parameter von Anpassungen an  $G_4(FE=0)$ -Korrelation von ortho-Carboran sind in den Bildern c1 und c2 durch Kreuz-Symbole angeführt.

Funktion, ist in der Abbildung durch eine schwarze unterbrochene Linie dargestellt. Auch die durch vertikale rote Strich-Symbole dargestellte  $G_4(FE = 0)$ -Korrelation, zu deren Berechnung generalisierte Gammaverteilungen der dynamischen Modellparameter verwendet wurden, entspricht dieser gestreckt exponentielle Funktion in gleicher Weise. Mit zunehmender Filterzeit nimmt die  $G_4$ -Anfangskorrelation ab. Dies entspricht dem experimentellen Verhalten (siehe Abbildung (4.18)) und wird durch die Zweizeitkorrelation des ersten Filters hervorgerufen. Die  $G_4(FE \rightarrow 0)$ -Restkorrelation für Filterzeiten gegen null entspricht derjenigen der  $G_4(FE \rightarrow 1)$ -Anfangskorrelation für Filterzeiten gegen eins<sup>12</sup>. Dieses Verhalten zeigt aber noch nicht die durch die Verteilungen definierte dynamische Heterogenität des Modells. Hierzu muss die Dynamik der selektierten Subensemble durch gestreckt exponentielle Anpassungen der  $G_4$ -Korrelationen, die im Allgemeinen keine exakten KWW-Funktionen sind, bestimmt werden. Die resultierenden Anpassparameter sind in Abbildung (5.16 c) in Abhängigkeit von der Filtereffizienz in derselben Farbe aufgetragen, die dort für die Darstellung der zugrundeliegende Verteilung der dynamischen Modellparameter verwendet wurde. Sowohl die Relaxationszeit  $\tau_4$  als auch der Streckungsparameter  $\beta_4$  der  $G_4$ -Korrelation steigen zunächst an. Dies entspricht dem Verhalten eines Subensembles, das mittels eines dynamischen Tiefpassfilters selektiert wurde. Die Zunahme der  $\tau_4$ -Korrelationszeit scheint sich zu kleinen Filterzeiten an das für intrinsisch exponentielle Prozesse berechnete Verhalten anzugleichen. Die Filterwirkung nimmt im Fall des Kipp-Sprung-Modells zu großen Filterzeiten wieder ab. Trotz Verlängerung der Filterzeit erhalten die selektierten langsamen dynamischen Subensemble immer schnellere Anteile, bis sie bei großen Filterzeiten wieder dem Gesamtensemble entsprechen. Dieses Verhalten ist für Systeme mit endlich vielen Orientierungen zu erwarten, denn auch bereits reorientierte Moleküle nehmen mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit nach einer langen Filterzeit wieder ihre am Startzeitpunkt der Filterung eingenommene Orientierung an. Somit liegt nach einer sehr langen Filterzeit am Startpunkt des zweiten Filters wieder das Gesamtensemble vor. Daher entspricht die  $G_4$ -Vierzeitkorrelation eines Ensembles mit einer endlichen Anzahl von Orientierungen bei langen Filterzeiten der  $F_2$ -Zweizeitkorrelation. Die in der Abbildung (5.16 c) aufgetragenen Parameter der an ortho-Carboran durchgeführten  $G_4$ -Selektionsexperimente zeigen dieses Verhalten noch ausgeprägter. Die dynamischen Subensemble des Carboran bleiben schneller, der Streckungsparameter unterscheidet sich nur wenig von demjenigen des Gesamtensembles.

Durch eine andere Wahl der Verteilungen der dynamischen Parameter können die experimentellen  $G_4$ -Vierzeitkorrelationen etwas besser beschrieben werden als

---

<sup>12</sup>Die in Abbildung (5.16) dargestellten  $G_4$ -Vierzeitkorrelationen wurden mit einer Evolutionszeit von  $t_p = 27.5\mu\text{s}$  berechnet, für die das verwendete Kipp-Sprung-Modell eine  $F_2$ -Restkorrelation von 0.1155 ergibt. Im Limes  $t_p \rightarrow \infty$  beträgt die  $F_2$ -Restkorrelation und entsprechend die  $G_4(FE = 0)$ -Restkorrelation beziehungsweise die  $G_4(FE \rightarrow \infty)$ -Anfangskorrelation  $1/N = 12$ .

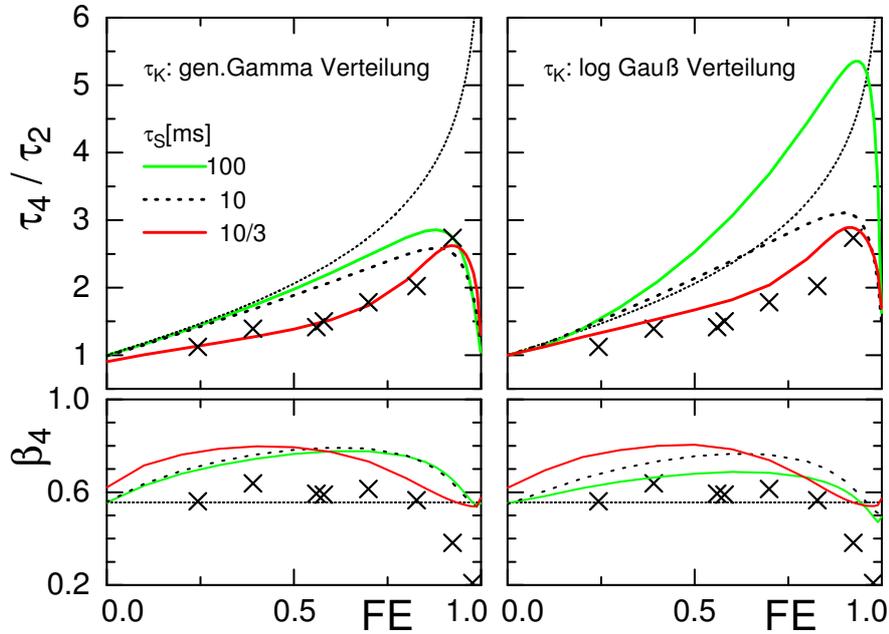


Abbildung 5.17: Dargestellt sind die Parameter  $\tau_4$  und  $\beta_4$  von Anpassungen der anhand des Kipp-Sprung-Modells berechneten  $G_4$ -Korrelationen durch gestreckt exponentielle Funktionen in Abhängigkeit der Filtereffizienz  $FE$  (Gleichung (1.4)). Der  $\tau_4$ -Parameter ist durch die Korrelationszeit  $\tau_2$  der  $F_2^+$ -Messung an ortho-Carboran ( $\tau_2 = 0.87\text{ms}$ ,  $\beta = 0.556$ ) bei  $T = 172\text{K}$  normiert. Den Berechnungen der  $G_4$ -Korrelationen liegen die in Abbildung (5.12) dargestellten Verteilungen zugrunde. Die Sprungkorrelationszeit  $\tau_s$  wurde auf die im Bild angegebenen Werte festgelegt, die die Darstellungsart der Parameter bestimmen. Die Kippzeiten  $\tau_k$  wurden zum einen durch generalisierte Gammaverteilungen (linke Bildseite) beziehungsweise durch Log-Gauß-Verteilungen (rechte Bildseite) definiert. Die Verteilungsparameter wurden durch Anpassung der berechneten  $F_2$ -Korrelationen an die experimentelle Funktion bestimmt.

Parameter:

Kipp-Sprung-Modell:  $\delta_Q = 2\pi \cdot 130\text{kHz}$ ;  $W_\alpha = 1/4$ ;  $x_A = x_B = 0.5$ ;  $t_p = 27.5$ ;

$\theta_\alpha = 7^\circ$ ,  $\varphi_\alpha = 90^\circ(\alpha - 1)$ ,  $\gamma_\alpha = 0^\circ$

Für die Verteilungsparameter von  $g^{GG}(\tau_k)$  und  $g^{LG}(\tau_k)$  siehe Tabelle (5.4).

es durch die im vorherigen Abschnitt dargestellten Verteilungen beider Parameter erfolgte. Hierzu werden unter Annahme verschiedener konstanter Sprungzeiten nur für die Kippzeiten Log-Gauß- oder generalisierte Gammaverteilungen verwendet. Die Anpassung der Verteilungsparameter ist in Abbildung (5.12) dargestellt. Die anhand dieser Verteilungen berechneten  $G_4$ -Korrelationen wurden ebenfalls durch gestreckt exponentielle Funktionen angepasst. Die Anpassparameter sind in Abbildung (5.17) gezeigt. Für eine Sprungzeit von  $\tau_s = 10/3\text{ms}$  wird das experimentelle  $\tau_{G_4}/\tau_{F_2}$ -Verhältnis sowohl durch die Log-Gauß- als auch durch die generalisierte Gammaverteilung der Kippzeit in ähnlicher Qualität erreicht. Für diese Sprungzeit besitzen die berechneten Verteilungen der Kippzeiten jeweils eine mittlere Kippzeit, die größer ist als die festgelegte Sprungzeit. Die experimentellen Streckungsparameter  $\beta_4(FE)$  werden allerdings nicht sehr gut angepasst und es zeigt sich in Abbildung (5.12), dass sich die theoretische  $F_2$ -Korrelation bei Verwendung von  $\tau_s = 10/3\text{ms}$  bereits deutlich von dem gestreckt exponentiellen Verhalten unterscheidet. Der Grenzwert einer einzigen Sprungzeit ist sicher eine Idealisierung. Aus der Abhängigkeit des  $\tau_{G_4}/\tau_{F_2}$ -Verhältnisses von den bisher diskutierten Verteilungen kann vermutet werden, dass die Sprungzeiten eine kleinere Verteilungsbreite und einen kleineren Mittelwert aufweisen, als die Verteilung der Kippzeiten. Es soll hier aber nicht eine exakte Reproduktion der experimentellen Werte angestrebt werden, da das verwendete Reorientierungsmodell bereits eine starke Vereinfachung der tatsächlichen molekularen Reorientierung der Carboran-Moleküle darstellt. Es wird deutlich, dass das  $\tau_{G_4}/\tau_{F_2}$ -Verhältnis nicht nur von der Art des intrinsischen Prozesses abhängt, sondern auch und gerade von den zugrundeliegenden Verteilungen.

Zur Diskussion der  $F_4$ -Vierzeitkorrelation wird im Folgenden die Verteilung verwendet, die aus einer konstanten Sprungzeit  $\tau_s = 10/3\text{ms}$  und einer generalisierten Gammaverteilung der Kippzeiten besteht (siehe Abbildung (5.12)). Für die  $F_4$ -Vierzeitkorrelation gilt im Allgemeinen, dass eine Dekorrelation nur durch die Existenz eines dynamischen Austausches bewirkt wird. Unter dynamischen Austausch wird der Prozess verstanden, der zu einer Veränderung der Reorientierungskorrelationszeit führt. Ein dynamischer Austausch wird zum Beispiel in dem von [Sillescu, 1996] diskutierten Modell durch eine Austauschrate eingeführt, die den Wechsel zwischen zwei Korrelationszeiten bewirkt. Zu einem bestimmten Zeitpunkt ist hier jeweils eine der Korrelationszeiten wirksam. Durch den Austausch wird eine Abfolge von langsamerer und schnellerer Reorientierung erzeugt. Die aus dem Kipp-Sprung-Modell berechneten in Abbildung (5.18) dargestellten  $E_4$ -Korrelationen weisen eine Dekorrelation auf, die von der verwendeten Filterzeit abhängt. Das Modell besitzt zwei unterschiedliche Korrelationszeiten in Gestalt der Sprung- und Kippzeit. Obwohl kein Austauschprozess zwischen diesen Zeiten vermittelt, wird durch die Gleichzeitigkeit der Prozesse ein Wechsel von schneller zu langsamerer Reorientierung bewirkt, die demjenigen des Zweizustandsmodells mit Austausch gleichkommt. Obwohl es im Kipp-Sprung-Modell keinen dynamischen Austausch gibt, entspricht die durch dieses Modell definierte

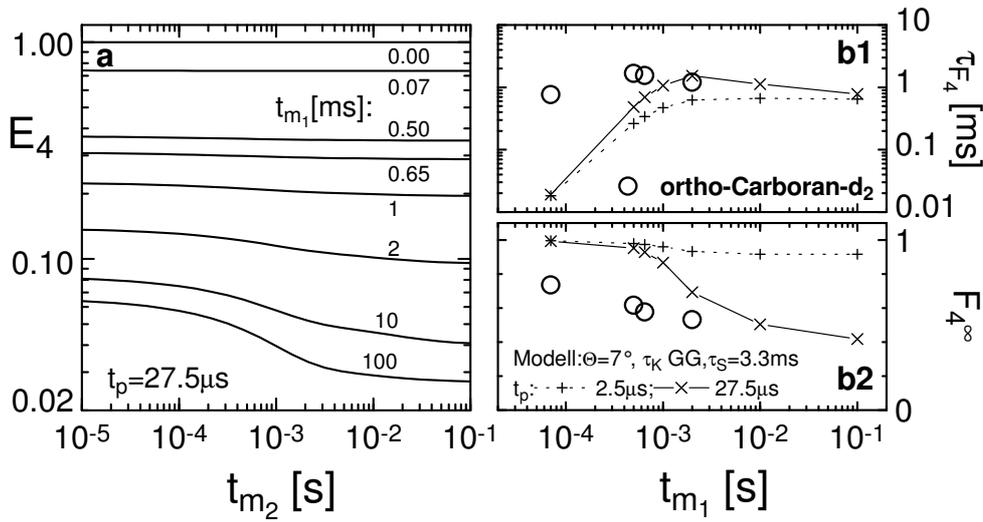


Abbildung 5.18: Bild a zeigt anhand des Kipp-Sprung-Modells berechnete nicht normierte  $F_4$ -Korrelationen für verschiedene im Bild angegebene Filterzeiten  $t_{m_f} = t_{m_1}$ . Die Evolutionszeit wurde der für die  $F_4$ -Experimente an ortho-Carboran verwendeten ( $t_p = 25 \mu\text{s}$ ) angepasst (plus  $2.5 \mu\text{s}$ , siehe Abbildung (5.8)). Die aus Anpassungen der in Bild a dargestellten  $E_4$ -Korrelationen mit gestreckt exponentiellen Funktionen bestimmten Relaxationszeiten sind durch mit Linien verbundene Kreuz-Symbole in Bild b1 über der Filterzeit aufgetragen. Die Plus-Symbole geben in diesem Bild die entsprechenden Relaxationszeiten für  $E_4$ -Korrelationen an, zu deren Berechnung  $t_p = 2.5 \mu\text{s}$  verwendet wurde. Durch die gleichen Symbole sind die normierten  $F_4$ -Restkorrelationen in Bild b2 in Abhängigkeit von der Filterzeit dargestellt. Die experimentellen Resultate von  $F_4$ -Experimenten an ortho-Carboran-d<sub>2</sub> (siehe Tabelle (E.7)) sind durch offene Kreise eingetragen.

Parameter: Kipp-Sprung-Modell siehe Abbildung (5.17)

$\tau_s = 10/3 \text{ ms}$ ;  $\tau_k$  verteilt gemäß einer generalisierten Gammaverteilung:

$\tau_{GG} = 69.70 \text{ ms}$ ,  $\alpha_{GG} = 0.45$ ,  $\beta_{GG} = 0.89$ .

zeitliche Reorientierung einer solchen, bei der ein dynamischer Austausch existiert. Dadurch ist die Dekorrelation der  $F_4$ -Vierzeitkorrelation im Rahmen des Kipp-Sprung-Modells erklärbar. Würde die Sprungzeit von der durch den Parameter  $\alpha$  gekennzeichneten Orientierung der dreizähligen Achse abhängen, würde der Kipp-Prozess als dynamischer Austausch zwischen den Reorientierungskorrelationszeiten  $\tau_s(\alpha)$  wirken. Die in Abbildung (5.18 b2) in Abhängigkeit von der Filterzeit dargestellte experimentelle  $F_4$ -Restkorrelation für ortho-Carboran zeigt bereits bei wesentlich kleineren Filterzeiten eine  $F_4$ -Dekorrelation an, als es für das Kipp-Sprung-Modell durch die angegebenen theoretischen Werte der Fall ist. Dies könnte auf die Existenz von dynamischen Austauschprozessen im ortho-Carboran hinweisen. Eine Fluktuation der Korrelationszeiten und ein damit verbundener dynamischer Austausch ist für glasbildende Systeme sehr typisch. Daher erscheint die Existenz von dynamischen Austausch auch im Fall des Carborans wahrscheinlich, wenn auch durch diese Arbeit aufgrund der Idealisierungen des Modells ein Austauschprozess nicht zwingend nachgewiesen werden kann.

Ein weiterer Versuch die Existenz eines dynamischen Austauschprozesses in

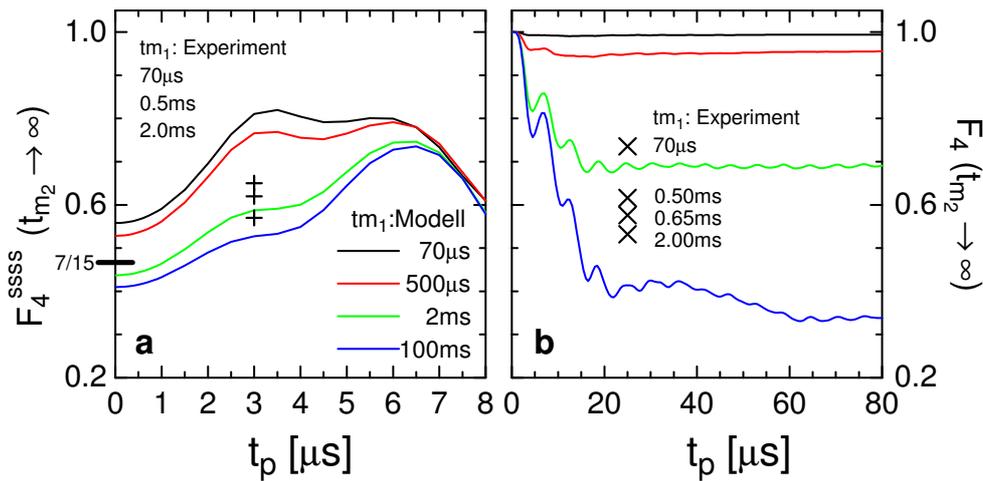


Abbildung 5.19: Die normierte  $F_4^{ssss}$ -Restkorrelation wurde aus dem Kipp-Sprung-Modell für verschiedene Mischzeiten berechnet und in Abhängigkeit von der Evolutionszeit in Bild a aufgetragen. Diese entspricht im Grenzwert  $t_p \rightarrow 0$  der  $L_4$ -Restkorrelation. Die an ortho-Carboran experimentell (mit  $t_p = 0.1\mu s$ ) bestimmten  $L_4$ -Restkorrelationen sind durch Plus-Symbole bei  $t_p = 3\mu s$  eingetragen. Bild b zeigt die normierte  $F_4$ -Restkorrelation in Abhängigkeit der Evolutionszeit, deren Farbe gemäß Bild a die für die Modellrechnungen verwendete Filterzeit angibt. Die Restkorrelationen der an ortho-Carboran gemessenen  $F_4$ -Korrelationen ist durch Kreuz-Symbole dargestellt und die jeweils verwendete Filterzeit ist daneben notiert.

Die Parameter des Kipp-Sprung-Modells sind in Abbildung (5.18) angegeben.

ortho-Carboran aufzudecken, wurde hier über die Bestimmung der  $L_4$ -Vierzeitkorrelation unternommen (siehe Abschnitt (4.6)). An den in Abbildung (5.19) gezeigten Berechnungen dieser Vierzeitkorrelation zeigt sich, dass die durch das Kipp-Sprung-Modell definierte Reorientierungsbewegung zu Resultaten führt, die die Interpretation dieses Experimentes im Vergleich zu isotropen Reorientierungen sehr erschweren. Zunächst ist der Grenzwert  $7/15$  für quasi-isotrope Bewegungsmechanismen hier nicht mehr erfüllt. Viel gravierender ist das Auftreten einer sehr starken Evolutionszeitenabhängigkeit der  $L_4$ -Restkorrelation. Das Achtpulsexperiment wurde mit einer Evolutionszeit von  $t_p = 0.1\mu\text{s}$  durchgeführt, aber bereits die Auswertung der  $E_2$ -Restkorrelation hat gezeigt, dass vermutlich aufgrund von endlichen Pulslängen eine Evolutionszeit von unter zwei Mikrosekunden durch den hier verwendeten Messaufbau nicht zu erreichen war. Die experimentellen  $L_4$ -Restkorrelationen wurden in Abbildung (5.19) bei einer angenommenen Evolutionszeit von  $t_p = 3\mu\text{s}$  eingetragen. Da die experimentelle  $L_4$ -Restkorrelation unterhalb derjenigen durch das Kipp-Sprung-Modell berechneten liegt, könnte man in Übereinstimmung mit der  $F_4$ -Dekorrelation auf die Existenz eines dynamischen Austausches schließen. Dies erscheint aber hier noch wesentlich spekulativer als für die  $F_4$ -Dekorrelation.

**Zusammenfassend** können die über das Kipp-Sprung-Modell bei Verwendung geeigneter Verteilungen für die dynamischen Parameter des biexponentiellen intrinsischen Prozesses berechneten  $G_4$ -Vierzeitkorrelationen die experimentellen Ergebnisse an ortho-Carboran qualitativ reproduzieren. Die Interpretation der  $F_4$ - und  $L_4$ -Austauschexperimente lässt die Existenz eines dynamischen Austauschprozesses in ortho-Carboran vermuten, kann diesen aber nicht zweifelsfrei belegen.

### 5.3.5 $T_1$ im Kipp-Sprung-Modell

Anhand eines Modells der molekularen Bewegung, kann durch Berechnung der Orientierungsautokorrelationsfunktion die Spin-Gitter-Relaxation der Deuteronen-NMR berechnet werden (siehe Abschnitt 2.2). In diesem Abschnitt wird das für das Kipp-Sprung-Modell durchgeführt.

Ausgangspunkt ist der durch Gleichung (2.26) beschriebene Anteil der Korrelationsfunktion im Kristallsystem. Die Diagonalisierung der Übergangsratenmatrix wurde bereits in Abschnitt (5.3.1) durchgeführt. Mit den dort bestimmten Eigenwerten erhält man für das Kipp-Sprung-Modell

$$C_{aa'}(t) = C_0(a, a', \phi_i, \theta_i) + C_1(a, a', \phi_i, \theta_i)e^{-12kt} + C_2(a, a', \phi_i, \theta_i)e^{-3(s+3k)t} \quad (5.32)$$

Die Vorfaktoren  $C_0$ ,  $C_1$  und  $C_2$  sind Funktionen der orthogonalen Eigenvektoren der Ratenmatrix und der durch die Eulerwinkel der Positionen definierten Geometrie. Die Autokorrelationsfunktion ist für das Kipp-Sprung-Modell biexponentiell. Durch Bildung des Pulvermittels erhält man mit Gleichung (2.27)

$$\begin{aligned} C_m(t) &= C(t) = \frac{1}{5} \sum_a C_{aa}(t) \\ &= \frac{1}{5} \sum_a (C_0(a, a, \phi_i, \theta_i) + C_1(a, a, \phi_i, \theta_i)e^{-12kt} + C_2(a, a, \phi_i, \theta_i)e^{-3(s+3k)t}) \end{aligned} \quad (5.33)$$

Führt man die Fouriertransformation nach Gleichung (2.23) durch, erhält man die Spektraldichte für dieses Modell

$$J(\omega) = \frac{2}{5} \left( \sum_a C_1 \right) \frac{\frac{1}{12k}}{1 + \left( \omega \frac{1}{12k} \right)^2} + \frac{2}{5} \left( \sum_a C_2 \right) \frac{\frac{1}{3(s+3k)}}{1 + \left( \omega \frac{1}{3(s+3k)} \right)^2} \quad (5.34)$$

Durch Einsetzen dieser Spektraldichte in Gleichung (2.21) erhält man schließlich das  $T_1$  des Kipp-Sprung-Modells. Die hier auftretenden Vorfaktoren sind Funktionen der Geometrie der Bewegung. Sie lauten mit

$$\begin{aligned} C'(\phi_{i,\alpha}, \theta_{i,\alpha}, \phi_{j,\beta}, \theta_{j,\beta}) &= \sum_{a=-2}^2 \left[ \cos(a(\phi_{i,\alpha} - \phi_{j,\beta})) d_{0a}^{(2)}(\theta_{i,\alpha}) d_{0a}^{(2)}(\theta_{j,\beta}) \right] \\ &= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{i,\alpha} - 1) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{j,\beta} - 1) + \\ &\quad \frac{3}{4} \sin(2\theta_{i,\alpha}) \sin(2\theta_{j,\beta}) \cos(\phi_{i,\alpha} - \phi_{j,\beta}) + \\ &\quad \frac{3}{4} \sin^2 \theta_{i,\alpha} \sin^2 \theta_{j,\beta} \cos(2(\phi_{i,\alpha} - \phi_{j,\beta})) \end{aligned} \quad (5.35)$$

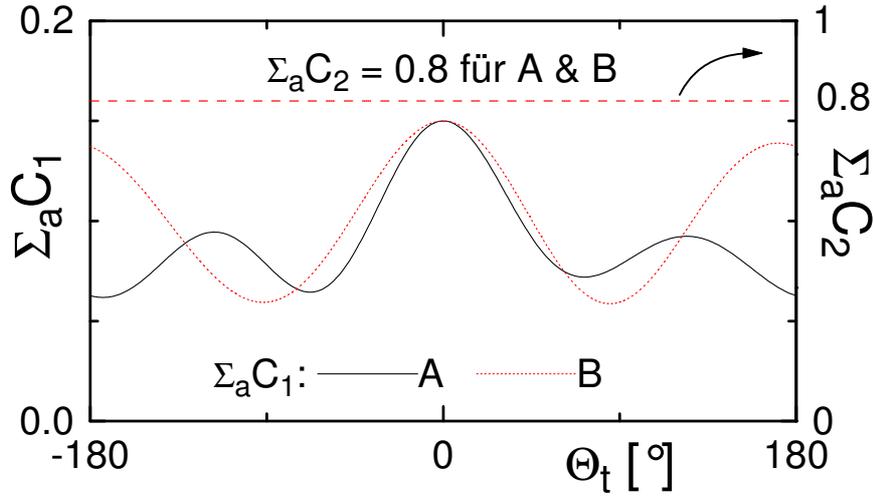


Abbildung 5.20: Die  $T_1$  Vorfaktoren  $\sum_a C_1$  und  $\sum_a C_2$  für das Kipp-Sprung-Modell mit  $\gamma_\alpha = 0$ ;  $\phi_\alpha = \pi/2 * (\alpha - 1)$ ;  $\Theta_t \in [-\pi, \pi]$ , für die A und die B Plätze.

$$\begin{aligned}
 \sum_{a=-2}^2 C_0(a, a, \phi_{i, \alpha}, \theta_{i, \alpha}) &= \frac{1}{144} \sum_{\alpha, \beta=1}^4 \sum_{i, j=1}^3 C' \\
 \sum_{a=-2}^2 C_1(a, a, \phi_{i, \alpha}, \theta_{i, \alpha}) &= \frac{4}{144} \sum_{\alpha=1}^4 \sum_{i, j=1}^3 C' - \frac{1}{144} \sum_{\alpha \neq \beta=1}^4 \sum_{i, j=1}^3 C' \\
 \sum_{a=-2}^2 C_2(a, a, \phi_{i, \alpha}, \theta_{i, \alpha}) &= 1 - \frac{4}{144} \sum_{\alpha=1}^4 \sum_{i, j=1}^3 C'
 \end{aligned} \tag{5.36}$$

Hier sind die vier  $C_3$ -Achsen durch die Indizes  $\alpha, \beta$  gekennzeichnet und die drei  $C_3$  Positionen durch  $i, j \in [1, 2, 3]$ . Auch hier muss wieder zwischen Deuteronen A mit kleinem Öffnungswinkel zur  $C_3$ -Achse und Deuteronen B mit großem Winkel unterschieden werden. Da A und B bezüglich der Reorientierung erhalten bleiben, gibt es zwei Sätze Vorfaktoren.

Im Grenzfall  $k = 0$  ist nur der Anteil  $\sum_a C_2$  für  $T_1$  relevant. Dieser Faktor ist nur von dem Öffnungswinkel des Dreiplatzsprungs abhängig. Dies lässt sich zeigen, wenn man oBdA  $\theta_{i, \alpha} = \Theta$  setzt und damit  $\phi_{i, \alpha} = 2\pi i/3$ . Mit  $\sum_{ij} \cos(\phi_i - \phi_j) = 0$  und  $\sum_{ij} \cos(2(\phi_i - \phi_j)) = 0$  berechnet man:

$$\sum_a C_2 = 1 - \left( \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2} \right)^2 = \frac{3}{4} (1 + 2 \cos^2 \Theta - 3 \cos^4 \Theta) \tag{5.37}$$

Daraus folgt mit den Gleichungen (2.21) und (5.34) im Grenzfall verschwindender

Kipprate  $k = 0$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\omega_Q^2}{10} \left[ X(\Theta) \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + 4X(\Theta) \frac{\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right]$$

$$X(\Theta) = 1 + 2 \cos^2(\Theta) - 3 \cos^4(\Theta); \quad \tau = \frac{1}{3s} \quad (5.38)$$

Abbildung (5.20) zeigt, dass  $\sum_a C_2$  unabhängig vom Kippwinkel ist, die Annahme  $\theta_{i,\alpha} = \Theta$  also gerechtfertigt war. Sowohl für die Position A mit Öffnungswinkel  $\Theta = 37.38^\circ$ , als auch für die Position B mit  $\Theta = 79.19^\circ$  ist der Vorfaktor  $\sum_a C_2 = 4/5$ . Natürlich verschwindet dieser, wenn der Öffnungswinkel gegen null geht. Die leichte Asymmetrie von  $\sum_a C_1$  um  $\Theta_t = 0$  wird durch die feste nicht pulvergemittelte Orientierung  $\gamma_\alpha = 0$  bewirkt.

Nach den Angaben von Torchia Szabo berechnet man für einen Dreiplatzsprung auf einem Konus mit äquivalenten Positionen  $i$ :  $\theta_i = \Theta$ ;  $\phi_i = 2\pi i/3$  und Sprungraten  $R_{ij} = s$  ( $i \neq j$ ) im Pulvermittel ebenfalls den Ausdruck (5.38).

Die anhand des Kipp-Sprung-Modells berechnete  $T_1$ -Relaxation ist in Abbildung (5.21) über der Temperatur gezeigt. Hierfür wurde ein Arrhenius-Verhalten der Kipp- und Sprungzeiten vorausgesetzt. Die Arrhenius-Parameter wurden zur qualitativen Diskussion freihand festgelegt. Es zeigt sich, dass der Kippwinkel einen geringen Einfluss auf die  $T_1$ -Relaxation besitzt. Bei einer bestimmten Wahl der Arrhenius-Parameter äußern sich die Kipprate und die effektive aus Kipp- und Sprungrate bestehende Rate durch zwei Minima in der Temperaturabhängigkeit der  $T_1$ -Relaxation. Die in Abbildung (5.21) gezeigten experimentellen  $T_1$ -Relaxationen von ortho- und meta-Carboran weisen ein solches Verhalten jedoch nicht auf. Durch eine geeignete Wahl der Arrhenius-Parameter kann die Temperaturabhängigkeit der experimentelle  $T_1$ -Relaxation in etwa durch das Kipp-Sprung-Modell wiedergegeben werden. Zumindest die Anklopzeiten  $\tau_0$  liegen in einem etwas realistischeren Bereich, als es bei den in Abschnitt (4.4) gezeigten  $T_1$ -Anpassungen der Fall war. Obwohl keine Verteilungen der Kipp- und Sprungzeiten berücksichtigt wurden, wie sie etwa in Abbildung (5.16) für die Kipp- und Sprungzeit gezeigt sind, wird das Hoch- und Tieftemperaturverhalten der  $T_1$ -Relaxation bereits recht gut beschrieben. Das Minimum der  $T_1$ -Relaxation liegt allerdings deutlich höher und zeigt dadurch den Einfluss der Relaxationszeitenverteilungen.

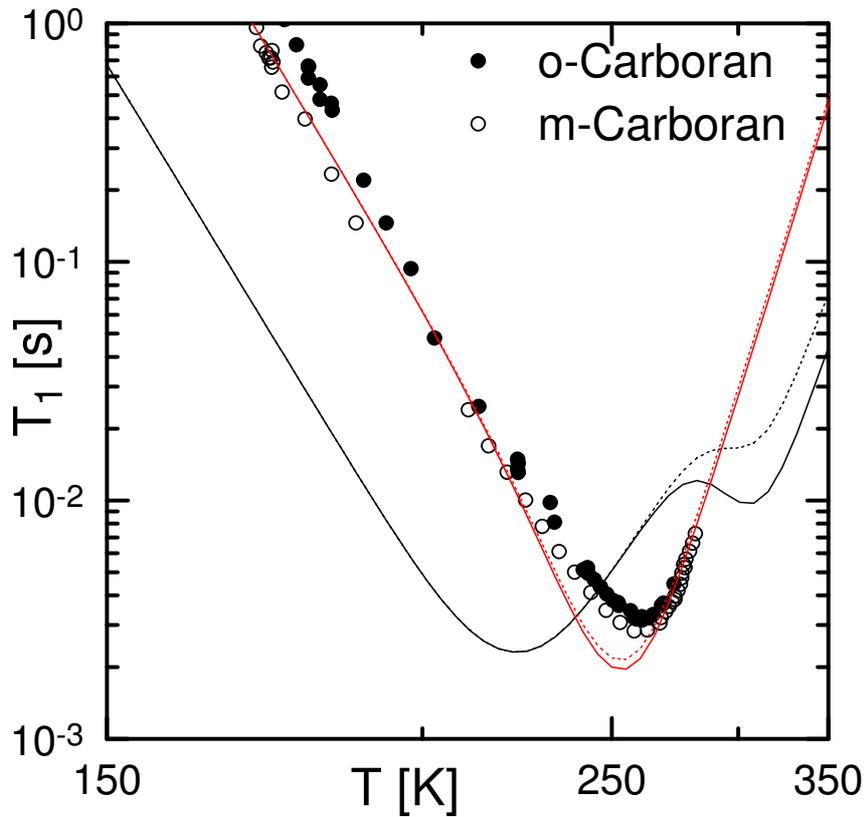


Abbildung 5.21: Berechnung der  $T_1$ -Relaxation durch das Kipp-Sprung-Modell. Zum Vergleich sind die experimentellen Werte von ortho- & meta-Carboran dargestellt.

Parameter:  $\delta_Q = 2\pi \cdot 135\text{kHz}$ ;  $\nu_L = 40.2\text{MHz}$ ;  $x_A = 0.5$ ;

$\frac{1}{x} = \tau_x(T) = \tau_{x_0} \exp(E_x/T)$  (x=Kipp- bzw. Sprungrate);

$E_k = 6000\text{K}$ ;  $E_s = 3000\text{K}$ ;

Schwarze Linien:  $\tau_{k_0}(T) = 10^{-16}\text{s}$ ;  $\tau_{s_0}(T) = 10^{-14}\text{s}$

Rote Linien:  $\tau_{k_0}(T) = 1/6 \cdot 10^{-17}\text{s}$ ;  $\tau_{s_0}(T) = 3/2 \cdot 10^{-13}\text{s}$

Kippwinkel:  $0^\circ$  durchgezogene Linien;  $80^\circ$  gestrichelte Linien.

# Zusammenfassung

Die molekulare Bewegung in plastischen Carboran Kristallen konnte durch die Auswertung von Deuteronen-Kernspinresonanzexperimenten in der vorliegenden Arbeit charakterisiert werden.

Die Reorientierung der Carboran-Moleküle in den Phasen, die bei höheren Temperaturen als die orthorhombische kristalline Phase stabil sind, ist zumindest quasi-isotrop. Innerhalb der orthorhombischen Phase ist die Molekülreorientierung eingeschränkt. Dies zeigt sich deutlich an den eindimensionalen quadrupolaren Echo-Spektren. Durch die Auswertung der Zweizeitkorrelation konnte ein Modell der nichtisotropen Bewegungsgeometrie vorgeschlagen und getestet werden.

Gemäß dieses Modells springen die Moleküle zwischen drei Positionen einer dreizähligen Ikosaedersymmetrieachse, welche selbst zwischen vier Positionen verkippt. Eine detaillierte Festlegung der Modellparameter war nicht möglich. So muss zum Beispiel offenbleiben, ob eine bestimmte dreizählige Achse bevorzugt ist. Auch eine Angabe der vier Achsenorientierungen war nicht möglich, einzig ein effektiver Kippwinkel konnte angegeben werden, wodurch bereits eine gute Anpassung der experimentellen Stimulierten-Echos und des Austauschspektrums erreicht wird.

Durch die Temperaturvariation der effektiven Quadrupolkopplung wird deutlich, dass die relative Verkipfung der vier dreizähligen Achsen zu tieferen Temperaturen abnimmt. Diese Verkipfung (Konusöffnungswinkel) beträgt bei  $T = 172K$  für meta Carboran etwa drei Grad, während sie bei ortho Carboran dort noch sieben Grad beträgt. Diese Temperatur befindet sich kurz oberhalb des Phasenübergangs von meta Carboran in die monokline Phase. Dieser Phasenübergang findet zwar relativ langsam innerhalb von Stunden statt, kann aber durch Kühlraten im Bereich von fünf Kelvin pro Sekunde nicht unterkühlt werden kann. Für ortho-Carboran benötigt dieser Phasenübergang um  $T = 170K$  eine noch wesentlich längere Zeit im Bereich von Tagen und Wochen.

Die aus einer Kippbewegung der Achsen und einer Sprungbewegung um diese Achsen zusammengesetzte molekulare Bewegung kann als intrinsisch biexponentieller dynamischer Prozess verstanden werden. Dies macht sich in der Abweichung des Vierzeit-Selektionsexperimentes ( $G_4$ ) von dem für einen exponentiellen Prozess erwarteten Verhalten bemerkbar, welche dadurch erklärt werden kann.

Hier wird deutlich, dass der Sprachgebrauch zur Auswertung dieser aus dem Bereich der unterkühlten Flüssigkeiten stammenden Experimente nur mit Vorsicht auf plastische Kristalle übertragen werden kann. Für unterkühlte Flüssigkeiten kann vorausgesetzt werden, dass die Moleküle eine sehr große Zahl möglicher Orientierungen ohne eine signifikante Rückkehrwahrscheinlichkeit besitzen. Daher ist in diesen Materialien das Konzept des Filterns eindeutig definiert, während es nur mit Einschränkungen auf Systeme mit einer endlichen Zahl möglicher Orientierungen angewendet werden kann.

Dies zeigt sich besonders am Beispiel des Vierzeit-Austauschexperimentes ( $F_4$ ). Denn ein Zerfall der Korrelation dieses Experimentes gilt im Bereich der unterkühlten Flüssigkeiten als Nachweis eines Austausches zwischen dynamischen Heterogenitäten. Bei einer endlichen Zahl von geeignet gewählten Orientierungen, wie etwa im Fall einer theoretischen Ikosaederdeckbewegung, findet man auch ohne Austausch einen Korrelationszerfall. Daher kann der im Vergleich zu der Modellrechnung etwas schnellere experimentelle Zerfall der Austauschkorrelation, nicht als zwingender Beweis eines dynamischen Austausches in ortho-Carboran angesehen werden. Dasselbe gilt auch für die Austauschkorrelation ( $L_4$ ) bei verschwindender Evolutionszeit ( $t_p \rightarrow 0$ ). Abgesehen von der experimentellen Schwierigkeit die Grenzbedingung einzuhalten, hängt der theoretische Wert von der Geometrie der Bewegung ab und ist nur für isotrope Systeme gut definiert.

Es bleibt festzuhalten, dass mit dem glasigen plastischen Kristall ortho-Carboran ein System vorliegt, in dem kleine sehr symmetrische ikosaederförmige Moleküle eine relativ einfache Bewegung ausführen und dennoch eine unterkühlte orientierungsungeordnete Phase realisiert werden kann.

# Literaturverzeichnis

- [Abragam 1961] ABRAGAM, A.: *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon, Oxford, 1961
- [Abramowitz und Stegun 1972] ABRAMOWITZ, M. ; STEGUN, I. A.: *Handbook of Mathematical Functions*. 9. Dover Publications, Inc. , New York, 1972
- [Anderson 1972] ANDERSON, J. E.: Environmental Fluctuations and Rotational Processes in Liquids. In: *Faraday Symp. Chem. Soc.* **6** (1972), S. 82–88
- [Bée 1988] BÉE, M.: *Quasielastic neutron scattering*. Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1988
- [Bartsch 1962] BARTSCH, H. J.: *Mathematische Formeln*. VEB Leipzig, 1962
- [Beckmann und Leffler 1980] BECKMANN, P. ; LEFFLER, A. J.: Solid state phase transitions and molecular reorientation in ortho- and para-carborane: An isomer effect. In: *Journal of Chemical Physics* **72** (1980), S. 4600–4607
- [Beckmann und Wendel 1980] BECKMANN, P. ; WENDEL, A.: Proton spin-lattice relaxation in meta-carborane. In: *Journal of Chemical Physics* **73** (1980), S. 3514–3515
- [Böhmer u. a. 1998a] BÖHMER, R. ; CHAMBERLIN, R. V. ; DIEZEMANN, G. ; GEIL, B. ; HEUER, A. ; HINZE, G. ; KUEBLER, S. C. ; RICHERT, R. ; SCHIENER, B. ; SILLESCU, H. ; SPIESS, H. W. ; TRACHT, U. ; WILHELM, M.: Nature of the non-exponential primary relaxation in structural glass-formers probed by dynamically selective experiments. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* **235-237** (1998), S. 1–9
- [Böhmer u. a. 2001] BÖHMER, R. ; DIEZEMANN, G. ; HINZE, G. ; RÖSSLER, E.: Dynamics of supercooled liquids and glassy solids. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **39** (2001), S. 191–267
- [Böhmer u. a. 1998b] BÖHMER, R. ; DIEZEMANN, G. ; HINZE, G. ; SILLESCU, H.: A nuclear magnetic resonance study of higher-order correlation functions in supercooled ortho-terphenyl. In: *Journal of Chemical Physics* **108** (1998), S. 890–899

- [Böhmer und Hinze 1998] BÖHMER, R. ; HINZE, G.: Reorientations in supercooled glycerol studied by two-dimensional time-domain deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy. In: *Journal of Chemical Physics* **109** (1998), S. 241–248
- [Böhmer u. a. 1996] BÖHMER, R. ; HINZE, G. ; DIEZEMANN, G. ; GEIL, B. ; SILLESCU, H.: Dynamic heterogeneity in supercooled ortho-terphenyl studied by multidimensional deuterium NMR. In: *Europhysics Letters* **36** (1996), S. 55–60
- [Böhmer u. a. 1993] BÖHMER, R. ; NGAI, K. L. ; ANGELL, C. A. ; PLAZEK, D. J.: Nonexponential relaxation in strong and fragile glass formers. In: *Journal of Chemical Physics* **99** (1993), S. 4201–4209
- [Bohn und Bohn 1971] BOHN, R. K. ; BOHN, M. D.: The Molecular Structures of 1,2-, 1,7- and 1,12-Dicarba-closo-dodecaborane(12), B<sub>10</sub>C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>. In: *Inorganic Chemistry* **10** (1971), S. 350–355
- [Boron 1992] Boron Chemistry. In: *Chemical Reviews* **92** (1992)
- [Böttcher und Bordewijk 1992] BÖTTCHER, C. J. F. ; BORDEWIJK, P.: *Theory of Electric Polarization*. Bd. **2**. Elsevier, 1992
- [Brand u. a. 1999] BRAND, R. ; LUNKENHEIMER, P. ; SCHNEIDER, U. ; LOIDL, A.: Is there an Excess Wing in the Dielectric Loss of Plastic Crystals ? In: *Physical Review Letters* **82** (1999), S. 1951–1954
- [Brand 1997] BRAND, Robert: *Dielektrische Spektroskopie an plastischen Kristallen*, Institut für Experimentalphysik, Technische-Universität Darmstadt, Diplomarbeit, 1997
- [Brand 2000] BRAND, Robert: *Breitbandige dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der Glasdynamik plastischer Kristalle*, Fachbereich Physik, Universität Augsburg, Dissertation, 2000
- [Bronstein und Semendjajew 1989] BRONSTEIN, I. N. ; SEMENDJAJEW, K. A.: *Taschenbuch der Mathematik*. 24. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1989
- [Bruker 1999] Bruker (Veranst.): *Almanac 1999*. 1999
- [Burger 1994] BURGER, Christian: *Transformation von Relaxationsfunktionen*, Fachbereich Physikalische Chemie, Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 1994
- [Copley 1993] COPLEY, J. R. D.: In: *Neutron News* **4** (1993), S. 20

- [Coxeter 1989] COXETER, H. S. M.: *Introduction to Geometry*. 2. John Wiley & Sons (Classics Library Edition), 1989
- [David u. a. 1992] DAVID, W. I. F. ; IBBERSON, R. M. ; DENNIS, T. J. S. ; HARE, J. P. ; PRASSIDES, K.: In: *Europhysics Letters* **18** (1992), S. 219
- [Fässler und Schwarzenbach 1979] FÄSSLER, A. ; SCHWARZENBACH, H.: Symmetriegerechte Polynome von Punktgruppen. In: *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik* **30** (1979), S. 190–200
- [Fujara u. a. 1986] FUJARA, F. ; WEFING, S. ; SPIESS, H. W.: Dynamics of molecular reorientations: Analogies between quasielastic neutron and deuteron NMR spin alignment. In: *Journal of Chemical Physics* **84** (1986), S. 4579–4584
- [Garbow u. a. 1980] GARBOW, B. S. ; HILLSTROM, K. E. ; MORE, J. J.: *Documentation for MINPACK subroutine LMDIF*. : Argonne National Laboratory (Veranst.), 1980
- [Geil 1993] GEIL, Burkhard: *NMR-Untersuchungen zur Dynamik von ortho-Terphenyl in der unterkühlten Schmelze*, Fachbereich Chemie und Pharmazie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dissertation, 1993
- [Harris 1983] HARRIS, R. K.: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Pitman Publishing Inc, 1983
- [Hinze 1998] HINZE, G.: Geometry and time scale of the rotational dynamics in supercooled toluene. In: *Physical Review E* **57** (1998), S. 2010–2018
- [Hinze u. a. 1998a] HINZE, G. ; BÖHMER, R. ; DIEZEMANN, G. ; SILLESCU, H.: Experimental Determination of Four-Time Stimulated Echoes in Liquids, Colloidal Suspensions, and Crystals. In: *Journal of Magnetic Resonance* **131** (1998), S. 218–223
- [Hinze u. a. 1998b] HINZE, G. ; DIEZEMANN, G. ; SILLESCU, H.: Four-time rotational correlation functions. In: *Europhysics Letters* **44** (1998), S. 565–570
- [Hoel und Hawthorne 1975] HOEL, E. L. ; HAWTHORNE, M. F.: Preparation of  $B - \sigma$ -Carboranyl Iridium Complexes by Oxidative Addition of Terminal Boron-Hydrogen Bonds to Iridium(I)Species. In: *Journal of the American Chemical Society* **97** (1975), S. 6388–6395
- [Hoffmann und Lipscomb 1962] HOFFMANN, R. ; LIPSCOMB, W. N.: Theory of Polyhedral Molecules. III. Population Analysis and Reactivities for the Carboranes. In: *Journal of Chemical Physics* **36** (1962), S. 3489–3493
- [Jeener und Broekaert 1967] JEENER, J. ; BROEKAERT, P.: In: *Physical Review* **157** (1967), S. 232

- [van Kampen 1983] KAMPEN, N. G. van: *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North Holland Publishing Company; Amsterdam, New York, Oxford, 1983
- [Koetzle und Lipscomb 1970] KOETZLE, T. F. ; LIPSCOMB, W. N.: Approximate Wave Functions for Carboranes Parametrized from Self-Consistent Field Model Calculations. In: *Inorganic Chemistry* **9** (1970), S. 2743–2748
- [Kuebler u. a. 1997] KUEBLER, S. C. ; HEUER, A. ; SPIESS, H. W.: Glass transition of polymers: Memory effects in structural relaxation of polystyrene. In: *Physical Review E* **56** (1997), S. 741–749
- [Laubengayer und Rysz 1965] LAUBENGAYER, A. W. ; RYSZ, W. R.: The Dipole Moments of the Isomers of Dicarbadecaborane,  $B_{10}H_{10}C_2H_2$ . In: *Inorganic Chemistry* **4** (1965), S. 1513
- [Lebrun u. a. 1997] LEBRUN, N. ; FOULON, M. ; GORS, C. ; FERRIOL, M. ; COHEN-ADAD, M. T.: Nucleation-growth processes and isothermal kinetics of phase transformations in the methylhydrazine monohydrate. In: *Journal of Crystal Growth* **178** (1997), S. 367–377
- [Leffler u. a. 1975] LEFFLER, A. J. ; ALEXANDER, M. N. ; SAGALYN, P. L. ; WALKER, N.: Molecular reorientation and boron nuclear quadrupole interaction in crystalline ortho-carborane. In: *Journal of Chemical Physics* **63** (1975), S. 3971–3986
- [Leisen u. a. 1994] LEISEN, J. ; SCHMIDT-ROHR, K. ; SPIESS, H. W.: Multidimensional  $^2H$  NMR studies of the non-exponential chain relaxation of polystyrene above the glass transition. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* **172-174** (1994), S. 737–750
- [Leisen 1994] LEISEN, Johannes: *Molekulare Bewegungsgeometrien am Glasübergang*, Fachbereich Chemie und Pharmazie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dissertation, 1994
- [Leites 1992] LEITES, L. A.: Vibrational Spectroscopy of Carboranes and Parent Boranes and Its Capabilities in Carborane Chemistry. In: *Chemical Reviews* **92** (1992), S. 279–323
- [Lindsey und Patterson 1980] LINDSEY, C. P. ; PATTERSON, G. D.: Detailed comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson functions. In: *Journal of Chemical Physics* **73** (1980), S. 3348–3357
- [Lunkenheimer und Loidl 1996] LUNKENHEIMER, P. ; LOIDL, A.: Molecular reorientation in ortho-carborane studied by dielectric spectroscopy. In: *Journal of Chemical Physics* **104** (1996), S. 4324–4329

- [Lunkenheimer u. a. 2000] LUNKENHEIMER, P. ; SCHNEIDER, U. ; BRAND, R. ; LOIDL, A.: Relaxationsdynamik in Gläsern. In: *Physikalische Blätter* **6** (2000), S. 35–41
- [Michel und Copley 1997] MICHEL, K. H. ; COPLEY, J. R. D.: Orientational mode coupling, diffuse scattering, and the order-disorder phase transition in solid C<sub>60</sub>. In: *Zeitschrift für Physik B* **103** (1997), S. 369
- [Moore u. a. 1961] MOORE, E. B. ; LOHR, L. L. ; LIPSCOMB, W. N.: Molecular Orbitals in Some Boron Compounds. In: *Journal of Chemical Physics* **35** (1961), S. 1329–1334
- [Noack 1971] NOACK, F.: *NMR Basic Principles and Progress Vol. 3*. Springer, Berlin/ Heidelberg/ New York, 1971
- [Pilet und Taron 1979] PILET, J. C. ; TARON, A. L.: In: *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris B* **288** (1979), 229 S
- [Press u. a. 1992] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes in C. 2*. Cambridge University Press, 1992
- [Qi u. a. 2000] QI, F. ; SCHUG, K. U. ; DUPONT, S. ; DÖSS, A. ; BÖHMER, R. ; SILLESCU, H. ; KOLSHORN, H. ; ZIMMERMANN, H.: Structural relaxation of the fragile glass-former propylene carbonate studied by nuclear magnetic resonance. In: *Journal of Chemical Physics* **112** (2000), S. 9455–9462
- [Reynhardt 1986] REYNHARDT, E. C.: Notes, <sup>13</sup>C, <sup>10</sup>B, and <sup>11</sup>B NMR in o-Carborane. In: *Journal of Magnetic Resonance* **69** (1986), S. 337–343
- [Reynhardt und Froneman 1991] REYNHARDT, E. C. ; FRONEMAN, S.: Phase transitions and molecular motions in crystalline ortho- and meta-carborane. In: *Molecular Physics* **74** (1991), S. 61–78
- [Reynhardt u. a. 1982] REYNHARDT, E. C. ; WATTON, A. ; PETCH, H. E.: Nuclear Magnetic Resonance in o-Carborane. In: *Journal of Magnetic Resonance* **46** (1982), S. 453–468
- [Rigny 1972] RIGNY, P.: Reorientations dans les cristaux moléculaires et fonctions de corrélation. In: *Physica* **59** (1972), S. 707–721
- [Schaefer u. a. 1995] SCHAEFER, D. ; LEISEN, J. ; SPIESS, H. W.: Experimental Aspects of Multidimensional Exchange Solid-State NMR. In: *Journal of Magnetic Resonance* **115** (1995), S. 60–79

- [Schmidt u. a. 1988] SCHMIDT, C. ; BLÜMICH, B. ; SPIESS, H. W.: Deuteron Two-Dimensional Exchange NMR in Solids. In: *Journal of Magnetic Resonance* **79** (1988), S. 269–290
- [Schmidt-Rohr und Spiess 1991] SCHMIDT-ROHR, K. ; SPIESS, H. W.: Nature of Nonexponential Loss of Correlation above the Glass Transition. Investigated by Multidimensional NMR. In: *Physical Review Letters* **66** (1991), S. 3020
- [Schmidt-Rohr und Spiess 1994] SCHMIDT-ROHR, K. ; SPIESS, H. W.: *Multidimensional Solid State NMR and Polymers*. Academic Press, London, 1994
- [Schneider u. a. 2000] SCHNEIDER, U. ; BRAND, R. ; LUNKENHEIMER, P. ; LOIDL, A.: Scaling of broadband dielectric data of glass-forming liquids and plastic crystals. In: *European Physical Journal E* **2** (2000), S. 67–73
- [Sillescu 1974] SILLESCU, H.: *Relaxation, Fluktuation, Korrelation; Vorlesung*. Frankfurt am Main. 1974
- [Sillescu 1996] SILLESCU, H.: Multidimensional nuclear magnetic resonance in complex liquids analyzed by a simple model for non-Markovian molecular reorientation. In: *Journal of Chemical Physics* **104** (1996), S. 4877–4886
- [Sillescu 1999a] SILLESCU, H.: Heterogeneity at the glass transition: a review. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* **243** (1999), S. 81–108
- [Sillescu 1999b] SILLESCU, H.: Some comments on heterogeneity at the glass transition. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **11** (1999), S. A271–A275
- [Sillescu u. a. 2002] SILLESCU, H. ; BÖHMER, R. ; DIEZEMANN, G. ; HINZE, G.: Heterogeneity at the Glass Transition: What do we know ? (2002). – in *Vorbereitung*
- [Spiess 1978] SPIESS, H. W.: *NMR Basic Principles and Progress Vol. 15*. Springer, Berlin/ Heidelberg/ New York, 1978
- [Spiess 1980] SPIESS, H. W.: Deuteron spin alignment: A probe for studying ultraslow motions in solids and solid polymers. In: *Journal of Chemical Physics* **72** (1980), S. 6755–6762
- [Spiess und Sillescu 1980] SPIESS, H. W. ; SILLESCU, H.: Solid Echoes in the Slow-Motion Region. In: *Journal of Magnetic Resonance* **42** (1980), S. 381–389
- [Stiefel und Fässler 1979] STIEFEL, E. ; FÄSSLER, A.: *Gruppentheoretische Methoden und ihre Anwendung*. Teubner Studienbücher, 1979
- [Titze 2000] TITZE, Andreas: <sup>87</sup>Rb-NMR Untersuchungen an Trirubidiumhydrogendisulfat, Fachbereich Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dissertation, 2000

- [Torchia und Szabo 1982] TORCHIA, D. A. ; SZABO, A.: Spin-Lattice Relaxation in Solids. In: *Journal of Magnetic Resonance* **49** (1982), S. 107–121
- [Törnig und Spellucci 1990] TÖRNIG, W. ; SPELLUCCI, P.: *Numerische Mathematik für Ingenieure und Physiker*. 2. Springer Verlag, 1990
- [Venable u. a. 1984] VENABLE, T. L. ; HUTTON, W. C. ; GRIMES, R. N.: Two-Dimensional Boron-11-Boron-11 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy as a Probe of Polyhedral Structure: Application to Boron Hydrides, Carboranes, Metallaboranes, and Metallacarboranes. **106** (1984), S. 29–37
- [Vogel 2000] VOGEL, Michael: *<sup>2</sup>H-NMR-Untersuchung der Sekundärrelaxation in organischen Glasbildnern*, Universität Bayreuth, Dissertation, 2000
- [Wefing 1988] WEFING, Stephan: *Zweidimensionale NMR-Austauschspektroskopie an Pulverproben*, Fachbereich Chemie und Pharmazie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dissertation, 1988
- [Weinberg u. a. 1997] WEINBERG, M. C. ; BIRNIE III, D. P. ; SHNEIDMAN, V. A.: Crystallization kinetics and the 'JMAK' equation. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* **219** (1997), S. 89–99
- [Westrum und Henriquez 1976] WESTRUM, E. F. ; HENRIQUEZ, S.: Interphase Transitions and Thermophysics of ortho- and meta-Carboranes. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **32** (1976), S. 31–35
- [Williams u. a. 1961] WILLIAMS, R. E. ; GOOD, C. D. ; SHAPIRO, I.: In: *140th Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois*, September 3-8 1961. – Chemical and Engineering News, July 31, 1961, p.94
- [Winterlich u. a. 2002] WINTERLICH, M. ; ZIMMERMANN, H. ; BÖHMER, R.: Phase transition kinetics and reorientation dynamics of the plastic crystal meta-carborane studied by deuteron NMR. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* **307-310** (2002), S. 442–448
- [Wrackmeyer 2000] WRACKMEYER, B.: Carborane - Wenn Kohlenstoff und Bor sich treffen. In: *Chemie in unserer Zeit* **5** (2000), S. 288–298
- [Yan u. a. 1999] YAN, F. ; WANG, Y. N. ; LIU, J. S.: The non-exponential relaxation of the C<sub>60</sub> crystal around glass transition temperature. In: *Europhysics Letters* **48** (1999), S. 662–666
- [Zakharkin u. a. 1968] ZAKHARKIN, L. I. ; KALIKIN, V. N. ; PODVISOTSKAYA, L. S.: . In: *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **11** (1968), S. 2661

# Anhang A

## Rotationen

Durch Drehung um die in Bild A.1 definierten Eulerwinkel  $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$  kann ein Tensor  $\rho_{lm}$  im Hauptachsenkoordinatensystem  $(X, Y, Z)$  nach  $R_{lm}$  in einem kartesischen Koordinatensystem  $(x, y, z)$  überführt werden

$$R_{lm} = \sum_{m'=-l}^l \rho_{lm'} \mathcal{D}_{m' m}^{(l)}(\Omega) \quad (\text{A.1})$$

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_z(\gamma) R_y(\beta) R_Z(\alpha) = R_Z(\alpha) R_Y(\beta) R_Z(\gamma) \quad (\text{A.2})$$

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} c(\alpha)c(\beta)c(\gamma) - s(\alpha)s(\gamma) & s(\alpha)c(\beta)c(\gamma) + c(\alpha)s(\gamma) & -s(\beta)c(\gamma) \\ -c(\alpha)c(\beta)s(\gamma) - s(\alpha)c(\gamma) & -s(\alpha)c(\beta)s(\gamma) + c(\alpha)c(\gamma) & s(\beta)s(\gamma) \\ c(\alpha)s(\beta) & s(\alpha)s(\beta) & c(\beta) \end{pmatrix}$$

$$\text{mit } s = \sin \text{ und } c = \cos \quad (\text{A.3})$$

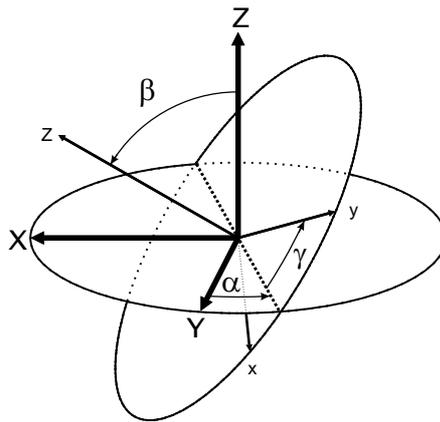


Abbildung A.1: Definition der Eulerwinkel  $\Omega(\alpha, \beta, \gamma)$  einer Transformation eines kartesischen Koordinatensystems  $(XYZ)$  nach  $(xyz)$ .

# Anhang B

## Eigenschaften des idealen Ikosaeders

Für (konvexe) Polyeder mit  $e$  Ecken,  $k$  Kanten und  $f$  Flächen gilt der Eulersche Polyedersatz:

$$e + f = k + 2 \quad (\text{B.1})$$

Einige Eigenschaften dieser Körper sind in Tabelle (B.1) angegeben. Einen Ikosaeder ( $f = 20$ ,  $e = 12$ ) kann man aus drei zueinander senkrechten Rechtecken zusammensetzen ([Coxeter, 1989]). Die kurze Seite verbindet zwei Ikosaederecken und hat demnach die Kantenlänge des Ikosaeders ( $a$ ), die lange Seite verbindet Übernächste-Nachbarecken, deren Abstand ( $b$ ) sich mit Hilfe der Angaben in Tabelle (B.1) zu

$$b = a \sqrt{\frac{7 + 3\sqrt{5}}{3 + \sqrt{5}}} \quad (\text{B.2})$$

berechnet. Aus dieser Konstruktionsregel, lassen sich die kartesischen Koordinaten eines Ikosaeders leicht ermitteln. Für zwei spezielle Orientierungen sind diese Koordinaten in Tabelle (B.2) angegeben.

Polyeder	f	e	Volumen	Oberfläche	Äußerer Radius	Innerer Radius
Tetraeder	4	4	$\frac{a^3\sqrt{2}}{12}$	$a^2\sqrt{3}$	$\frac{a\sqrt{6}}{4}$	$\frac{a\sqrt{6}}{12}$
Hexaeder	6	8	$\frac{a^3}{6}$	$6a^2$	$\frac{a}{2}\sqrt{3}$	$\frac{a}{2}$
Oktaeder	8	6	$\frac{a^3\sqrt{2}}{3}$	$2a^2\sqrt{3}$	$\frac{a\sqrt{2}}{2}$	$\frac{a\sqrt{6}}{6}$
Dodekaeder	12	20	$a^3 \frac{15+7\sqrt{5}}{4}$	$3a^2\sqrt{5}(5+2\sqrt{5})$	$\frac{a\sqrt{3}(1+\sqrt{5})}{4}$	$\frac{a\sqrt{10(25+11\sqrt{5})}}{12}$
Ikosaeder	20	12	$\frac{5a^3(3+\sqrt{5})}{12}$	$5a^2\sqrt{3}$	$\frac{a}{4}\sqrt{2(5+\sqrt{5})}$	$\frac{a}{12}\sqrt{3(3+\sqrt{5})}$

Tabelle B.1: Eigenschaften der Platonischen Körper ( $a$ :Kantenlänge;  $e$ : Eckenanzahl;  $f$ : Flächenanzahl) (s. z. B. [Bartsch, 1962]).

A	x	y	z
1	$\bar{a}$	0	$\bar{b}$
2	$-\bar{a}$	0	$\bar{b}$
9	$\bar{a}$	0	$-\bar{b}$
12	$-\bar{a}$	0	$-\bar{b}$
3	0	$\bar{b}$	$\bar{a}$
6	0	$-\bar{b}$	$\bar{a}$
8	0	$\bar{b}$	$-\bar{a}$
10	0	$-\bar{b}$	$-\bar{a}$
4	$\bar{b}$	$\bar{a}$	0
7	$-\bar{b}$	$\bar{a}$	0
5	$\bar{b}$	$-\bar{a}$	0
11	$-\bar{b}$	$-\bar{a}$	0

B	x	y	z
1	$\bar{a}\frac{2}{\sqrt{3}}$	0	$z_1$
3	$-\bar{a}\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\bar{a}$	$z_1$
2	$-\bar{a}\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\bar{a}$	$z_1$
7	$-\bar{b}\frac{2}{\sqrt{3}}$	0	$z_2$
4	$\bar{b}\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\bar{b}$	$z_2$
6	$\bar{b}\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\bar{b}$	$z_2$
5	$\bar{b}\frac{2}{\sqrt{3}}$	0	$-z_2$
11	$-\bar{b}\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\bar{b}$	$-z_2$
8	$-\bar{b}\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\bar{b}$	$-z_2$
12	$-\bar{a}\frac{2}{\sqrt{3}}$	0	$-z_1$
10	$\bar{a}\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\bar{a}$	$-z_1$
9	$\bar{a}\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\bar{a}$	$-z_1$

C	x	y	z
1	$\bar{a}_C$	0	$\bar{b}_C$
2	$-\bar{a}_C$	0	$\bar{b}_C$
9	$\bar{a}_B$	0	$-\bar{b}_B$
12	$-\bar{a}_B$	0	$-\bar{b}_B$
3	0	$\bar{b}_B$	$\bar{a}_B$
6	0	$-\bar{b}_B$	$\bar{a}_B$
8	0	$\bar{b}_B$	$-\bar{a}_B$
10	0	$-\bar{b}_B$	$-\bar{a}_B$
4	$\bar{b}_B$	$\bar{a}_B$	0
7	$-\bar{b}_B$	$\bar{a}_B$	0
5	$\bar{b}_B$	$-\bar{a}_B$	0
11	$-\bar{b}_B$	$-\bar{a}_B$	0

Tabelle B.2: A & B sind Beispiele für kartesische Koordinaten des idealen Ikosaeders. In C sind die vermutlichen Kohlenstoff und Bor Koordinaten des verzerrten ortho-Carboran Moleküls angegeben.

Parameter zu der Tabelle (B.2):

A: $C_2||z$ ; B: $C_3||z$ ; C: ortho-Carboran mit der vermutlichen Verzerrung und  $C_2||z$

$a$ : Kantenlänge,  $b$ : Übernächster-Nachbarabstand (siehe Gleichung (B.2)),

$$\bar{a} = \frac{a}{2}, \bar{b} = \frac{b}{2}, z_1 = a\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{8}} - \frac{1}{3},$$

$$z_2 = a/\sqrt{6}(3 + \sqrt{5})$$

$\bar{a}_C$ : C-C Bindungslänge/2=1.67Å/2,

$\bar{a}_B$ : B-B Bindungslänge/2=1.77Å/2

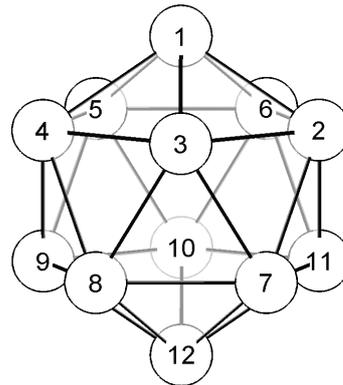


Abbildung B.1: Ikosaeder Eckpositionen

Die 60-elementige Ikosaedergruppe I besteht aus den eigentlichen Deckbewegungen des regulären Ikosaeders. Dabei treten folgende fünf Ähnlichkeitsklassen auf:

$K_1$	1	Element (Die Identität E)
$K_2$	12	Elemente ( $\pm 72^\circ$ -Rotationen um $C_5$ -Achsen)
$K_3$	12	Elemente ( $\pm 144^\circ$ -Rotationen um $C_5$ -Achsen)
$K_4$	20	Elemente ( $\pm 120^\circ$ -Rotationen um $C_3$ -Achsen)
$K_5$	15	Elemente ( $\pm 180^\circ$ -Rotationen um $C_2$ -Achsen)

Tabelle B.3: Ähnlichkeitsklassen der Ikosaedergruppe

Darstellung	Klassen				
	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$
$A$	1	1	1	1	1
$F_1$	3	$\tau$	$1 - \tau$	0	-1
$F_2$	3	$1 - \tau$	$\tau$	0	-1
$G$	4	-1	-1	1	0
$H$	5	0	0	-1	1

Tabelle B.4: Charaktertabelle der Ikosaedergruppe [Fässler und Schwarzenbach, 1979]. Parameter:  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ . Es gilt:  $\tau - 1 = 1/\tau$

# Anhang C

## Konzepte zur Berechnung von Korrelationsfunktionen

### C.1 Die stochastische Methode

In diesem Abschnitt soll eine Methode zur Berechnung von Korrelationsfunktionen dargestellt werden, deren Grundlage die Annahme eines stochastischen Prozesses ist [Sillescu, 1974] [van Kampen, 1983] .

#### C.1.1 Der stochastische Prozess

Ein 'stochastischer Prozess'  $X$  ist durch seinen Wertebereich  $D$  und einer Wahrscheinlichkeitsverteilung  $W(x \in D, t)dx$  definiert, wobei  $x$  eine stochastische Variable ist. Für diese Arbeit ist  $D$  diskret und endlich und enthält  $N$  Orientierungen (einer C-D Bindungsachse), mit einer Gleichgewichtswahrscheinlichkeit  $W(\Omega_i)$ . Die 'vereinigte Wahrscheinlichkeit' ist die Wahrscheinlichkeit, dass der stochastische Prozess  $X$  zu den Zeiten  $t_i$  die Werte  $x_i$  realisiert.

$$W_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) \quad (\text{C.1})$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass  $X$  zur Zeit  $t_2$  den Wert  $x_2$  annimmt, unter der Bedingung, dass zur Zeit  $t_1$   $x_1$  realisiert wurde, nennt man 'bedingte Wahrscheinlichkeit'

$$P(x_2, t_2 | x_1, t_1) = \frac{W_2(x_1, t_1; x_2, t_2)}{W(x_1, t_1)} \quad (\text{C.2})$$

Ist die bedingte Wahrscheinlichkeit nur von der Zeitdifferenz, nicht aber von den absoluten Zeiten abhängig, spricht man von einem stationären stochastischen Prozess, und man schreibt

$$P(x_2, t_2 | x_1, t_1) = P(x_2, t_2 - t_1 | x_1). \quad (\text{C.3})$$

Falls sich die vereinigte Wahrscheinlichkeit von  $X$  ( $\forall n$ ) in bedingte Wahrscheinlichkeiten separieren lässt

$$W_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) = P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \dots P(x_2, t_2 | x_1, t_1) W(x_1, t_1) \quad (\text{C.4})$$

nennt man  $X$  einen Markoff-Prozess. Sind die bedingten Wahrscheinlichkeiten des Markoff-Prozesses zeitlich unveränderlich, wird dieser stationärer Markoff-Prozess genannt, der vollständig durch  $W(x \in D)$  und  $P(x_2, t_2 - t_1 | x_1)$  definiert ist.

### C.1.2 Korrelationsfunktionen stochastischer Prozesse

Eine Korrelationsfunktion mit Funktionen von diskreten endlichen stochastischen Variablen  $x_i$ ;  $i \in [1, \dots, N]$  schreibt man

$$\langle g(x(t_2))f(x(t_1)) \rangle = \sum_{ik}^N g(x_k)f(x_i)P(x_k, t_2 | x_i, t_1) \quad (\text{C.5})$$

Für einen stationären Prozess erhält man

$$\langle g(x(t_2))f(x(t_1)) \rangle = \sum_{ik}^N g(x_k)f(x_i)P(x_k, t_2 - t_1 | x_i)W(x_i) \quad (\text{C.6})$$

Zur Berechnung von Korrelationsfunktionen ist demnach die Kenntnis der bedingten Wahrscheinlichkeiten nötig. Mit der Definition der Übergangsrates  $\Pi_{k,i}$  von  $x_i$  nach  $x_k$  schreibt sich die Master Gleichung für die bedingten Wahrscheinlichkeiten wie folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x_k, t | x_i) = \sum_{m=1}^N \Pi_{k,m} P(x_m, t | x_i) \quad (\text{C.7})$$

Für kleine Zeiten  $t$  gilt die Entwicklung  $P(x_k, t | x_i) = \delta_{ki} + t\Pi_{k,i}$  woraus aus der Normierung der Wahrscheinlichkeit folgt, dass

$$\Pi_{i,i} = - \sum_{i \neq k} \Pi_{k,i}; \quad \Pi_{k,i} \geq 0 \quad (k \neq i) \quad (\text{C.8})$$

Die Master Gleichung lässt sich als Matrixgleichung formulieren

$$\dot{P}(t) = \Pi P(t) \quad (\text{C.9})$$

wobei  $P$  eine Matrix mit Komponenten  $P_{ki} = P(x_k, t | x_i)$  ist. Dies ist formal leicht durch

$$P(t) = P(0)e^{\Pi t} \quad P(0) = \delta_{ik} = E \quad (\text{C.10})$$

zu lösen. Aufgrund der mikroskopischen Reversibilität gilt das Prinzip vom detaillierten Gleichgewicht

$$\Pi_{k,i}W(x_i) = \Pi_{i,k}W(x_k). \quad (\text{C.11})$$

Führt man eine Transformation mit den Diagonalmatrizen  $W_{ii} = W(x_i)$

$$\tilde{\Pi} = W^{-\frac{1}{2}} \Pi W^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.12})$$

durch, folgt aus Gleichung C.11, dass  $\tilde{\Pi}$  eine symmetrische Matrix ist. Daher ist  $\tilde{\Pi}$  diagonalisierbar, mit  $N$  reellen Eigenwerten und Eigenvektoren  $U^{(i)}$ , die zu verschiedenen Eigenwerten  $\lambda_i$  orthogonal sind. Für die Eigenwerte gilt hier  $\lambda_i \leq 0$  und  $\lambda_1 = 0$  ist nicht degeneriert [van Kampen, 1983]. Aus den orthonormierten Eigenvektoren bildet man eine unitäre Matrix  $U^{-1} = U^*$  durch  $U_{ij} = U_j^{(i)}$ , mit der man  $\Pi$  in Diagonalform bringt, so dass

$$U^{-1}\tilde{\Pi}U = \Lambda = (-|\lambda_i|\delta_{ik}) \quad (\text{C.13})$$

Mit den Gleichungen (C.13) und (C.12) erhält man für Gleichung (C.10)

$$P(t) = e^{\Pi t} = e^{W^{\frac{1}{2}}U\Lambda U^{-1}W^{-\frac{1}{2}}t} = W^{\frac{1}{2}}Ue^{\Lambda t}U^{-1}W^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{C.14})$$

Die Matrixelemente von  $P(t)$  sind die bedingten Wahrscheinlichkeiten, die mit Gleichung (C.14) geschrieben werden können als

$$P(x_k, t|x_i) = \sqrt{\frac{W(x_k)}{W(x_i)}} \sum_{\alpha} U_k^{(\alpha)} U_i^{(\alpha)*} e^{-|\lambda_{\alpha}|t} \quad (\text{C.15})$$

Für  $t \rightarrow \infty$  sollte die bedingte Wahrscheinlichkeit  $P(x_k, t|x_i)$  eines stochastischen Prozesses gleich  $W(x_k)$  sein und da  $\lambda_1 = 0$  nicht degeneriert ist, folgt aus Gleichung (C.15),

$$U_i^{(1)} = \sqrt{W(x_i)}. \quad (\text{C.16})$$

Schließlich erhält man durch Einsetzen von (C.15) in (C.6) für die Korrelationsfunktion eines statischen diskreten endlichen stochastischen Prozesses  $X$  mit reellen Realisierungen  $x_i$ ,  $i \in [1, \dots, N]$

$$\begin{aligned} \langle g(X(t))f(X(t=0)) \rangle &= \sum_{ik}^N g(x_k)f(x_i)P(x_k, t|x_i)W(x_i) \quad (\text{C.17}) \\ &= \sum_{ik=1}^N g(x_k)f(x_i) \sum_{n=1}^N \left[ U_k^{(1)} U_k^{(n)} U_i^{(1)} U_i^{(n)} e^{-|\lambda_n|t} \right] \end{aligned}$$

### C.1.3 Beispiel: Stimulierte-Echos eines Zweiplatzsprungs

Ein Beispiel für die Realisierung eines Zweiplatzsprungs, ist die Bewegung des Moleküls Dimethylsulfon (DMS) [Fujara u. a., 1986] bei  $T \sim 320K$  (siehe die Moleküldarstellung in Abbildung (4.20)). Durch die schnelle Rotation der beiden Methylgruppen bei dieser Temperatur, wird der EFG zu einem effektiven EFG gemittelt (siehe Abschnitt (2.1.1)). Die  $180^\circ$ -Flipbewegung des Moleküls führt dazu, dass auf ein Deuteron jeweils einer der beiden effektiven EFG's wirkt. Daher ist dieses Molekül ideal als Testsubstanz für Reorientierungsexperimente geeignet und wird auch in dieser Arbeit in Kapitel (4.3) und (4.6) zum Vergleich herangezogen. Die Resonanzfrequenzen  $\omega_i$  der beiden effektiven Orientierungen sind mit der gemittelten Quadrupolkopplung  $\bar{\delta}_Q|_{T=318K} = 2\pi \cdot 46kHz$  und den Eulerwinkeln  $\beta_i = 103^\circ/2$ ;  $\gamma_1 = 0$ ,  $\gamma_2 = 180^\circ$  über Gleichung (2.15) gegeben. Im Folgenden sollen die Zwei- und Vierzeitkorrelationen der Stimulierten-Echos für einen Zweiplatzsprung im Pulvermittel berechnet werden.

#### Zweizeitkorrelation

Die Zweiplatzsprungbewegung sei ein statischer Markoff-Prozess zwischen gleichwahrscheinlichen Orientierungen  $W_{\Omega_i} = 1/2$ . Die Wechsel der Positionen sind durch die Übergangsratenmatrix  $\Pi_{k,i} = r - 2r\delta_{k,i}$ ;  $i, k \in [1, 2]$  mit der Übergangsraten  $r$  beschrieben. Die Eigenwerte von  $\Pi_{k,i}$  sind  $\lambda_1 = 0$  und  $\lambda_2 = 2r$ , die zugehörigen orthonormalen Eigenvektoren  $U^{(1)} = (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2})$  (Gleichung (C.16) ist erfüllt) und  $U^{(2)} = (-1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2})$ . Nach Gleichung (C.15) lautet die bedingte Wahrscheinlichkeit, dass nach einer Zeit  $t_m$  ein Wechsel der Position von  $i$  nach  $k$  stattfindet ( $\tau = 1/(2r)$ ):

$$\begin{aligned} P(\Omega_k, t_m | \Omega_i) = P_{ki} &= \left. \frac{1}{2} + \frac{1}{2} e^{-\frac{t_m}{\tau}} \right|_{i=k} = P^1 \\ P(\Omega_k, t_m | \Omega_i) = P_{ki} &= \left. \frac{1}{2} - \frac{1}{2} e^{-\frac{t_m}{\tau}} \right|_{i \neq k} = P^2 \end{aligned} \quad (C.18)$$

Die Zweizeitkorrelationen  $E_2^{XX}(t_m)$  der Stimulierten-Echos (Zeeman:  $X = \cos$ ; Alignment:  $X = \sin$ ) können nach Gleichung (C.6) folgendermaßen geschrieben werden

$$\begin{aligned} E_2^{XX}(t_m) &= \langle X(\omega(t_m)t_p) X(\omega(0)t_p) \rangle \\ &= \sum_{ki} \underbrace{\left[ \iiint_{\text{Pulver}} X(\omega_k t_p) X(\omega_i t_p) \right]}_{I_{ki}^{XX}} P(\Omega_k, t_m | \Omega_i) W_{\Omega_i} \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} e^{-\frac{t}{\tau}} \right) [I_{11}^{XX} + I_{22}^{XX}] + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{2} e^{-\frac{t}{\tau}} \right) [I_{21}^{XX} + I_{12}^{XX}] \end{aligned} \quad (C.19)$$

Im Limes  $t_p \rightarrow \infty$  gilt für die Integrale

$$I_{ki}^{XX} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} dC \int_0^{2\pi} dA \int_0^\pi \sin(B) X(t_p \omega_k) X(t_p \omega_i) dB \stackrel{t_p \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{2} \delta_{ki} \quad (\text{C.20})$$

Damit erhält man in diesem Grenzfall für die Zweizeitkorrelation des Stimulierten-Echos

$$E_2^{XX}(t_m)|_{t_p \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} e^{-\frac{t_m}{\tau}} \right) \quad (\text{C.21})$$

Die normierte Restrestkorrelation (EISF) ist wie erwartet  $1/2$ , also gleich  $1/N$ .

### Vierzeitkorrelation

Die Vierzeitkorrelation lässt sich unter Ausnutzung der Eigenschaft des Markoff-Prozesses wie folgt formulieren ( $X, Y \in (\sin, \cos)$ ):

$$\begin{aligned} X_4^{XXYY}(t_0, t_{m_1}, t_{m_2}, t_{m_3}; t_p) &= \langle X(\omega(t_0)t_p) X(\omega(t_{m_1})t_p) Y(\omega(t_{m_2})t_p) Y(\omega(t_{m_3})t_p) \rangle \\ &= \sum_{ijkl} \underbrace{\left[ \int_{\text{Pulver}} X_i X_j Y_k Y_l \right]}_{=I_{ijkl}^{XXYY}} W_i(t_0) P(j, t_{m_1}|i) P(k, t_{m_2}|j) P(l, t_{m_3}|k) \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

Aufgrund der Symmetrie der Integrale gibt es nur folgende nichtäquivalente Integrale, deren Limes  $t_p \rightarrow \infty$  in Klammern angegeben ist:

$$I_{ijkl}^{XXXX}: I_{1111}(3/8), I_{1112}(0), I_{1122}(2/8)$$

$$I_{ijkl}^{XXYY}: I_{1111}(3/8), I_{1112}(0), I_{1211}(0), I_{1122}(2/8), I_{1212}(0)$$

Aus Kenntnis der bedingten Wahrscheinlichkeiten  $P^{1|2}$  (Gleichung (C.18)) und dieser Integrale kann die Vierzeitkorrelation eines stationären Markoff-Zweiplatzsprungprozesses im Pulvermittel geschrieben werden als

$$X_4^{XXXX} = \frac{1}{2} \left[ 2I_{1111} P^{111} + 2I_{1112} (P^{211} + P^{112} + P^{122} + P^{221}) + 2I_{1122} (P^{121} + P^{212} + P^{222}) \right] \quad (\text{C.23})$$

$$\stackrel{t_p \rightarrow \infty}{=} \frac{3}{8} P^{111} + \frac{1}{4} (P^{121} + P^{212} + P^{222}) \quad (\text{C.24})$$

$$X_4^{XXYY} = \frac{1}{2} \left[ 2I_{1111} P^{111} + 2I_{1122} P^{121} + 2I_{1211} (P^{211} + P^{221}) + 2I_{1112} (P^{112} + P^{122}) + 2I_{2112} (P^{212} + P^{222}) \right] \quad (\text{C.25})$$

$$\stackrel{t_p \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{8} P^{111} + \frac{2}{8} P^{121} \quad (\text{C.26})$$

mit  $P^{lmn} = P^l(t_{m_1})P^m(t_{m_2})P^n(t_{m_3})$ ;  $l, m, n \in [1, 2]$ . Anhand obiger Gleichungen kann die Vierzeitkorrelation  $X_4(t_p, t_{m_1}, t_{m_2}, t_{m_3})$  berechnet werden.

Zum Beispiel erhält man für das Selektionsexperiment  $G_4$  mit  $t_{\text{Filter}} = 0$

$$\begin{aligned} G_4^{XXXX}(t_p \rightarrow \infty, t_{m_2}=0, t_m=0) &= 3/8 \quad ; \quad G_4^{XXXX}(t_p \rightarrow \infty, t_{m_2}=0, t_m \rightarrow \infty) = 3/16 \\ G_4^{YYXX}(t_p \rightarrow \infty, t_{m_2}=0, t_m=0) &= 1/8 \quad ; \quad G_4^{YYXX}(t_p \rightarrow \infty, t_{m_2}=0, t_m \rightarrow \infty) = 1/16 \end{aligned}$$

mit  $G_4(t_{\text{Filter}}=0, t_m \rightarrow \infty) = 1/2$ , das Ergebnis der Zweizeitkorrelation  $F_2$ . Für den Grenzfall  $t_{\text{Filter}} \rightarrow \infty$  erhält man mit

$$\begin{aligned} G_4^{XXXX}(t_p \rightarrow \infty, t_{m_2}=0, t_m=0) &= 5/32 \quad ; \quad G_4^{XXXX}(t_p \rightarrow \infty, t_{m_2}=0, t_m \rightarrow \infty) = 3/16 \\ G_4^{YYXX}(t_p \rightarrow \infty, t_{m_2}=0, t_m=0) &= 1/32 \quad ; \quad G_4^{YYXX}(t_p \rightarrow \infty, t_{m_2}=0, t_m \rightarrow \infty) = 1/16 \end{aligned}$$

für den Plateauwert  $G_4((t_{\text{Filter}} \& t_m) \rightarrow \infty) = 3/4$ .

Für das Austauschexperiment  $F_4$  des Markoff-Zweiplatzsprungs erhält man mit

$$\begin{aligned} E_4^{XXXX}((t_p \& t_{\text{Filter}}) \rightarrow \infty, t_m=0) &= 5/32 \quad ; \quad E_4^{XXXX}((t_p \& t_{\text{Filter}}) \rightarrow \infty, t_m \rightarrow \infty) = 9/64 \\ E_4^{YYXX}((t_p \& t_{\text{Filter}}) \rightarrow \infty, t_m=0) &= 1/32 \quad ; \quad E_4^{YYXX}((t_p \& t_{\text{Filter}}) \rightarrow \infty, t_m \rightarrow \infty) = 3/64 \end{aligned}$$

folgendes Resultat

$$F_4((t_p \& t_m \& t_{\text{Filter}}) \rightarrow \infty) = \frac{(E_4^{XXXX} + E_4^{YYXX})((t_p \& t_m \& t_{\text{Filter}}) \rightarrow \infty)}{(E_4^{XXXX} + E_4^{YYXX})((t_p \& t_{\text{Filter}}) \rightarrow \infty, t_m=0)} = 1 \quad (\text{C.27})$$

In gleicher Weise berechnet man für  $t_{\text{Filter}} \rightarrow 0$ , dass in diesem Modell die  $F_4$ -Korrelation nicht verloren geht, sondern ( $\forall t_{\text{Filter}}$ ) gleich Eins ist.

## C.2 Korrelation unter Symmetriebedingungen

Im Folgenden wird eine Methode zur Berechnung von Korrelationsfunktionen diskutiert, die davon ausgeht, dass die Reorientierungen der Moleküle durch Elemente einer endlichen Gruppe (G) (welche nicht notwendig mit der Symmetrie des Moleküls übereinstimmen muss) dargestellt werden können [Rigny, 1972]([Bée, 1988]).

### C.2.1 Definitionen

Eine Zweizeitkorrelationsfunktion kann unter der Bedingung eines stationären diskreten stochastischen Prozesses X (siehe die Gleichungen (C.3) und (C.6)) geschrieben werden als

$$K(t) = \langle x^*(0)x(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i,j} x_i^* P(x_j|x_i, t) x_j = \frac{1}{n} \sum_i x_i^* x_i(t) \quad (\text{C.28})$$

Die  $x_i$  sollen die Symmetrie der Gruppe G aufweisen. Um sich diese Symmetrie zunutze zu machen, führt man eine unitäre Transformation

$$\phi_k = \sum_j \alpha_{kj} x_j \quad \sum_j \alpha_{ij}^* \alpha_{jk} = \delta_{ik} \quad (\text{C.29})$$

so durch, dass  $\phi_k$  Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen werden. Eine Zeitabhängigkeit der  $\phi_k$  kann man wie folgt definieren

$$\phi_k(t) = \sum_j \alpha_{kj} x_j(t) = \sum_l \Pi_{kl}(t) \phi_l \quad \Pi_{kl}(t) = \sum_{ij} \alpha_{ki} P(x_j|x_i, t) \alpha_{jl}^*. \quad (\text{C.30})$$

Die Korrelationsfunktion schreibt sich

$$K(t) = \frac{1}{n} \sum_{kl} \phi_k^* \Pi_{kl}(t) \phi_l = \frac{1}{n} \sum_k \phi_k^* \phi_k(t). \quad (\text{C.31})$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass eines der  $n_Q$  Elemente der Klasse Q aus der Gruppe G im Zeitintervall  $dt$  wirksam wird, sei  $W_Q = n_Q dt/\tau_Q$ .

### C.2.2 Berechnung der Korrelationsfunktion

Die  $n$  Funktionswerte  $x_i$  werden durch die Reorientierungen des Moleküls (Elemente der Gruppe G) in  $x_j$  überführt. Ordnet man jedem  $x_i$  einen Einheitsvektor in einem  $n$ -dimensionalen Vektorraum zu, erhält man die natürliche Darstellung [Stiefel und Fässler, 1979]  $\Gamma_{nat}$  der Gruppe G vom Rang  $n$ . Nun führt man durch eine unitäre Transformation  $n$  Linearkombinationen  $\phi_k^\mu$  der  $x_i$  so ein, dass  $\Gamma_{nat}$  in irreduzible Darstellungen von G zerlegt wird. Der Index  $\mu$  der  $n$  Linearkombinationen  $\phi_k^\mu$  bezeichnet explizit die irreduzible Darstellung. Ein Gruppenelement R

überführt  $\phi_l^\nu$  in eine Linearkombination  $R\phi_l^\nu$  aus  $\phi_k^\nu$ . Da  $\mu$  invariant gegen jedes Gruppenelement  $R$  ist gilt

$$\Pi_{kl}^{\mu\nu} = \Pi_{kl}^{\mu\mu} \delta_{\mu\nu} \quad \phi_k^\mu(t) = \sum_l \Pi_{kl}^{\mu\mu}(t) \phi_l^\mu \quad (\text{C.32})$$

Die Bewegungsgleichung von  $\phi_k^\mu(t)$  unter zufälligem Auftreten der  $n_Q$  Reorientierungen der Klasse  $Q$  der Gruppe  $G$  lautet,

$$\phi_k^\mu(t + dt) = \phi_k^\mu(t) \left(1 - n_Q \frac{dt}{\tau_Q}\right) + \frac{dt}{\tau_Q} \sum_{R \in Q} R \left( \sum_{l\nu} \Pi_{kl}^{\mu\nu}(t) \phi_l^\nu \right) \quad (\text{C.33})$$

wobei  $(1 - n_Q dt/\tau_Q)$  die Wahrscheinlichkeit ist, dass keine der  $n_Q$  Elemente der Klasse  $Q$  während der Zeit  $dt$  wirksam werden. Sei  $D_\nu(R)$  die das Gruppenelement  $R$  repräsentierende Matrix in der irreduziblen Darstellung  $\nu$ , so gilt,

$$\sum_{R \in Q} D_\nu(R) \phi_l^\nu = n_Q \frac{\chi_Q^\nu}{\chi_1^\nu} \phi_l^\nu \quad (\text{C.34})$$

$\chi_Q^\mu$  und  $\chi_1^\mu$  sind die Charaktere der Darstellung  $\mu$  bzw. der Einsdarstellung. Damit schreibt sich Gleichung (C.33) wie folgt

$$\frac{d\phi_k^\mu}{dt} = -\frac{n_Q}{\tau_Q} \left(1 - \frac{\chi_Q^\mu}{\chi_1^\mu}\right) \phi_k^\mu(t) \quad (\text{C.35})$$

Die exponentielle Lösung ist leicht einzusehen und mit (C.31) erhält man für die Korrelationsfunktion eine Summe von Exponentialfunktionen mit Raten, die den irreduziblen Darstellungen zugeordnet sind,

$$K(t) = \frac{1}{n} \sum_{k\mu} [\phi_k^{\mu*} \phi_k^\mu] e^{-\frac{t}{\tau_\mu}} \quad (\text{C.36})$$

$$\frac{1}{\tau_\mu} = \sum_Q \frac{n_Q}{\tau_Q} \left(1 - \frac{\chi_Q^\mu}{\chi_1^\mu}\right) \quad (\text{C.37})$$

Eine wesentliche Vereinfachung ergibt sich, falls alle Elemente (Rotationen) der Gruppe mit derselben Wahrscheinlichkeit auftreten. Es gilt dann

$$\sum_Q n_Q \chi_Q^\mu = 0 \quad \forall \mu \neq A \quad (\text{C.38})$$

Mit Beziehung (C.37) folgt, dass  $\tau$  nicht mehr von der Darstellung ( $\mu$ ) abhängig ist. Die Korrelationsfunktion kann dann in folgender Form geschrieben werden:

$$K(t) = \left| \frac{1}{n} \sum_i x_i \right|^2 + \left[ \frac{1}{n} \sum_i |x_i|^2 - \left| \frac{1}{n} \sum_i x_i \right|^2 \right] e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{C.39})$$

### C.2.3 Beispiel: Die Ikosaederdeckbewegung

Die Korrelationsfunktion für eine eigentliche Ikosaederdeckbewegung

$$K(t) = \langle x(\omega(t=0)t_p)x(\omega(t)t_p) \rangle \quad x \in [\sin, \cos] \quad (\text{C.40})$$

soll hier mit Hilfe der Gleichungen (C.36) und (C.37) berechnet werden. Ausgangspunkt ist die natürliche Darstellung  $\Gamma_{nat}$  der Ikosaedergruppe, wobei jedem Funktionswert  $x_i(\omega_i t_p); i \in [1, \dots, 12]$  (entspricht einem Eckpunkt des Ikosaeders) ein Einheitsvektor im zwölfdimensionalen Vektorraum zugeordnet wird. Die 60 Gruppenelemente der Ikosaedergruppe werden durch die eigentlichen Permutationsmatrizen dieser Einheitsvektoren dargestellt. Die Charaktere der Klassen (siehe Tabelle (B.3)) bestimmen sich durch Spurbildung (entspricht hier der Zahl der invarianten Positionen) aus diesen Matrizen von  $\Gamma_{nat}$  zu

$$\chi(K_1) = 12; \quad \chi(K_2) = 2; \quad \chi(K_3) = 2; \quad \chi(K_4) = 0; \quad \chi(K_5) = 0 \quad (\text{C.41})$$

Für die Zahl  $n_\alpha$  der irreduziblen Darstellungen in die eine Darstellung  $\Gamma$  einer Gruppe  $G$  der Ordnung  $g$  zerfällt, gilt

$$n_\alpha = \frac{1}{g} \sum_q n_q \chi^\alpha(K_q) \chi(K_q) \quad (\text{C.42})$$

Mit den Charakteren der irreduziblen Darstellungen ( $\chi^\alpha$ ) (Tabelle (B.4)) erkennt man, dass  $\Gamma_{nat}$  in folgende irreduzible Darstellungen zerfällt

$$\Gamma_{nat} = 1 \cdot A + 1 \cdot F_1 + 1 \cdot F_2 + 1 \cdot H \quad (\text{C.43})$$

Die Transformation der natürlichen Darstellung in eine orthonormierte Basis der irreduziblen Darstellungen ( $\alpha$ )  $\phi_i^\alpha = \sum_j \alpha_{i,j} x_j$  ist in Tabelle (C.1) angegeben. Zum Beispiel gilt für  $\phi_{i=1}^{\alpha=H}$

$$\phi_1^H = \frac{1}{2}x(t_p\omega_1) - \frac{1}{2}x(t_p\omega_6) + \frac{1}{2}x(t_p\omega'_1) - \frac{1}{2}x(t_p\omega'_6) \quad x \in [\sin, \cos] \quad (\text{C.44})$$

Die  $\omega_i$  können durch Gleichung (2.15) berechnet werden, wobei man die benötigten Polarwinkel aus den in Tabelle (B.2A) angegebenen Koordinaten berechnet. Mit (C.36) kann jetzt die Korrelationsfunktion analytisch aufgeschrieben werden

$$\begin{aligned} K(t) &= \langle x(t_p\omega_i(t=0))x(t_p\omega_j(t)) \rangle \\ &= \iiint_{\text{Pulver}} \frac{1}{12} [|\phi^A|^2 + \{|\phi_1^{F_1}|^2 + |\phi_2^{F_1}|^2 + |\phi_3^{F_1}|^2\} e^{-\frac{t}{\tau_{F_1}}} \\ &\quad + \{|\phi_1^{F_2}|^2 + |\phi_2^{F_2}|^2 + |\phi_3^{F_2}|^2\} e^{-\frac{t}{\tau_{F_2}}} \\ &\quad + \{|\phi_1^H|^2 + |\phi_2^H|^2 + |\phi_3^H|^2 + |\phi_4^H|^2 + |\phi_5^H|^2\} e^{-\frac{t}{\tau_H}}] \quad (\text{C.45}) \end{aligned}$$

Die Raten berechnen sich aus (C.37)

$$\frac{1}{\tau_A} = 0 \quad (C.46)$$

$$\frac{1}{\tau_{F1}} = 20 \left( \frac{5 + \sqrt{5}}{10\tau_{C_3^1}} + \frac{5 + \sqrt{5}}{5\tau_{C_3^2}} + \frac{1}{\tau_{C_3}} + \frac{1}{\tau_{C_2}} \right) \quad (C.47)$$

$$\frac{1}{\tau_{F2}} = 20 \left( \frac{5 + \sqrt{5}}{5\tau_{C_5^1}} + \frac{5 + \sqrt{5}}{10\tau_{C_5^2}} + \frac{1}{\tau_{C_3}} + \frac{1}{\tau_{C_2}} \right) \quad (C.48)$$

$$\frac{1}{\tau_H} = 12 \left( \frac{1}{\tau_{C_5^1}} + \frac{1}{\tau_{C_5^2}} + \frac{2}{\tau_{C_3}} + \frac{1}{\tau_{C_2}} \right) \quad (C.49)$$

Die Klassenindizes der Korrelationszeiten sind durch ihre Symmetrieeigenschaft bezeichnet ( $K_2 \equiv C_5^1$ ,  $K_3 \equiv C_5^2$ ,  $K_4 \equiv C_3$ ,  $K_5 \equiv C_2$ ).

Für den Grenzfall  $t_p \rightarrow \infty$  erhält man aus (C.45)

$$K(t)|_{t_p \rightarrow \infty} = \langle x(t_p \omega_i(t=0)) x(t_p \omega_j(t)) \rangle = \frac{1}{12} + \frac{5}{12} e^{-\frac{t}{\tau_H}} \quad (C.50)$$

unter Verwendung von Beziehung (5.7) für die Integrale. Die normierte Restrestkorrelation ist wie erwartet (inverse Anzahl der magnetisch inäquivalenten Positionen) durch  $K(t_p \rightarrow \infty, t \rightarrow \infty) / K(t_p \rightarrow \infty, t = 0) = 1/6$  gegeben.

Diese Durchführung des Formalismus ist eigentlich nicht notwendig, da Bedingung (C.38) für die Ikosaedergruppe erfüllt ist. Da es nach (C.39) nur eine Korrelationszeit gibt, sieht man aus (C.50), dass  $\tau = \tau_H$  ist.

	A	F <sub>1</sub>			F <sub>2</sub>			H				
1	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\sqrt{\frac{a}{2}}$	b	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\sqrt{\frac{b}{2}}$	-a	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{10}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}$
2	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{5}}$	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{10}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}$
3	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\sqrt{\frac{3}{8}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{10}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}$
4	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\sqrt{\frac{b}{2}}$	-a	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\sqrt{\frac{a}{2}}$	b	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	0	0	0	$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}$
5	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\sqrt{\frac{a}{2}}$	-b	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\sqrt{\frac{b}{2}}$	a	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{5}{12}}$
6	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\sqrt{\frac{b}{2}}$	a	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\sqrt{\frac{a}{2}}$	-b	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{10}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}$
1'	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\sqrt{\frac{a}{2}}$	-b	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\sqrt{\frac{b}{2}}$	a	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{10}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}$
2'	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{5}}$	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{10}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}$
3'	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$\sqrt{\frac{3}{8}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{10}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}$
4'	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\sqrt{\frac{b}{2}}$	a	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\sqrt{\frac{a}{2}}$	-b	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	0	0	0	$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}$
5'	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\sqrt{\frac{a}{2}}$	b	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\sqrt{\frac{b}{2}}$	-a	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{5}{12}}$
6'	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\sqrt{\frac{b}{2}}$	-a	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\sqrt{\frac{a}{2}}$	b	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{10}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{15}}$

$a = \frac{1}{20}(5 + \sqrt{5}); \quad b = \frac{1}{20}(5 - \sqrt{5});$

Tabelle C.1: Transformation der natürlichen Darstellung  $\Gamma_{nat}$  in die orthonormierte Basis der irreduziblen Darstellungen. Die markierten Ziffern bezeichnen die zu den unmarkierten Ziffern inversen Positionen. Die Zuordnung der hier verwendeten Nummerierung von i zu der in Tabelle (B.2A) verwendeten lautet:

$$i = 1 \equiv 1, \quad i = 2 \equiv 2, \quad i = 3 \equiv 6, \quad i = 4 \equiv 11, \quad i = 5 \equiv 9, \quad i = 6 \equiv 5.$$

# Anhang D

## Kohärenzen und Pulssequenzen

### D.1 Definition und Zeitentwicklung von Spin-zuständen

Die folgenden Tabellen (D.1), (D.2) und (D.3) dienen der Berechnung der zeitlichen Entwicklung des Dichteoperators eines  $I = 1$  Spinsystems alleine unter Einfluss von HF Pulsen und der Quadrupolwechselwirkung. Sie sind in äquivalenter Weise zum Beispiel in [Schmidt-Rohr und Spiess, 1994] angegeben.

$$\begin{array}{ll} \hat{T}_{10} & = \hat{I}_z & \sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{20} & = \frac{1}{3}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \\ \hat{T}_{11} & = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_x + i\hat{I}_y) & \hat{T}_{2\pm 1} & = \sqrt{2}(\hat{T}_{10}\hat{T}_{1\pm 1} + \hat{T}_{1\pm 1}\hat{T}_{10}) \\ \hat{T}_{1-1} & = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_x - i\hat{I}_y) & \hat{T}_{2\pm 2} & = (\hat{T}_{1\pm 1})^2 \end{array}$$

Tabelle D.1: Beziehung zwischen kartesischen Spin Operatoren und sphärischen Tensoroperatoren.

$\rho$	$e^{-i\mathcal{H}_Q} \rho e^{i\mathcal{H}_Q}$
$\hat{T}_{10}$	$\hat{T}_{10}$
$\hat{T}_{11s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_{11} + \hat{T}_{1-1}) = -i\hat{I}_y$	$\hat{T}_{11s} \cos(\omega_Q t) - i\sqrt{2}\hat{T}_{21a} \sin(\omega_Q t)$
$\hat{T}_{11a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_{11} - \hat{T}_{1-1}) = -\hat{I}_x$	$\hat{T}_{11a} \cos(\omega_Q t) - i\sqrt{2}\hat{T}_{21s} \sin(\omega_Q t)$
$\hat{T}_{20}$	$\hat{T}_{20}$
$\hat{T}_{21s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_{21} + \hat{T}_{2-1})$	$(\hat{T}_{21s}) \cos(\omega_Q t) - i\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{T}_{11a} \sin(\omega_Q t)$
$\hat{T}_{21a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_{21} - \hat{T}_{2-1})$	$(\hat{T}_{21a}) \cos(\omega_Q t) - i\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{T}_{11s} \sin(\omega_Q t)$
$\hat{T}_{22s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_{22} + \hat{T}_{2-2})$	$\hat{T}_{22s}$
$\hat{T}_{22a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_{22} - \hat{T}_{2-2})$	$\hat{T}_{22a}$

Tabelle D.2: Die Entwicklung der Spinzustände unter Einwirkung der Quadrupolwechselwirkung  $\mathcal{H}_Q = \omega_Q \sqrt{\frac{2}{3}} \hat{T}_{20}$ .

$\rho$	$e^{-i\mathcal{H}_x} \rho e^{i\mathcal{H}_x}$	$e^{-i\mathcal{H}_y} \rho e^{i\mathcal{H}_y}$
$\hat{T}_{10}$	$\cos \chi \hat{T}_{10} - i \sin \chi \hat{T}_{11s}$	$\cos \chi \hat{T}_{10} - \sin \chi \hat{T}_{11a}$
$\hat{T}_{11s}$	$-i \sin \chi \hat{T}_{10} + \cos \chi \hat{T}_{11s}$	$\hat{T}_{11s}$
$\hat{T}_{11a}$	$\hat{T}_{11a}$	$\sin \chi \hat{T}_{10} + \cos \chi \hat{T}_{11a}$
$\hat{T}_{20}$	$\frac{1}{4}(1+3 \cos(2\chi)) \hat{T}_{20}$ $-\frac{\sqrt{3}}{2} i \sin(2\chi) \hat{T}_{21s}$ $-\frac{\sqrt{3}}{4}(1-\cos(2\chi)) \hat{T}_{22s}$	$\frac{1}{4}(1+3 \cos(2\chi)) \hat{T}_{20}$ $-\frac{\sqrt{3}}{2} \sin(2\chi) \hat{T}_{21a}$ $\frac{\sqrt{3}}{4}(1-\cos(2\chi)) \hat{T}_{22s}$
$\hat{T}_{21s}$	$-i \frac{\sqrt{3}}{2} \sin(2\chi) \hat{T}_{20} +$ $\cos(2\chi) \hat{T}_{21s} - \frac{1}{2} i \sin(2\chi) \hat{T}_{22s}$	$\cos \chi \hat{T}_{21s} - \sin \chi \hat{T}_{22a}$
$\hat{T}_{21a}$	$\cos \chi \hat{T}_{21a} - i \sin \chi \hat{T}_{22a}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin(2\chi) \hat{T}_{20} +$ $\cos(2\chi) \hat{T}_{21a} - \frac{1}{2} \sin(2\chi) \hat{T}_{22s}$
$\hat{T}_{22s}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}(1-\cos(2\chi)) \hat{T}_{20}$ $-\frac{1}{2} i \sin(2\chi) \hat{T}_{21s}$ $\frac{1}{4}(3+\cos(2\chi)) \hat{T}_{22s}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}(1-\cos(2\chi)) \hat{T}_{20}$ $\frac{1}{2} \sin(2\chi) \hat{T}_{21a}$ $\frac{1}{4}(3+\cos(2\chi)) \hat{T}_{22s}$
$\hat{T}_{22a}$	$-i \sin \chi \hat{T}_{21a} + \cos \chi \hat{T}_{22a}$	$\sin \chi \hat{T}_{21s} + \cos \chi \hat{T}_{22a}$

Tabelle D.3: Die Wirkung der HF Pulse  $\mathcal{H}_x = \chi \hat{I}_x$  bzw.  $\mathcal{H}_y = \chi \hat{I}_y$  mit  $\chi = -\gamma B_1 t$

## D.2 Pulsfolgen

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Pulsfolgen.

### Realisierung der Relaxationsexperimente

Die in dieser Arbeit sehr selten angewendete 'Inversion-Recovery'-Methode, die aus einem  $\pi$ -Puls gefolgt von einem 1D Echo besteht wird hier nicht gezeigt.

#### 1D Spektren & $T_2$

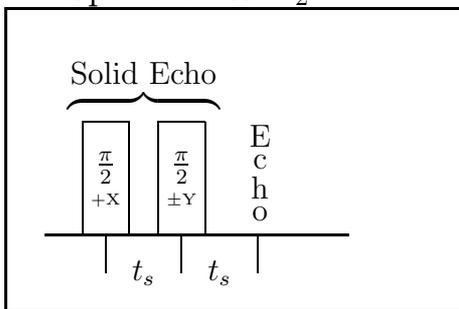


Abbildung D.1:  $T_2$ -Messung mit Hilfe eines quadrupolaren (Solid)-Echoexperimentes. In dieser Arbeit wurde zusätzlich ein CYCLOPS-Phasenzyklus verwendet.

#### $T_1$

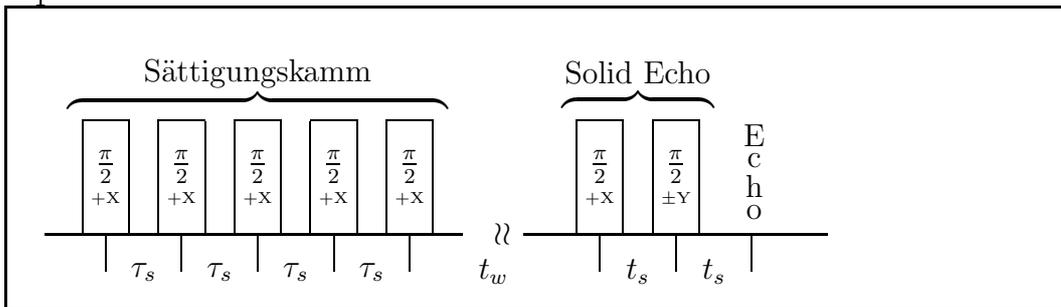


Abbildung D.2:  $T_1$ -Messung mit Sättigungskamm und nachfolgendem Solid-Echo.

**Die Messung der Zweizeit-Stimulierten-Echoexperimente**

**2t-Stimuliertes-Echo (4 Pulse)**

[Schmidt u. a., 1988]

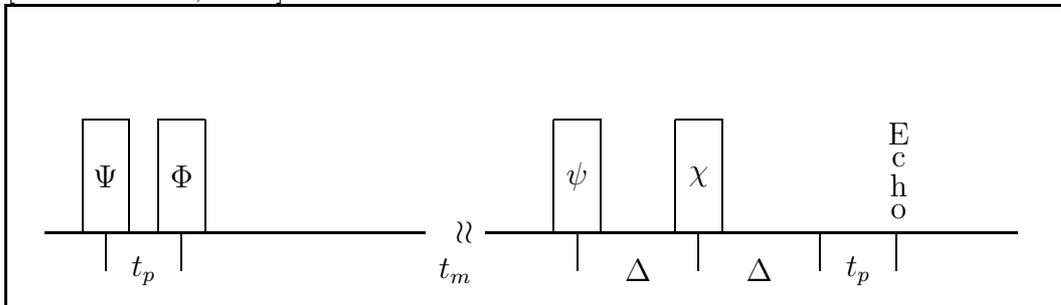


Abbildung D.3: Vierpulsfolge zur Messung eines 2t-Stimulierten-Echos.

**Die Messung von Austauschpektren**

Für die Fouriertransformationen von 2D Austauschpektren ist nicht nur die Totzeit des dritten Pulses relevant, sondern auch diejenige des ersten. Auch hier wird das Totzeitproblem durch Verwendung eines Echos gelöst und man verwendet daher zur Detektion eines Austauschspektrums eine Fünfpulsfolge. Im Idealfall sollte  $t_s = t'_s$  gelten. Im Experiment wurde  $t'_s$  so eingestellt, dass die Amplitude des Alignment-Signals für  $t_1 = 0$  möglichst verschwindet.

**2t-Stimuliertes-Echo (5 Pulse) für 2D Spektren**

Siehe [Schaefer u. a., 1995] für die Phasenzyklen.

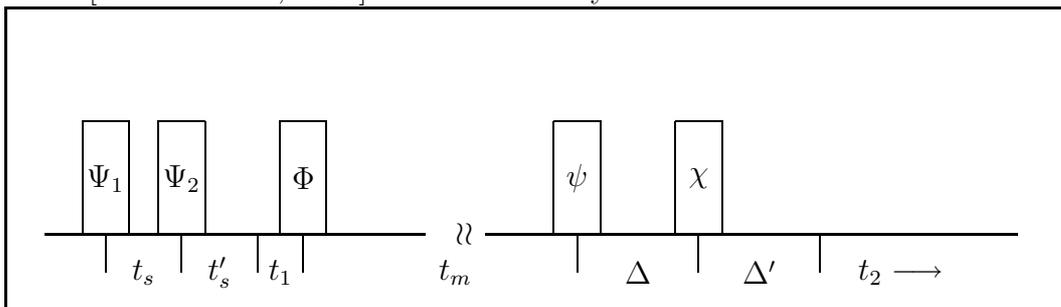


Abbildung D.4: Fünfpulsfolge zur Messung eines Austauschspektrums.

**Realisierung der Vierzeit-Stimulierten-Echoexperimente**

Für die  $L_4$ -Experimente wurden die in Tabelle (D.11) angegebenen 64 Phasenzyklen mit identischen Detektorphasen verwendet. Für den  $\chi$ -Puls der Länge  $t_p = \frac{\pi}{2}$  wurde die Phase  $+Y$  eingestellt. Weiterhin wurde das CYCLOPS-Verfahren eingesetzt, so dass insgesamt 256 Phasenzyklen bei diesem Experiment durchgeführt wurden.

**4t-Stimuliertes-Echo (7 Pulse) für  $H_3, F_4, G_4$**

[Schmidt-Rohr und Spiess, 1994]; [Schmidt-Rohr und Spiess, 1991]

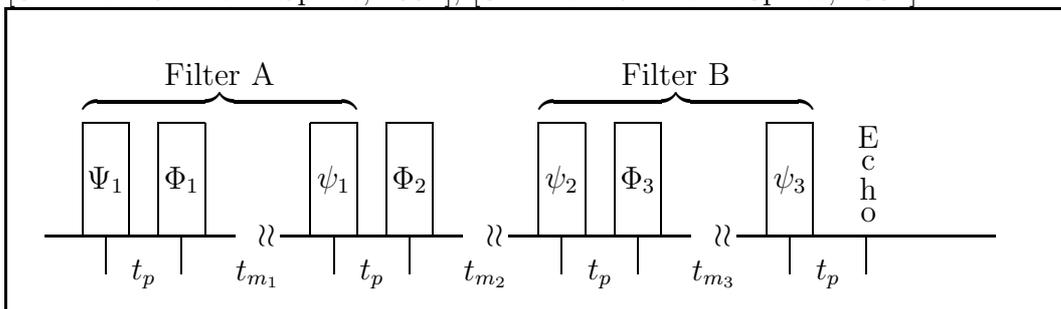


Abbildung D.5: Siebenpulsfolge zur Messung einer  $X_4$ -Vierzeitkorrelation.

**4t-Stimuliertes-Echo (8 Pulse) für  $L_4$**

Gerald Hinze (private Mitteilung)

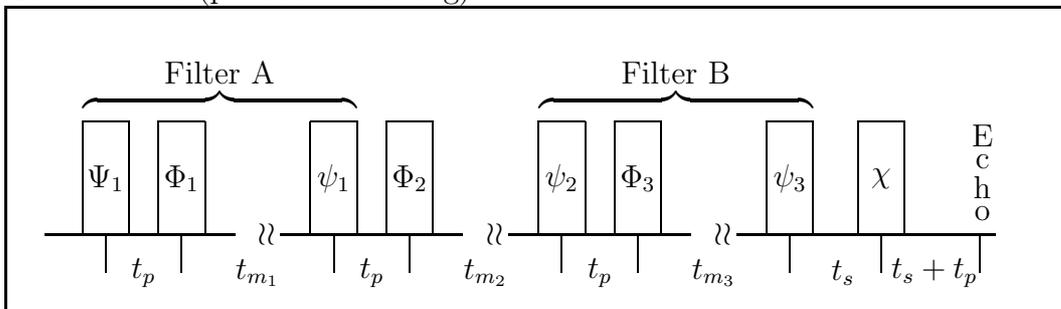


Abbildung D.6: Achtpulsfolge zur Messung der  $L_4$ -Vierzeitkorrelation.

### D.3 Phasenzyklen

	$\frac{+X}{2}$	$\frac{+Y}{2}$	$Q(t_{p1})$	$\frac{+X}{2}$	$\frac{+Y}{2}$	$Q(t_m)$	$\frac{+X}{2}$	$\frac{+X}{2}$	$Q(t_{p2})$	$\frac{+Y}{2}$	$\frac{+Y}{2}$	$Q(t_{p1} + t_{p2})$	
$\hat{T}_{22a}$				$i_2$	$-i_2$	$i_2$	$-i_2$						
$\hat{T}_{22s}$			$i_2$										
$\hat{T}_{21a}$			$-2$					$+2$	$-2$	$+12$	$+12$	$-12$	$-12$
								$+21$	$-21$	$-21$	$+21$	$-211$	$+211$
												$-222$	$-121$
												$-121$	$+222$
												$+112$	$+112$
$\hat{T}_{21s}$													
$\hat{T}_{20}$													
$\hat{T}_{11a}$	$-0$		$-1$										
$\hat{T}_{11s}$	$-i_0$		$-i_1$					$i_1$	$i_1$	$i_{11}$	$i_{11}$	$i_{11}$	$i_{11}$
								$-i_{22}$	$i_{22}$	$-i_{22}$	$i_{22}$	$-i_{212}$	$-i_{212}$
												$-i_{221}$	$i_{221}$
												$i_{122}$	$i_{122}$
												$i_{111}$	$i_{111}$
$\hat{T}_{10}$				$-1$	$-1$	$-1$	$-1$						

Tabelle D.4: Die zeitliche Entwicklung der Vorzeichen der Tensoren des Kernspinzustandes ist von links nach rechts für zwei Pulssequenzen des Zeeman-Experimentes gezeigt. Die Kohärenzpfade sind durch Indizes gekennzeichnet.

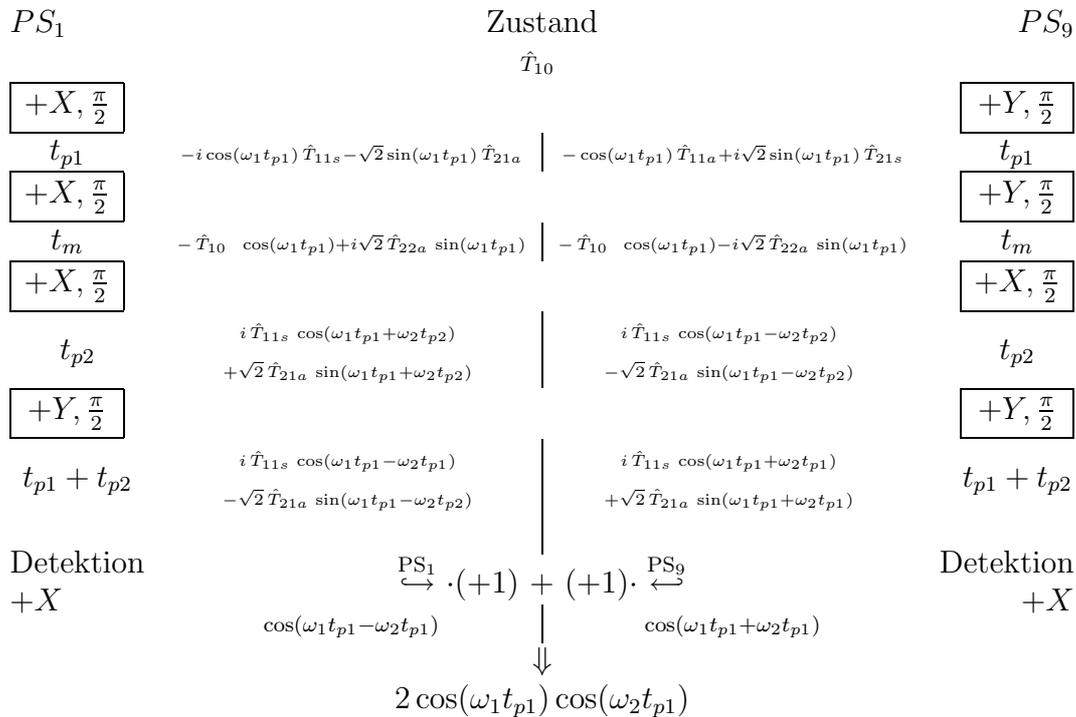


Tabelle D.5: Die zeitliche Entwicklung des Deuteronen-Spinzustandes unter Einwirkung der Quadrupolwechselwirkung und zweier Pulssequenzen des Zeeman-Experimentes  $F_2^{cc}$  ist ab dem Gleichgewichtszustand  $\hat{T}_{10}$  dargestellt.

$PS_1$	Alignment ( $F_2^{ss}$ )	$PS_2$
$Zustand$	$\hat{T}_{10}$	
$+X, \frac{\pi}{2}$	$-i \cos(\omega_1 t_{p1}) \hat{T}_{11s} - \sqrt{2} \sin(\omega_1 t_{p1}) \hat{T}_{21a}$	$+X, \frac{\pi}{2}$
$t_{p1}$		$t_{p1}$
$+Y, \frac{\pi}{4}$		$+Y, \frac{\pi}{4}$
$t_m$	$-i \cos(\omega_1 t_{p1}) \cos(\omega t_m) \hat{T}_{11s} - \sqrt{\frac{3}{2}} \sin(\omega_1 t_{p1}) \hat{T}_{20}$ $-\sqrt{2} \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega t_m) \hat{T}_{21a} + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin(\omega_1 t_{p1}) \hat{T}_{22s}$	$t_m$
$+Y, \frac{\pi}{4}$		$-Y, \frac{\pi}{4}$
$t_{p2}$	$\begin{array}{c c} -i \hat{T}_{11s} (\sin(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega_2 t_{p2})) & -i \hat{T}_{11s} (-\sin(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega_2 t_{p2})) \\ + \cos(\omega_1 t_{p1}) \cos(\omega_2 t_{p2}) \cos(\omega t_m) & + \cos(\omega_1 t_{p1}) \cos(\omega_2 t_{p2}) \cos(\omega t_m) \\ + \sqrt{2} \hat{T}_{21a} (\cos(\omega_2 t_{p2}) \sin(\omega_1 t_{p1})) & -\sqrt{2} \hat{T}_{21a} (\cos(\omega_2 t_{p2}) \sin(\omega_1 t_{p1})) \\ - \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega_2 t_{p2}) \cos(\omega t_m) & + \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega_2 t_{p2}) \cos(\omega t_m) \\ - \sqrt{\frac{3}{2}} \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega t_m) \hat{T}_{20} & + \sqrt{\frac{3}{2}} \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega t_m) \hat{T}_{20} \\ + \frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega t_m) \hat{T}_{22s} & - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega t_m) \hat{T}_{22s} \end{array}$	$t_{p2}$
$+Y, \frac{\pi}{2}$		$+Y, \frac{\pi}{2}$
$t_{p1} + t_{p2}$	$\begin{array}{c c} +i \hat{T}_{11s} (\sin(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega_2 t_{p1})) & -i \hat{T}_{11s} (\sin(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega_2 t_{p1})) \\ - \cos(\omega_1 t_{p1}) \cos(\omega_2 t_{p1}) \cos(\omega t_m) & + \cos(\omega_1 t_{p1}) \cos(\omega_2 t_{p1}) \cos(\omega t_m) \\ - \sqrt{2} \hat{T}_{21a} (\cos(\omega_2 t_{p1}) \sin(\omega_1 t_{p1})) & -\sqrt{2} \hat{T}_{21a} (-\cos(\omega_2 t_{p1}) \sin(\omega_1 t_{p1})) \\ + \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega_2 t_{p1}) \cos(\omega t_m) & + \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega_2 t_{p1}) \cos(\omega t_m) \\ + \sqrt{\frac{3}{2}} \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega t_m) \hat{T}_{20} & -\sqrt{\frac{3}{2}} \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega t_m) \hat{T}_{20} \\ - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega t_m) \hat{T}_{22s} & + \frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega t_m) \hat{T}_{22s} \end{array}$	$t_{p1} + t_{p2}$
$Detektion$	$\xrightarrow{PS_1} \cdot (+1) + (-1) \cdot \xleftarrow{PS_2}$	$Detektion$
$+X$	$\begin{array}{c} \sin(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega_2 t_{p1}) \\ - \cos(\omega_1 t_{p1}) \cos(\omega_2 t_{p1}) \cos(\omega t_m) \end{array} \quad \downarrow \quad \begin{array}{c} \sin(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega_2 t_{p1}) \\ + \cos(\omega_1 t_{p1}) \cos(\omega_2 t_{p1}) \cos(\omega t_m) \end{array}$	$-X$
	$2 \sin(\omega_1 t_{p1}) \sin(\omega_2 t_{p1})$	

Tabelle D.6: Die zeitliche Entwicklung des Deuteronen-Spinzustandes unter Einwirkung der Quadrupolwechselwirkung und zweier Pulssequenzen des Alignment-Experimentes  $F_2^{ss}$  ist ab dem Gleichgewichtszustand  $\hat{T}_{10}$  dargestellt.

Alignment  $F_2^{ss}$ 

Puls:	$PS_1$	$PS_2$	$PS_3$	$PS_4$	$PS_5$	$PS_6$	$PS_7$	$PS_8$	$PS_9$	$PS_{10}$	$PS_{11}$	$PS_{12}$	$PS_{13}$	$PS_{14}$	$PS_{15}$	$PS_{16}$
$\Psi \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	+Y	+Y	+Y	+Y	+X	+X	+X	+X	+Y	+Y	+Y	+Y
$\Phi \frac{\pi}{4}$ :	+Y	+Y	+Y	+Y	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	-X	-X	-X	-X
$\psi \frac{\pi}{4}$ :	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y								
$\chi \frac{\pi}{2}$ :	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y
Det.:	+X	-X	+X	-X	-X	+X	-X	+X	-X	+X	-X	+X	+X	-X	+X	-X

Puls:	$PS_{17}$	$PS_{18}$	$PS_{19}$	$PS_{20}$	$PS_{21}$	$PS_{22}$	$PS_{23}$	$PS_{24}$	$PS_{25}$	$PS_{26}$	$PS_{27}$	$PS_{28}$	$PS_{29}$	$PS_{30}$	$PS_{31}$	$PS_{32}$
$\Psi \frac{\pi}{2}$ :	+Y	+Y	+Y	+Y	-X	-X	-X	-X	+Y	+Y	+Y	+X	+Y	+Y	+Y	-X
$\Phi \frac{\pi}{4}$ :	-X	-X	-X	-X	+Y	+Y	+Y	+Y	+X	+X	+X	-Y	-X	-X	-X	-Y
$\psi \frac{\pi}{4}$ :	-X	+X	-X	-Y	+Y	-Y	+Y	+X								
$\chi \frac{\pi}{2}$ :	-X	-X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	+X	-Y	+Y	+Y	-Y	+X
Det.:	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y

 Zeeman  $F_2^{cc}$ 

Puls:	$PS_1$	$PS_2$	$PS_3$	$PS_4$	$PS_5$	$PS_6$	$PS_7$	$PS_8$	$PS_9$	$PS_{10}$	$PS_{11}$	$PS_{12}$	$PS_{13}$	$PS_{14}$	$PS_{15}$	$PS_{16}$
$\Psi \frac{\pi}{2}$ :	+X	-X	+X	-X	+X	-X	+X	-X	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y
$\Phi \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y
$\psi \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	+X	+X	+X									
$\chi \frac{\pi}{2}$ :	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
Det.:	-X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	-X

Puls:	$PS_{17}$	$PS_{18}$	$PS_{19}$	$PS_{20}$	$PS_{21}$	$PS_{22}$	$PS_{23}$	$PS_{24}$	$PS_{25}$	$PS_{26}$	$PS_{27}$	$PS_{28}$	$PS_{29}$	$PS_{30}$	$PS_{31}$	$PS_{32}$
$\Psi \frac{\pi}{2}$ :	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-X	+X	-X	+X	-X	+X	-X	+X
$\Phi \frac{\pi}{2}$ :	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-X	-X	+X	+X	-X	-X	+X	+X
$\psi \frac{\pi}{2}$ :	+Y															
$\chi \frac{\pi}{2}$ :	-X	-X	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X	+X	+X
Det.:	-Y	+Y	+Y	-Y												

Tabelle D.7: Phasenzyklen für die 4Puls Alignment- und Zeeman-Experimente. Es wurden weitere 16 Sequenzen ( $PS_{17} - PS_{32}$ ) verwendet, welche aus den hier angegebenen Sequenzen durch Drehung der Pulsphasen um  $\frac{\pi}{2}$  und Vertauschung von X und Y in der Detektion hervorgehen.

$F_4^{cccc}$ Experiment																
Puls:	$PS_1$	$PS_2$	$PS_3$	$PS_4$	$PS_5$	$PS_6$	$PS_7$	$PS_8$	$PS_9$	$PS_{10}$	$PS_{11}$	$PS_{12}$	$PS_{13}$	$PS_{14}$	$PS_{15}$	$PS_{16}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	+X	+X	+X	+X							
$\Phi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	+X	+X	+X	+X							
$\psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y	-X	-Y												
$\Phi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y														
$\psi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X															
Det.:	-X	-X	+X	+X												
Puls:	$PS_{17}$	$PS_{18}$	$PS_{19}$	$PS_{20}$	$PS_{21}$	$PS_{22}$	$PS_{23}$	$PS_{24}$	$PS_{25}$	$PS_{26}$	$PS_{27}$	$PS_{28}$	$PS_{29}$	$PS_{30}$	$PS_{31}$	$PS_{32}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	-X	-X	-X	-X	+Y	-X	-X	-X	-X							
$\Phi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	+X	+X	+X	+X							
$\psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y	-X	-Y												
$\Phi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y														
$\psi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X															
Det.:	+X	+X	-X	-X												
Puls:	$PS_{33}$	$PS_{34}$	$PS_{35}$	$PS_{36}$	$PS_{37}$	$PS_{38}$	$PS_{39}$	$PS_{40}$	$PS_{41}$	$PS_{42}$	$PS_{43}$	$PS_{44}$	$PS_{45}$	$PS_{46}$	$PS_{47}$	$PS_{48}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	+X	+X	+X	+X							
$\Phi_1 \frac{\pi}{2}$ :	-X	-X	-X	-X	+Y	-X	-X	-X	-X							
$\psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y	-X	-Y												
$\Phi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y														
$\psi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X															
Det.:	+X	+X	-X	-X												
Puls:	$PS_{49}$	$PS_{50}$	$PS_{51}$	$PS_{52}$	$PS_{53}$	$PS_{54}$	$PS_{55}$	$PS_{56}$	$PS_{57}$	$PS_{58}$	$PS_{59}$	$PS_{60}$	$PS_{61}$	$PS_{62}$	$PS_{63}$	$PS_{64}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	-X	-X	-X	-X	+Y	-X	-X	-X	-X							
$\Phi_1 \frac{\pi}{2}$ :	-X	-X	-X	-X	+Y	-X	-X	-X	-X							
$\psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	+X	+X	+X	-Y	-Y	-Y	-Y
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y	-X	-Y												
$\Phi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y														
$\psi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X															
Det.:	-X	-X	+X	+X												

Tabelle D.8: Der Phasenzklus für das 7Puls  $F_4^{cccc}$ -Experiment (ein achtfacher Zyklus ist in [Leisen, 1994] angegeben). Es wurden weitere 64 Sequenzen ( $PS_{65} - PS_{128}$ ) verwendet, welche aus den hier angegebenen Sequenzen durch Drehung der Pulsphasen um  $\frac{\pi}{2}$  und Vertauschung von X und Y in der Detektion hervorgehen.

$F_4^{ccss}$ Experiment	
Puls:	$PS_1$ $PS_2$ $PS_3$ $PS_4$ $PS_5$ $PS_6$ $PS_7$ $PS_8$ $PS_9$ $PS_{10}$ $PS_{11}$ $PS_{12}$ $PS_{13}$ $PS_{14}$ $PS_{15}$ $PS_{16}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X
$\Phi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X
$\psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X -Y -Y -Y -Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X -Y -Y -Y -Y
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X +Y
$\Phi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y +X
$\psi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y
Det.:	+X +X -X -X +X +X -X -X +X +X -X -X +X +X -X -X

Puls:	$PS_{17}$ $PS_{18}$ $PS_{19}$ $PS_{20}$ $PS_{21}$ $PS_{22}$ $PS_{23}$ $PS_{24}$ $PS_{25}$ $PS_{26}$ $PS_{27}$ $PS_{28}$ $PS_{29}$ $PS_{30}$ $PS_{31}$ $PS_{32}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	-X -X -X -X +Y +Y +Y +Y +Y +Y +Y +Y -X -X -X -X
$\Phi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X
$\psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X -Y -Y -Y -Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X -Y -Y -Y -Y
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X +Y
$\Phi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y +X
$\psi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y
Det.:	-X -X +X +X -X -X +X +X -X -X +X +X -X -X +X +X

Puls:	$PS_{33}$ $PS_{34}$ $PS_{35}$ $PS_{36}$ $PS_{37}$ $PS_{38}$ $PS_{39}$ $PS_{40}$ $PS_{41}$ $PS_{42}$ $PS_{43}$ $PS_{44}$ $PS_{45}$ $PS_{46}$ $PS_{47}$ $PS_{48}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X
$\Phi_1 \frac{\pi}{2}$ :	-X -X -X -X +Y +Y +Y +Y +Y +Y +Y +Y -X -X -X -X
$\psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X -Y -Y -Y -Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X -Y -Y -Y -Y
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X +Y
$\Phi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y +X
$\psi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y
Det.:	-X -X +X +X -X -X +X +X -X -X +X +X -X -X +X +X

Puls:	$PS_{49}$ $PS_{50}$ $PS_{51}$ $PS_{52}$ $PS_{53}$ $PS_{54}$ $PS_{55}$ $PS_{56}$ $PS_{57}$ $PS_{58}$ $PS_{59}$ $PS_{60}$ $PS_{61}$ $PS_{62}$ $PS_{63}$ $PS_{64}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	-X -X -X -X +Y +Y +Y +Y +Y +Y +Y +Y -X -X -X -X
$\Phi_1 \frac{\pi}{2}$ :	-X -X -X -X +Y +Y +Y +Y +Y +Y +Y +Y -X -X -X -X
$\psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X -Y -Y -Y -Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X +X +X +X -Y -Y -Y -Y +X +X +X +X -Y -Y -Y -Y
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X +Y
$\Phi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y +X
$\psi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y +Y -Y -Y +Y
Det.:	+X +X -X -X +X +X -X -X +X +X -X -X +X +X -X -X

Tabelle D.9: Phasenzyklen für das 7Puls  $F_4^{ccss}$ -Experiment. Es wurden weitere 64 Sequenzen verwendet (siehe Tabelle (D.8)).

$F_4^{scc}$ Experiment																
Puls:	$PS_1$	$PS_2$	$PS_3$	$PS_4$	$PS_5$	$PS_6$	$PS_7$	$PS_8$	$PS_9$	$PS_{10}$	$PS_{11}$	$PS_{12}$	$PS_{13}$	$PS_{14}$	$PS_{15}$	$PS_{16}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	+X	+X	+X									
$\Phi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y							
$\psi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	+X	+X	+X									
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y	-X	-Y	+X	+Y	-X	-Y	+X	+Y	-X	-Y	+X	+Y	-X	-Y
$\Phi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y	+X	+Y	+X	+Y	+X	+Y								
$\psi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	+X	+X	+X									
Det.:	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X

Puls:	$PS_{17}$	$PS_{18}$	$PS_{19}$	$PS_{20}$	$PS_{21}$	$PS_{22}$	$PS_{23}$	$PS_{24}$	$PS_{25}$	$PS_{26}$	$PS_{27}$	$PS_{28}$	$PS_{29}$	$PS_{30}$	$PS_{31}$	$PS_{32}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+Y															
$\Phi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+X	-X														
$\psi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X															
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y	-X	-Y												
$\Phi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y														
$\psi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X															
Det.:	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X

Puls:	$PS_{33}$	$PS_{34}$	$PS_{35}$	$PS_{36}$	$PS_{37}$	$PS_{38}$	$PS_{39}$	$PS_{40}$	$PS_{41}$	$PS_{42}$	$PS_{43}$	$PS_{44}$	$PS_{45}$	$PS_{46}$	$PS_{47}$	$PS_{48}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	-Y															
$\Phi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+X	-X														
$\psi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+X	+X	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X	-X	-X
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+Y															
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y	-X	-Y												
$\Phi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y														
$\psi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X															
Det.:	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X

Puls:	$PS_{49}$	$PS_{50}$	$PS_{51}$	$PS_{52}$	$PS_{53}$	$PS_{54}$	$PS_{55}$	$PS_{56}$	$PS_{57}$	$PS_{58}$	$PS_{59}$	$PS_{60}$	$PS_{61}$	$PS_{62}$	$PS_{63}$	$PS_{64}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X															
$\Phi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	-Y														
$\psi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+X	+X	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X	-X	-X
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+Y															
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y	-X	-Y												
$\Phi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y														
$\psi_3 \frac{\pi}{2}$ :	+X															
Det.:	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X

Tabelle D.10: Phasenzyklen für das 7Puls  $F_4^{scc}$ -Experiment. Es wurden weitere 64 Sequenzen verwendet (siehe Tabelle (D.8)).

$F_4^{ssss}$ Experiment																
Puls:	$PS_1$	$PS_2$	$PS_3$	$PS_4$	$PS_5$	$PS_6$	$PS_7$	$PS_8$	$PS_9$	$PS_{10}$	$PS_{11}$	$PS_{12}$	$PS_{13}$	$PS_{14}$	$PS_{15}$	$PS_{16}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	+X	+X	+X									
$\Phi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y						
$\psi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+X	+X	+X	+X	+X	+X									
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y	+X	+Y	+X	+Y	+X	+Y								
$\Phi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	+X	+Y	+X	+Y	+X	+Y	+X								
$\psi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y
Det.:	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X

Puls:	$PS_{17}$	$PS_{18}$	$PS_{19}$	$PS_{20}$	$PS_{21}$	$PS_{22}$	$PS_{23}$	$PS_{24}$	$PS_{25}$	$PS_{26}$	$PS_{27}$	$PS_{28}$	$PS_{29}$	$PS_{30}$	$PS_{31}$	$PS_{32}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+Y															
$\Phi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+X	-X														
$\psi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X															
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y														
$\Phi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	+X														
$\psi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	-Y	-Y	+Y												
Det.:	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X

Puls:	$PS_{33}$	$PS_{34}$	$PS_{35}$	$PS_{36}$	$PS_{37}$	$PS_{38}$	$PS_{39}$	$PS_{40}$	$PS_{41}$	$PS_{42}$	$PS_{43}$	$PS_{44}$	$PS_{45}$	$PS_{46}$	$PS_{47}$	$PS_{48}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	-Y															
$\Phi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+X	-X														
$\psi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+X	+X	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X	-X	-X
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+Y															
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y														
$\Phi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	+X														
$\psi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	-Y	-Y	+Y												
Det.:	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X

Puls:	$PS_{49}$	$PS_{50}$	$PS_{51}$	$PS_{52}$	$PS_{53}$	$PS_{54}$	$PS_{55}$	$PS_{56}$	$PS_{57}$	$PS_{58}$	$PS_{59}$	$PS_{60}$	$PS_{61}$	$PS_{62}$	$PS_{63}$	$PS_{64}$
$\Psi_1 \frac{\pi}{2}$ :	+X															
$\Phi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	-Y														
$\psi_1 \frac{\pi}{4}$ :	+X	+X	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X	-X	-X
$\Phi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+Y															
$\psi_2 \frac{\pi}{2}$ :	+X	+Y														
$\Phi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	+X														
$\psi_3 \frac{\pi}{4}$ :	+Y	-Y	-Y	+Y												
Det.:	+X	+X	-X	-X	-X	-X	+X	+X	-X	-X	+X	+X	+X	+X	-X	-X

Tabelle D.11: Phasenzyklen für das 7Puls  $F_4^{ssss}$ -Experiment. Es wurden weitere 64 Sequenzen verwendet (siehe Tabelle (D.8)).

# Anhang E

## Tabellierte Anpassparameter

## 1D quadrupol Echo-Spektren von ortho- und meta-Carboran.

ortho-Carboran				meta-Carboran			
o1				m1			
T [K]	$\bar{\delta}$ [kHz]	$\bar{\eta}$	$\sigma_D$ [kHz]	T [K]	$\bar{\delta}$ [kHz]	$\bar{\eta}$	$\sigma_D$ [kHz]
150.44	134.95	0.039	1.38	276.71	26.34	0.024	1.02
160.61	135.05	0.043	1.14	274.88	26.89	0.008	1.09
170.55	136.59	0.045	1.14	272.88	27.28	0.008	1.19
172.40	135.77	0.037	1.29	270.77	27.70	0.011	1.00
176.39	136.27	0.055	1.83	268.57	28.25	0.010	1.16
176.90	135.84	0.048	1.52	266.89	28.59	0.009	1.15
178.28	135.80	0.049	1.29	262.33	29.62	0.009	1.17
180.24	136.96	0.058	2.07	257.68	30.62	0.013	1.34
182.86	134.53	0.052	1.84	252.98	31.55	0.006	1.38
222.41	41.86	0.006	25.37	248.24	32.52	0.010	1.72
232.31	38.32	0.016	7.00	243.35	33.47	0.006	1.98
232.48	37.86	0.035	6.95	238.43	34.45	0.005	2.42
242.04	35.40	0.020	3.14	233.77	35.45	0.005	3.55
242.31	35.78	0.017	2.83	229.09	36.88	0.002	5.89
244.24	35.16	0.014	2.73	224.46	39.82	0.002	11.37
244.34	35.11	0.021	2.61	173.78	134.28	0.027	2.39
246.16	34.57	0.025	2.47	ortho-Carboran			
246.29	34.62	0.029	2.30	o2			
248.22	34.06	0.010	2.28	244.35	35.92	0.016	3.50
250.29	33.18	0.019	2.33	246.31	35.73	0.033	2.99
252.31	32.93	0.030	2.02	248.36	35.22	0.027	2.49
256.33	31.76	0.040	1.66	250.40	34.69	0.031	2.53
260.30	30.57	0.023	2.02	252.44	34.09	0.032	2.40
264.36	29.88	0.016	1.75	256.48	32.98	0.033	1.94
268.25	28.32	0.017	1.97	260.46	31.93	0.040	1.72
272.26	26.96	0.020	1.69	264.49	30.56	0.034	1.67
258.79	31.89	0.049	1.94	268.42	29.53	0.035	1.30
268.57	29.40	0.049	1.53	272.40	28.19	0.045	1.01

Tabelle E.1: Die Temperaturabhängigkeit der Anpassparameter von  $^2\text{H}$ -Solid-Echo Pulverspektren von ortho-Carboran und meta-Carboran (zum Anpassverfahren siehe Abschnitt (2.1), Seite 13). Anpassungen mit  $\bar{\eta} \neq 0$  verändern  $\bar{\delta}$  nur geringfügig ( $\pm 200\text{Hz}$ ). Eine scheinbar starke Dipolwechselwirkung tritt bei Spektren in der Linienformänderung auf und sind ein Artefakt der Anpassung.

Parameter: meta-Carboran- $d_2$  :  $t_\pi = 4.8 \mu\text{s}$ ,  $\nu_L = 40.23905 \text{ MHz}$ , Kühlmessung.  
 ortho-Carboran- $d_2$ :  $t_\pi = 6.0 \mu\text{s}$ ,  $\nu_L = 40.19362 \text{ MHz}$ , Heizmessung.

Tabelle m1: SE-8Phasensequenz, Pulsabstand  $t_s = 28.8 \mu\text{s}$ ,  
 $t_{reeq} = 3 \text{ s}$  für  $T < 200\text{K}$ ,  $t_{reeq} = 1 \text{ s}$  sonst.

Tabelle o1: SE-8Phasensequenz,  $t_s = 18.5 \mu\text{s}$  oben,  $t_s = 58.5 \mu\text{s}$  unten.

Tabelle o2: SE-8Phasensequenz,  $t_s = 28.5 \mu\text{s}$  mit Wartezeit  $t_{reeq}$  nach Sättigung ( $\tau_s = 0.6 \text{ ms}$ ):  $t_{reeq} = 4 \text{ s}$  für  $T < 260 \text{ K}$ ,  $t_{reeq} = 1 \text{ s}$  sonst.

Anpassung der  $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxation von meta-Carboran.

T [K]	$T_1$ [s]	$\beta^{\text{kww}}$	T [K]	$T_1$ [s]	$\beta^{\text{kww}}$	T [K]	$T_2$ [ $\mu$ s]	$\beta^{\text{kww}}$
295.05 <sub>a</sub>	0.2353	0.99	233.72 <sub>a</sub>	0.006097	1.00	294.82	931	1.11
291.70 <sub>a</sub>	0.2157	0.99	229.01 <sub>a</sub>	0.007768	1.01	293.37	949	1.17
287.78 <sub>a</sub>	0.2017	1.00	224.43 <sub>a</sub>	0.01003	1.00	291.75	947	1.20
286.13 <sub>a</sub>	0.1948	0.97	219.71 <sub>a</sub>	0.01310	0.95	289.65	940	1.18
284.36 <sub>a</sub>	0.1865	0.97	215.02 <sub>a</sub>	0.01691	0.98	287.76	976	1.23
283.35 <sub>bh</sub>	0.1640	0.82	210.24 <sub>a</sub>	0.02399	0.95	285.98	924	1.13
282.16 <sub>a</sub>	0.1809	1.00	205.50 <sub>a</sub>	0.02821	0.98	284.41	943	1.19
280.11 <sub>a</sub>	0.1746	0.98	201.00 <sub>a</sub>	0.03897	0.75	282.31	934	1.15
281.02 <sub>bh</sub>	0.007252	0.98	186.91 <sub>a</sub>	0.1455	0.79	280.06	929	1.15
279.83 <sub>bh</sub>	0.006614	0.96	182.50 <sub>a</sub>	0.2328	0.93	278.37	940	1.16
278.57 <sub>bh</sub>	0.006110	0.95	177.92 <sub>a</sub>	0.3964	0.87	276.71	783	1.26
277.16 <sub>bh</sub>	0.005660	0.97	174.19 <sub>bh</sub>	0.5151	1.01	274.91	767	1.26
276.19 <sub>bh</sub>	0.005367	0.95	172.72 <sub>a</sub>	0.6887	0.94	272.88	748	1.27
275.48 <sub>bh</sub>	0.004953	0.97	172.60 <sub>bh</sub>	0.7677	0.87	270.80	730	1.32
275.43 <sub>bh</sub>	0.004730	0.98	172.55 <sub>bk</sub>	0.6550	0.95	266.89	659	1.13
274.86 <sub>bh</sub>	0.004439	0.99	172.43 <sub>bk</sub>	0.7168	0.93	262.33	636	1.13
273.87 <sub>bh</sub>	0.004178	0.97	172.09 <sub>bk</sub>	0.7140	0.94	257.68	563	1.12
272.73 <sub>bh</sub>	0.003967	0.97	171.70 <sub>bk</sub>	0.7519	1.00	252.71	521	1.09
271.64 <sub>bh</sub>	0.003765	0.97	170.81 <sub>bk</sub>	0.8021	0.96	248.19	437	1.06
270.48 <sub>bh</sub>	0.003593	0.99	170.16 <sub>bk</sub>	0.9612	0.87	243.30	350	1.00
269.19 <sub>bh</sub>	0.003416	0.99	170.91 <sub>bh</sub>	29.010	0.76	238.41	261	0.93
267.48 <sub>bh</sub>	0.003224	0.97	169.90 <sub>bh</sub>	34.638	0.83	233.74	194	0.87
266.91 <sub>a</sub>	0.003056	0.98	168.86 <sub>bh</sub>	38.234	0.86	229.01	123	0.68
262.33 <sub>a</sub>	0.002855	0.98	167.27 <sub>bh</sub>	47.714	0.84	224.46	73	0.65
257.65 <sub>a</sub>	0.002836	0.99	163.17 <sub>bk</sub>	95.966	0.85	219.78	42	0.60
252.83 <sub>a</sub>	0.003075	0.99	163.03 <sub>a</sub>	111.71	0.85	215.07	22	0.56
248.14 <sub>a</sub>	0.003456	0.98	159.08 <sub>bk</sub>	195.28	0.85	182.42	16	0.67
243.27 <sub>a</sub>	0.004111	1.00	154.01 <sub>bk</sub>	397.00	0.90	172.28	113	1.44
238.36 <sub>a</sub>	0.004989	0.98	145.22 <sub>bk</sub>	3798.5	0.78	163.15	276	= 1

 Tabelle E.2: KWW Anpassparameter von  $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxationsmessungen an meta-Carboran- $d_2$ .

 Parameter:  $\nu_L = 40.23905$  MHz.

 Tabelle  $T_1$ : SAT+SE-8Phasensequenz ( $\tau_s = 1ms$ ), Echopulsabstand  $t_s = 28.8\mu s$ ,

 Indizes an den Temperaturen: a:  $t_\pi = 4.8\mu s$ , Kühlungsmessung.

 bk:  $t_\pi = 5.3\mu s$ , Kühlungsmessung.

 bh:  $t_\pi = 5.3\mu s$ , Heizungsmessung.

 Tabelle  $T_2$ : SE-8Phasensequenz,  $t_\pi = 4.8\mu s$ , Kühlungsmessung.

Anpassung der  $T_1$ -Relaxation in ortho-Carboran - Kühlmessung.

T [K]	$T_{1\text{IR}}^{\text{exp}}$ [ms]	$T_{1\text{IR}}^{\text{kww}}$ [ms]	$\beta^{\text{kww}}$	T [K]	$T_{1\text{SA}}^{\text{exp}}$ [ms]	$T_{1\text{SA}}^{\text{kww}}$ [ms]	$\beta^{\text{kww}}$
307.97	190.57	189.63	1.01	309.10	186.69	186.88	0.99
306.25	185.54	184.13	1.02	308.04	187.71	187.99	1.00
304.28	179.16	177.89	1.02	304.28	174.65		
302.31	173.77	172.17	1.02	300.32	162.63		
301.30	169.72	168.77	1.01	298.40	156.43		
300.32	167.23	166.35	1.01	295.44	147.20		
299.33	163.94	162.90	1.02	290.42	132.29		
298.37	160.58	159.88	1.02	286.77	122.31		
297.41	156.60	156.20	1.01	283.79	115.87		
296.40	154.22	153.18	1.02	282.68	111.86		
295.42	150.37	150.07	1.01	281.66	110.24		
294.43	147.83	147.13	1.02	281.12	107.35		
293.45	144.30	143.25	1.03	280.60	106.67		
292.46	141.25	140.41	1.02	279.66	104.30		
291.40	139.29	138.87	1.01	278.72	102.18		
290.37	135.91	134.49	1.02	277.75	98.781		
286.60	124.53	123.97	1.01	276.81	97.205		
283.64	119.10	116.21	1.06	272.31	85.666		
282.61	118.78	115.41	1.06	267.51	3.6214	3.6363	0.95
281.62	113.99	111.26	1.06	262.65	3.2090	3.2093	1.00
281.07	113.18	110.56	1.05	260.50	3.1488	3.1477	1.01
280.58	110.70	108.27	1.05	258.52	3.1778	3.1778	1.00
279.61	108.27	106.23	1.05	257.51	3.2241	3.2241	1.00
278.67	105.42	103.04	1.06	252.14	3.7295	3.7301	1.00
277.70	103.73	101.15	1.06	240.93	5.1075	5.1065	1.00
276.76	100.39	98.077	1.06	231.25	9.7769	10.665	0.80
272.04	89.040	86.895	1.07	210.00	35.995	36.039	0.68
				182.45	461.93	473.49	0.89
				171.20	1437.6	1469.2	0.95

Tabelle E.3: Aufgetragen sind die Parameter von Anpassungen an  $T_1$ -Relaxationsmessungen bei Reduktion der Temperatur an ortho-Carboran- $d_2$ . Die hochgestellten Indizes zeigen an, ob eine exponentielle (exp) oder gestreckt exponentielle Funktionen (kww) verwendet wurde. Der tiefgestellte Index IR bedeutet eine Messung mit der Inversion Recovery Methode, der Index SA bezeichnet Messungen mit einer Sättigungspulsfolge mit nachfolgendem quadrupolarem Echo (siehe Abbildung (D.2)).

Parameter:  $\nu_L = 40.19177\text{MHz}$ ,  $t_\pi = 8.0\mu\text{s}$ .

Tabelle  $T_{1\text{IR}}$ :  $\Pi + \text{SE-8Phasensequenz}$ ,  $t_s = 20.0\mu\text{s}$ .

Tabelle  $T_{1\text{SA}}$ :  $\text{SAT} + \text{SE-8Phasensequenz}$ ,  $t_s = 28.0\mu\text{s}$ ,  $\tau_s = 1.0\text{ms}$ .

**Anpassung der  $T_1$ -Relaxation in ortho-Carboran - Heizmessung.**

T [K]	$T_1^{\text{exp}}$ [ms]	$T_1^{\text{kww}}$ [ms]	$\beta^{\text{kww}}$		T [K]	$T_1^{\text{exp}}$ [ms]	$T_1^{\text{kww}}$ [ms]	$\beta^{\text{kww}}$
150.58	69656	75479	0.86		232.44	8.1031	8.1291	0.97
160.73	6116.9	6248.6	0.90		242.24	5.2146	5.2230	0.98
170.6	1606.6	1644.0	0.93		242.41	4.9428	4.9383	1.02
172.6	1241.2	1269.1	0.93		244.31	4.6589	4.6495	1.03
174.6	1034.4	1069.4	0.90		246.29	4.3402	4.3309	1.04
176.52	812.00	832.52	0.91		248.31	4.0432	4.0375	1.03
178.48	589.25	639.63	0.92		250.36	3.8019	3.7970	1.03
180.49	480.56	528.82	0.90		252.38	3.6192	3.6154	1.03
T [K]	$T_{1,B}^{\text{exp}}$ [ms]	$T_{1,A}^{\text{kww}}$ [ms]	$\beta^{\text{kww}}$	$x_A$	256.42	3.4491	3.4498	0.99
182.59	83839	432.24	0.97	0.84	260.38	3.2523	3.2429	1.03
188.32	31989	238.41	0.83	0.74	264.41	3.3174	3.3124	1.01
192.64	16069	141.99	1.04	0.66	268.35	3.7044	3.6939	1.02
197.62	7542.2	95.366	0.94	0.51	272.33	4.4561	4.4819	0.96
202.61	3669.0	47.898	= 1	0.39	276.34	101.43	102.28	0.99
212.64	954.90	25.580	0.90	0.75				
222.39	289.89	13.280	1.03	0.93				
222.54	289.89	13.319	0.99	0.95				

Tabelle E.4: KWW Parameter von Anpassungen an  $T_1$ -Relaxationsmessungen an ortho-Carboran-d<sub>2</sub>. Zwischen den Messungen wurde die Temperatur erhöht. In einem Temperaturbereich wurde die Anpassung über einen gestreckt exponentiellen schnellen Anteil und einen exponentiellen langsamen Anteil durchgeführt. Es wurde die Sättigungspulsfolge mit Solid-Echo verwendet (siehe Abbildung D.2).

**Anpassung der  $T_2$ -Relaxation in ortho-Carboran.**

T [K]	$T_2$ [μs]	$\beta^{\text{kww}}$	T [K]	$T_2$ [μs]	$\beta^{\text{kww}}$	T [K]	$T_2$ [μs]	$\beta^{\text{kww}}$
300.32	954	1.51	250.38	455	1.46	182.50	66	1.07
291.35	928	1.61	248.34	416	1.39	180.49	77	1.06
290.39	968	1.52	246.29	391	1.45	178.48	76	0.96
286.70	956	1.56	244.31	358	1.44	176.47	104	1.20
272.38	741	1.51	242.34	318	1.34	174.58	118	1.29
268.40	697	1.54	242.29	307	1.29	172.60	127	1.33
264.46	639	1.41	232.44	146	1.04	170.60	145	1.50
260.43	596	1.45	222.46	47	0.83	160.81	168	1.09
256.44	543	1.50	192.66	21	0.75	150.44	198	0.97
252.43	491	1.45	182.50	68	1.10			

Tabelle E.5: KWW Parameter von  $T_2$ -Relaxationsmessungen an ortho-Carboran-d<sub>2</sub>. Es wurde die Solid-Echo-Pulsfolge verwendet (siehe Abbildung D.1).

**Anpassung der 2t-Stimulierten-Echozerfälle von ortho-Carboran.**

$t_p$ [ $\mu s$ ]	Alignment					Zeeman				
	T [K]	$A_1$	$A_2$	$\tau$ [ $\mu s$ ]	$\beta^{kww}$	T [K]	$A_1$	$A_2$	$\tau$ [ $\mu s$ ]	$\beta^{kww}$
25.0						164.8	99	890	1711	0.47
0.5	170.9	805	1845	998	0.57	170.9	1630	2060	931	0.60
1.0	170.9	1140	2528	859	0.58	170.9	1244	2344	882	0.61
5.0	171.3	510	1300	922	0.55	171.0	690	1964	907	0.58
10.0	170.9	455	1295	931	0.60	171.0	578	3035	1039	0.58
14.0	171.0	175	1062	896	0.61	171.0	279	1502	1018	0.58
20.0						171.0	260	1717	1011	0.58
40.0						171.0	123	1178	810	0.56
44.0	171.0	74	720	789	0.55	171.0	109	971	717	0.55
60.0						171.1	52	887	616	0.50
74.0						171.0	30	607	522	0.50
80.0						171.2	38	611	454	0.49
140.0	171.5	59	352	272	0.73	171.3	25	798	100	0.34
24.0						176.9	296	2166	525	0.65
20.0						182.4	423	1934	199	0.65

Tabelle E.6: Parameter von KWW Anpassungen von 2t SE-Messungen an ortho-Carboran.

Parameter:  $\nu_L = 40.194$  MHz,  $t_\pi = 8.0$   $\mu s$

Die Anpassungen der Alignment-Messungen bei  $T = 171$  K wurden mit  $T_{1Q} = 556$   $\mu s$  und  $\beta_{T_{1Q}} = 0.74$  durchgeführt. Diese Werte wurden aus freien Anpassungen der Messungen bei  $t_p = 0.5$   $\mu s$  und  $t_p = 1.0$   $\mu s$  erhalten. Die Anpassung der Zeeman-Messungen bei  $T = 171$  K mit variablen Parametern ergeben im Mittel  $T_1 = 1.55 \pm 0.04$  s und  $\beta_{T_1} = 0.93 \pm 0.02$ . Das Mittel von  $T_1$ -Messungen jeweils zwischen den SE-Messungen beträgt  $T_1 = 1.57 \pm 0.03$  s und  $\beta_{T_1} = 0.93 \pm 0.02$ .

## Anpassung der 4t-Stimulierten-Echozerfälle von ortho-Carboran.

	$T[K]$	$t_p[\mu s]$	$t_{m_1}[ms]$	$t_{m_2}[\mu s]$	$t_{m_3}[ms]$	$\tau[ms]$	$\beta^{kww}$	$M_0$	$M_1$
ortho-Carboran-d <sub>2</sub> (OC)									
$F_2^{cc}$	$171.6 \pm 0.05$	25	var	-	-	0.830	0.540	157	1307
$F_2^{ss}$	$171.6 \pm 0.05$	25	var	-	-	0.919	0.587	230	1145
$F_2^+$		25	var	-	-	0.870	0.556		
$G_4$	$171.6 \pm 0.1$	25	0.65	25	var	1.329	0.600	68	331
$F_4$	$171.6 \pm 0.2$	25	0.65	var	0.65	1.547	0.495	155	114
$F_2^{cc}$	$170.6 \pm 0.3$	25	var	-	-	0.690	0.541	89	768
$F_2^{ss}$		25	var	-	-	0.731	0.599	151	660
$F_2^+$		25	var	-	-	0.717	0.550		
$G_4$		25	0.07	25	var	0.803	0.561	88	663
$G_4$		25	0.20	25	var	0.997	0.638	91	510
$G_4$		25	0.50	25	var	1.014	0.594	75	380
$G_4$		25	1.00	25	var	1.278	0.614	69	282
$G_4$		25	2.00	25	var	1.450	0.565	61	197
$G_4$		25	4.00	25	var	1.963	0.382	36	149
$G_4$		25	8.00	25	var	4.896	0.209	15	146
$F_4$		25	0.07	var	0.07	0.762	0.568	482	173
$F_4$		25	0.50	var	0.50	1.664	0.586	180	112
$F_4$		25	2.00	var	2.00	1.201	= 0.6	66	58
$L_4$		0.1	0.07	var	0.07	0.672	0.473	656	348
$L_4$		0.1	0.50	var	0.50	1.376	0.576	324	198
$L_4$	0.1	2.00	var	2.00	1.174	0.487	191	143	
Dimethylsulfon-d <sub>6</sub> (DMS)									
$F_2^{cc}$	$314.3 \pm 0.05$	25	var	-	-	0.790	0.889	1617	1395
$F_2^{ss}$	$314.3 \pm 0.05$	25	var	-	-	0.871	0.934	657	887
$F_2^+$		25	var	-	-	0.809	0.906		
$G_4$	$315.0 \pm 0.1$	25	0.60	25	var	0.933	= 1.0	648	452

Tabelle E.7: Parameter von Zwei- und Vierzeit-Korrelationsmessungen und deren gestreckt exponentiellen Anpassungen ( $M_0 + M_1 \exp(-(t/\tau)^\beta)$ ) an ortho-Carboran-d<sub>2</sub> und Dimethylsulfon-d<sub>6</sub>.

Parameter: Die im Experiment veränderliche Zeit ist durch 'var' gekennzeichnet.

OC: A(über dem Trennungsstrich):  $t_\pi = 5.4\mu s$ ,  $t_{reeq} = 8s$ ,  $\nu_L = 40.194MHz$ ;

$T_1(171.6K) = 1.445s$ ,  $\beta = 0.93$ ;  $T_{1Q}(171.6K) = 0.543s$ ,  $\beta = 1.0$ ;

$T_2(170.6K) \sim 140\mu s$ ,  $\beta \sim 1.5$ .

B(unter dem Trennungsstrich):  $t_\pi = 5.6\mu s$ ,  $t_{reeq} = 8s$ ,  $\nu_L = 40.239MHz$ ;

$T_1(170.6K) = 1.361s$ ,  $\beta = 0.95$ ;  $T_{1Q}(170.6K) = 0.385s$ ,  $\beta = 0.54$ ;

$T_1(L_4) = 1.380s$ ,  $\beta = 0.95$ ;  $t_s(L_4) = 15\mu s$ .

DMS:  $t_\pi = 5.0\mu s$ ,  $t_{reeq} = 0.2s$ ,  $\nu_L = 40.239MHz$ ;

$T_1(315.0K) = 21.4ms$ ,  $\beta = 1.00$ ;  $T_{1Q}(314.3K) = 32.9ms$ ,  $\beta = 0.85$ ;

$T_2(314.4K) = 703\mu s$ ,  $\beta = 1.55$ .

# Danke !

Den Vielen, die diese Arbeit erst ermöglicht haben, möchte ich sehr danken.

Alois Loidl hat den Anfang zu verantworten.

Im Einfluss der Welt von Hans Sillescu erhielt das Projekt D5 ganz neue stimulierende Impulse. Am Ende ist es doch beim Pulver geblieben.

Dem Pulver von Herbert Zimmermann, dass herzustellen nur sehr wenige in der Lage sind.

Andreas Titze, der den doppelten LötKolben und die Wicklung der Spule beherrscht und als aufmerksamer Partner im Labor auch nicht ausgesprochene Fragen beantwortet hat.

Gregor Diezemann wies mir den theoretischen Weg und hat geholfen, wann immer ich ihm die Gelegenheit dazu gab.

Gerald Hinze, der seine Erfahrung allen zur Verfügung stellte, dessen Läufer, ich aber leider doch nicht mehr rechtzeitig ins Ziel bringen konnte.

Roland Böhmer hat mich vom Druck befreit und mir die wissenschaftliche Orientierung gegeben.

Meine lieben Eltern, für die diese Welt so fremd erscheinen mag.